

P.- 24.891

Nº 61.978  
U.S. Serial Nº 177.756  
Case 8.653 -F.

17 OCT. 1963



289534

289534

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 1 de Julio de 1963, con el número 289.534

en

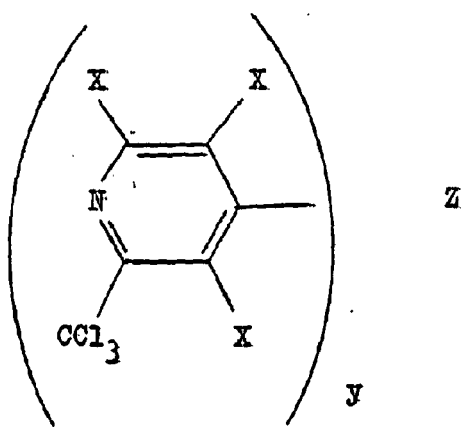
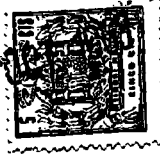
E S P A Ñ A

por VEINTE años

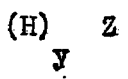
a nombre de THE DOW CHEMICAL COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Midland, Michigan, Estados Unidos de América, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE HERBICIDAS"

Este invento se refiere a compuestos nitrogenados de policlora-2-(triclorometil) piridinas que comprenden derivados nitrogenados básicos de policlora-2-(triclorometil) piridinas y sus sales por adición de ácido. En estos  
5 derivados, el grupo que contiene nitrógeno deriva de amoníaco, aminas y otros compuestos nitrogenados básicos. Así, pues, los derivados nitrogenados del presente invento son (A) compuestos que tienen la fórmula



y (B) las sales por adición de ácido de dichos compues-  
 tos. En esta fórmula y en las posteriores, cada X es hi-  
 drógeno o cloro y por lo menos 2 de los grupos X son clo-  
 10 ro, Z es un residuo de una base nitrogenada e y es un nú-  
 mero entero. Con la denominación de "base nitrogenada" se  
 alude a un compuesto nitrogenado básico que tiene por lo  
 menos un grupo con hidrógeno reemplazable  $\text{HN}^+$ , y que tie-  
 15 ne una constante de disociación básica,  $K_b$ , de  $10^{-7}$  o ma-  
 yor. Cada una de las valencias libres del grupo  $\text{HN}^+$  está  
 unida a hidrógeno, carbono o nitrógeno. Así, pues, están  
 excluidos los radicales nitrogenados oxidados, por ejem-  
 plo, nitroso o nitro. Dicha base nitrogenada, que puede  
 20 denominarse también "compuesto amina", puede representar-  
 se por la fórmula



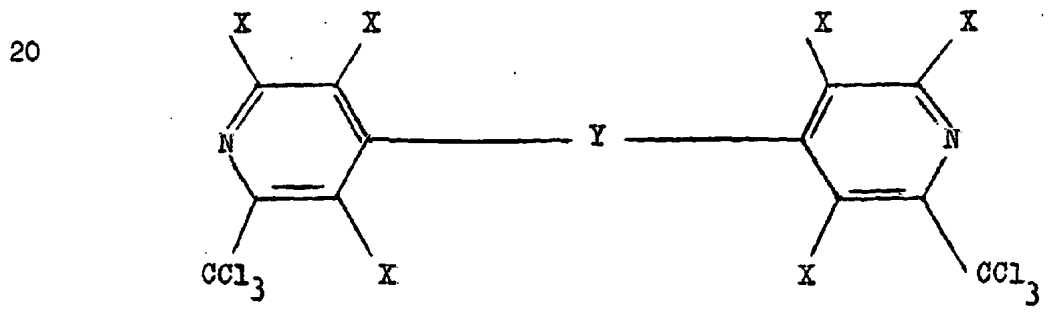
La y de las fórmulas tiene un valor entero que va desde  
 25 1 hasta el número de nitrógenos básicos que tienen por lo  
 menos un hidrógeno reemplazable en dicha base nitroge-  
 na. El residuo de la base nitrogenada que se identifica  
 por Z en la fórmula deriva de quitar un átomo de hidróge-  
 no de uno o más de los nitrógenos básicos en dicha base  
 30 nitrogenada.

289534

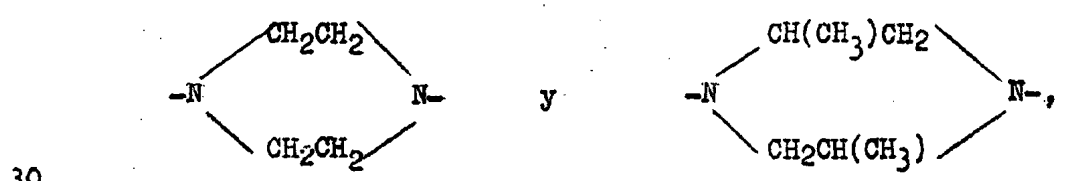


Las valencias libres del grupo  $\text{HN}'$  pueden estar satisfechas con radicales tal como, por ejemplo, hidrógeno, alcoholo, alqueno, alquino, hidroxialcoholo, alcoholo, cicloalcoholo, amino, dialcoholamino, guanilo, aminoalcoholo, poli(aminoalqueno) aminoalcoholo, piridilo, pirimidinilo, triazilo, con tal que por lo menos una de las valencias libres esté unida a hidrógeno o carbono; o bien, las valencias libres pueden estar unidas con un grupo divalente que forma, con el nitrógeno, un anillo heterocíclico, tal como etilenimina, trimetilenoimina, pirrolidina, alcoholpirrolidina, piperidina, alcoholpiperidina, piperazina, alcoholpiperazina y morfolina.

Los compuestos preferidos del presente invento abarcan aquellos que tienen dos núcleos policloro-2-(triclórometil)-piridina, unidos, bien sea directamente por intermedio del nitrógeno o por intermedio de un grupo divalente que une entre sí los nitrógenos. Estos compuestos pueden ilustrarse mejor mediante una fórmula modificada.



25 donde Y puede ser  $-\text{NHNH}-$ ,  $-(\text{NHC}_m\text{H}_{2m})_x\text{NH}-$ ,  $-\text{NHC}_n\text{H}_{2n}\text{NH}-$ ,



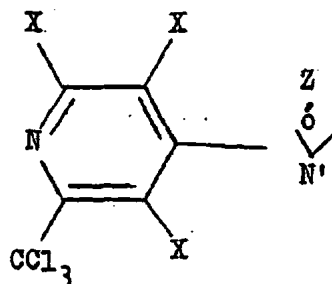
289534



donde m, n y x son números enteros, o alquilenodiaminas que pueden tener sustituyentes aminoalcoholo o hidroxialcoholo. Los compuestos del presente invento abarcan también aquellos en los que sólomente un núcleo policloro-2- (triclorometil) piridina está unido a un nitrógeno en una poliamina o en una diamina, H<sub>2</sub>Y.

Los productos del presente invento son sólidos cristalinos blancos o de color claro, solubles en alcohol isopropílico, dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo y también en ácidos minerales acuosos y alcohólicos. Estos productos son útiles como agentes modificadores del crecimiento vegetal y/o herbicidas, y son adecuados para empleo en la modificación y el control del desarrollo de las plantas y partes vegetales, incluyendo el control de plantas de semillero pre-emergentes, así como plantas emergentes. Estos compuestos son también útiles como insecticidas y venenos para los peces.

Son realizaciones preferidas del presente invento los compuestos (a) que tienen la fórmula

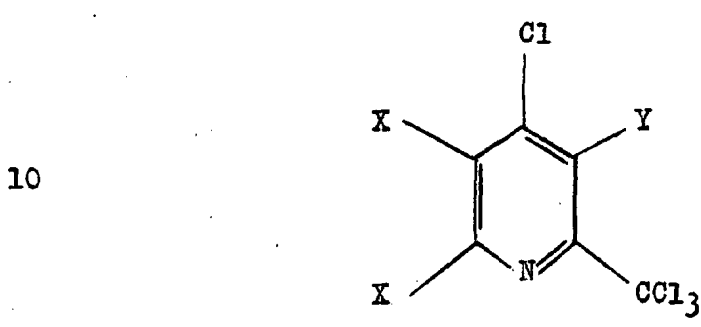


y (b) las sales por adición de ácido de dichos compuestos. Como los compuestos del presente invento son derivados 4-amino o derivados 4-amino sustituidos de policloro-2 (triclorometil)piridinas, la expresión "compuestos de 4-amino



no-policloro-2-(triclorometil)piridina" se emplea más adelante para abarcar los aminoproductos sustituidos, así como los aminoproductos no sustituidos.

Los compuestos del presente invento se preparan haciendo reaccionar un compuesto de 4-amino-policloro-2-(triclorometil)piridina que tiene la fórmula



con una base nitrogenada de la fórmula



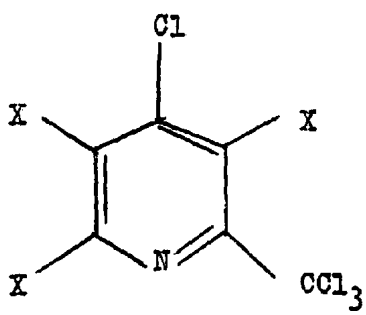
y, si se desea, haciendo reaccionar el producto resultante con un ácido para obtener una sal de adición, donde, en las fórmulas anteriores, y es un número entero, cada uno de los X es hidrógeno o cloro y dos por lo menos de los X son cloro, y Z es el residuo de una base nitrogenada que tiene una constante de disociación básica mayor que  $10^{-7}$  y tiene por lo menos un grupo HN' donde cada una de las valencias libres está unida a carbono, hidrógeno o nitrógeno.

20

25

Los compuestos preferidos de 4-amino-policloro-2-(triclorometil)-piridina del presente invento se preparan por reacción de una policloro-2-(triclorometil)piridina, a saber, una tri- o tetra-cloro-2-(triclorometil)piridina que tenga la fórmula

30



5

10

15

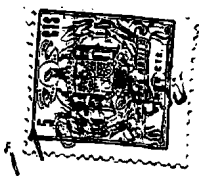
20

25

30

con una base nitrogenada que tiene la fórmula, HZ, para obtener el producto deseado. Cuando el producto deseado no se obtiene como hidrocioruro, puede convertirse en una sal por reacción con una cantidad estequiométrica de un ácido, tal como un ácido mineral.

En la preparación de compuestos de 4-amino-policloro-2-(trichlorometil)-piridina por la reacción de tri- o tetra-cloro-2-(trichlorometil)piridinas y una base nitrogenada, (H)<sub>y</sub>Z, las bases nitrogenadas adecuadas o los compuestos amínicos incluyen amoníaco, mono- y poli-aminas alifáticas, alicíclicas y heterocíclicas, así como compuestos básicos o amínicos, tales como guanidina, hidrazina y alcohol o aralcohol-hidrazinas. Son monoaminas alifáticas preferidas aquellas que pueden designarse mono- y di-alcoholaminas, alquencilaminas, alquencilaminas, hidroxialcoholaminas, di(hidroxialcohol)aminas y aralcoholaminas. Entre los ejemplos de tales aminas se incluyen metilamina, etilamina, n-propilamina, isobutilamina, sec.-amilamina, 2-metil-n-butylamina, 1,3-dimetilbutylamina, n-hexilamina, 3-amino-n-hexano, 4-amino-n-heptano, 2-amino-n-heptano, n-nonilamina, n-octilamina, decilamina, undecilamina, dodecilamina, tetradecilamina, hexadecilamina, 1,1,3,3-tetrametilbutylamina, 2-amino-2-metilbutano, pentadecilamina, heptadecilamina, hexahidrobencilamina, y otras mona-



4

cohilaminas que contienen de 1 a 10 ó a 18 átomos de carbono inclusive; dimetilamina, dietilamina, diisopropilamina, di-n-butilamina, etilmetilamina, diisoamilamina, dioctilamina, metilisopropilamina, N-metildecilamina, N-metil-sec.-butilamina, N-metildodecilamina, N-metiltetradecilamina, N-metiloctadecilamina, N-etiloctadecilamina, etilpropilamina, N-n-butiltetradecilamina, bis(1,3-dimetilbutil)amina, N-metil-2-amino-n-pentano, di-n-heptilamina y otras dialcoholaminas que contienen de 2 a 20 átomos de carbono, inclusive; alilemina, metililamina, oleilamina, 5-amino-1-penteno, 5-amino-2-hexeno, y otras alquenilaminas que contienen de 3 a 18 átomos de carbono, inclusive; alfa-feniletilamina, beta-feniletilamina, 1-fenilpropilamina, 2-fenilpropilamina, alfa-amino-n-butylbenceno, 3,5-dimetilbencilamina, 3-fenilpropilamina, alfa-amino-n-butylbenceno, 4-metilbencilamina, 3-metilbencilamina, 2-metilbencilamina, N-etilbencilamina, N-metilbencilamina, y otras aralcoholaminas que contienen de 7 a 10 átomos de carbono, inclusive; alcohol 2-aminopropílico, 3-amino-n-pentanol, isopropanolamina, 2-amino-n-pentanol-3, alcohol 3-aminopropílico, 1-amino-2-butanol, dietanolamina, metilaminoetanol, etilaminoetanol, isopropilaminoetanol, n-butylaminoetanol, bis(beta-hidroxi-propil)amina, bis(beta-hidroxi-etil)amina y otras hidroxialcoholaminas, que contienen de 2 a 6 ó 10 átomos de carbono o di(hidroxialcohol)aminas que contienen hasta 20 átomos de carbono, inclusive, propargilamina y otras alquini-laminas.

10

15

20

25

30

Son poliaminas alifáticas adecuadas como reaccionantes aquellas en las que por lo menos uno de los nitrógenos amínicos tiene un hidrógeno reemplazable y donde dos

289534



4

o más de los nitrógenos amínicos pueden tener hidrógenos reemplazables. La disposición particular de la cadena carbonada no es crítica siempre que haya presentes por lo menos dos nitrógenos amínicos y por lo menos uno tenga un hidrógeno reemplazable. Las poliaminas pueden contener también un radical hidroxilo en su estructura. Entre las poliaminas alifáticas adecuadas figuran etilendiamina, dietilendiamina, trietilendiamina, tetraetilendiamina, propilendiamina, 3,3'-diaminodipropilamina, 1,3-diaminobutano, dietiletilendiamina asimétrica, dietiletilendiamina simétrica, hexametilenodiamina, tetrametilendiamina, trimetilendiamina, pentametilenodiamina, 1,2,3-triaminopropano, 1,3-diamino-2-propanol, N-hidroxiethylpropilendiamina, y otras poliaminas alifáticas que contienen de 2 a 8 átomos de carbono, inclusive.

15

Son aminas alicíclicas adecuadas las aminas primarias y secundarias que tienen un grupo cicloalcohol que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, inclusive, en el radical cíclico y tienen un contenido total de carbono de 3 a 12, inclusive. Se incluyen aquí cicloalcoholaminas hidroxil- y amino-sustituídas. Entre los ejemplos de aminas alicíclicas adecuadas figuran ciclopropilamina, ciclobutilamina, ciclopentilamina, ciclohexilamina, 2-etilciclohexilamina, y N-metilciclohexilamina, N-etilciclohexilamina, diciticlohexilamina, 1,2-diaminociclohexano, 2-aminociclohexanol, etc.

20

25

Son aminas heterocíclicas adecuadas para la preparación de los compuestos del presente invento las que pueden designarse como compuestos de nitrógeno heterocíclico no aromático donde el nitrógeno básico forma parte de la

30

289534



estructura anular, y las que son compuestos heterocíclicos de nitrógeno "aromático" que tienen también un sustituyente amino sobre el anillo como nitrógeno básico. Entre los ejemplos del heterociclo no aromático figuran etilenoimina, trimetilenoimina, pirrolidina, piperidina, 2-metilpirrolidina, 3-metilpirrolidina, 3-etilpiperidina, 2,5-dimetilpirrolidina, 2,4-dimetilpirrolidina, 2-metilpiperidina, 3-metilpiperidina, 2,6-dimetilpiperidina, 4-etilpiperidina, 2-etilpiperidina, 2,2,4-trimetilpiperidina, piperazina, 5-metil-2-pirazolina, trans-2,5-dimetilpiperazina, morfolina, y otras bases heterocíclicas de nitrógeno no aromático que tienen un tamaño de anillo de 3 a 6 átomos de carbono, inclusive, y un contenido total de carbono de 2 a 8, inclusive. Las bases nitrogenadas heterocíclicas "aromáticas" adecuadas son anillos de 5 y 6 miembros que contienen por lo menos un radical  $-NH_2$  y que pueden contener también de 1 a 2 grupos metilo. Entre los ejemplos de aminas adecuadas figuran 2-aminopiridina, 6-amino-alfa-picolina, 5-amino-alfa-picoleno, 3-amino- $\gamma$ -picoleno, 3,4-diaminopiridina, 2,4-diaminopiridina, 2,5-diaminopiridina, 2,6-diaminopiridina, 2-aminopirimidina, 4-aminopirimidina, 5-amino-3-metil-1,2,4-triazol, y otros compuestos heterocíclicos nitrogenados amino-sustituídos que contienen no más de 7 átomos de carbono y tienen una constante de disociación básica mayor de  $10^{-7}$ . Algunos otros compuestos nitrogenados básicos reaccionan con policloro-2-(triclorometil)piridinas, para dar compuestos que tienen las propiedades deseadas de los productos del presente invento. Entre ellos están incluidos compuestos tales como guanidina, hidrazina y alcohol- y aralcohol-hidrazinas, tal como



metilhidrazina, dimetilhidrazina asimétrica, etilhidrazina, etc.

La reacción entre la policloro-2-(triclorometil)piridina y la base nitrogenada puede realizarse, y generalmente se realiza, a una temperatura comprendida entre los límites de 15°, aproximadamente, y 100°C., aproximadamente. Las cantidades de reaccionantes pueden variar desde proporciones sustancialmente equimolares a una cantidad estequiométrica, o a un exceso sustancial de la amina o del reaccionante base nitrogenada. Con la mayoría de los reaccionantes base nitrogenada, se emplea por lo menos un exceso molar doble o estequiométrico, reaccionando el exceso de base con el subproducto cloruro de hidrógeno como aceptor de cloruro de hidrógeno. Cuando se emplean estos aceptores, se obtiene el producto deseado en forma de un compuesto 4-amino-policloro-2-(triclorometil)piridina en vez de como hidrocioruro. Con muchos reaccionantes de base nitrogenada, las propiedades físicas son convenientes para uso como disolventes, y se emplea un gran exceso de manera que el reaccionante pueda funcionar también como disolvente. También puede emplearse un disolvente no nitrogenado adicional, si se desea. Entre los disolventes adecuados para realizar la reacción figuran metanol, etanol, alcohol isopropílico, n-butanol, alcohol n-amílico, tolueno o mezclas de los mismos. Frecuentemente, se emplea un agente básico inorgánico para reaccionar con el subproducto cloruro de hidrógeno. Entre las bases inorgánicas adecuadas para el uso indicado figuran carbonato potásico o sódico e hidróxido sódico o potásico.

El procedimiento preferido para realizar la reac-



13

5

10

15

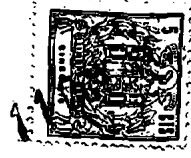
20

25

30

ción variará según el compuesto amina particular que se haya de preparar. Así, por ejemplo, cuando el reaccionante amina es una sustancia gaseosa o volátil, conviene realizar la reacción en una vasija cerrada a presión autógena. Con aminas de bajo punto de ebullición o cuando se desea un efecto moderador, pueden mezclarse los reaccionantes juntos en un disolvente y calentarse a temperatura de reflujo. Con aminas que tienen puntos de ebullición moderados a presiones atmosféricas o cuando se desean condiciones más rigurosas, por ejemplo, una reacción en más de un lugar básico, en un núcleo poliamina, puede mezclarse el compuesto policloro-2-(triclorometil)piridina con un exceso de la amina y calentarse a temperatura de reflujo. Con ciertas aminas, particularmente aquellas en que puede no convenir el empleo de un exceso, por razones económicas, o que, por una u otra razón, requieren un desplazador de cloruro de hidrógeno más eficaz que la amina misma, puede realizarse la reacción en presencia de un agente básico inorgánico.

En la preparación de compuestos de 4-aminopolicloro-2-(triclorometil)piridina a partir de policloro-2-(triclorometil)piridina y base nitrogenada en que dicha base nitrogenada es una sustancia gaseosa o fácilmente volátil, el compuesto de policloro-2-(triclorometil)piridina apropiado se mezcla a fondo, preferiblemente, con un exceso, sobre base mojar, de la base nitrogenada o del compuesto amínico y la mezcla resultante se coloca en una vasija de presión. La vasija se cierra y se calienta durante un período de, aproximadamente, 1/2 a, aproximadamente, 2 horas, a una temperatura comprendida preferiblemente entre 80 y



110°C., aproximadamente. El producto pueda aislarse por  
 enfriamiento de la vasija de presión a una temperatura  
 bastante por debajo del punto de ebullición del reaccio-  
 nante nitrogenado. Cuando el reaccionante es amoníaco,  
 5 conviene enfriar hasta una temperatura de -80°C., aproxi-  
 madamente. Después de enfriar a la temperatura apropiada,  
 se abre la vasija y se deja que la mezcla adquiera la tem-  
 peratura ambiente. La mayor parte del exceso de amina sin  
 reaccionar se evapora a la temperatura ambiente; la amina  
 10 residual puede eliminarse por evaporación, bien sea apli-  
 cando calor, o bien sometiendo la mezcla a presión reduci-  
 da, o bien aplicando ambos métodos. El producto así obte-  
 nido puede purificarse, si se desea, por procedimientos  
 corrientes, por ejemplo, por tratamiento con carbón acti-  
 vado, separación cromatográfica o recristalización.

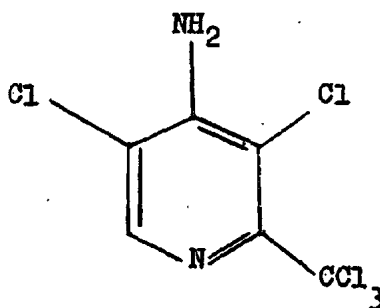
Cuando el reaccionante base nitrogenada no es ga-  
 seoso ni es excesivamente volátil bajo las condiciones  
 existentes, puede calentarse con una policloro-2-(triclo-  
 rometil)piridina apropiada, con o sin disolvente añadido,  
 20 a temperatura de reflujo. La cantidad de amina puede variar  
 desde un pequeño exceso a un gran exceso, calculado sobre  
 base molar, con respecto al reaccionante policloro-2-(tri-  
 clorometil)piridina. El calentamiento puede realizarse a  
 lo largo de un período desde 1 hora, aproximadamente, has-  
 25 ta varios días, para obtener el producto de 4-amino-poli-  
 cloro-2-(triclometil)piridina deseado. Después de termi-  
 nada la reacción, puede aislarse el producto y purificar-  
 se por los procedimientos ordinarios. Así, por ejemplo,  
 el hidrocloruro de amina y la base nitrogenada que ha que-  
 30 dado sin reaccionar se retiran por lavado con agua o ácido



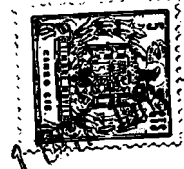
acuoso diluido. Durante la operación de lavado, el producto frecuentemente precipita en forma de un sólido cristalino, pero puede quedar como residuo aceitoso. Puede extraerse el residuo con éter y, purificarse después, con carbón decolorante o empleando técnicas de separación cromatográfica o de cristalización. O bien, algunas veces pueden aislarse los productos formando un hidrocioruro o un diliturato cristalinos.

Hay que advertir que, en los compuestos del presente invento, el radical (triclorometilo) ocupa una posición  $\alpha$  con respecto al hétero-nitrógeno. Las posiciones  $\alpha$  llevan los números 2 y 6. Aunque, desde un punto de vista genérico, los compuestos del presente invento se denominan compuestos de 4-amino-polícicloro-2-(triclorometil)piridina, en ciertos compuestos, el grupo (triclorometil) puede designarse preferiblemente como ocupante de la posición 6.

Ejemplo 1. 4-AMINO-3,5-DICLORO-2-(TRICLOROMETIL)PIRIDINA



En una vasija de presión se cerraron 2,5 gramos (0,0083 moles) de 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina y 50 mililitros (2,4 moles) de amoníaco anhidro a -80°C., y luego se calentaron durante una hora a 100°C. Al



terminar este período se enfrió la mezcla de reacción a -80°C., se relajó la presión y se dejó que la temperatura llegara a la del ambiente para evaporar el amoníaco que había quedado sin reaccionar. Quedó como residuo el compuesto deseado de 4-amino-3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridina. Este último se recrystalizó de ácido acético acuoso de 60% obteniéndose un compuesto purificado en forma de prismas incoloros de punto de fusión 137-138°C.

Ejemplo 2

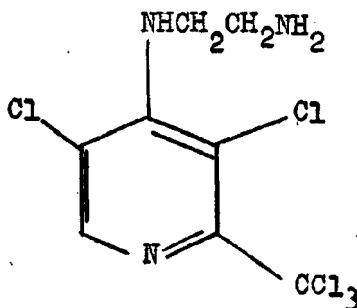
En operaciones realizadas de manera análoga a la descrita en el Ejemplo 1, se prepararon los siguientes compuestos.

4-Amino-2,3,5-tricloro-6-(triclorometil)piridina, con un punto de fusión de 118-120°C., por la reacción de 2,3,4,5-tetracloro-6-(triclorometil)piridina y amoníaco.

4-Amino-2,3-dicloro-6-(triclorometil)piridina, con un punto de fusión de 81-84°C., por la reacción de 2,3,4-tricloro-6-(triclorometil)piridina y amoníaco.

4-Amino-2,5-dicloro-6-(triclorometil)piridina, con un peso molecular de 280, por la reacción de 2,4,5-tricloro-6-(triclorometil)piridina y amoníaco.

Ejemplo 3. 4-(2-AMINOETIL) AMINO-3,5-DICLORO-2-(TRICLORO-METIL) PIRIDINA



289534



5 Sobre una mezcla de 25 mililitros de metanol y 25 mililitros de alcohol isopropílico se añadieron 6,0 gramos (0,02 moles) de 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina y 5 gramos (0,08 moles) de etilenodiamina. La mezcla resultante se hirvió a temperatura de reflujo durante 16 horas y luego se enfrió a 4°C. y se diluyó con 100 mililitros de agua de hielo. Se separó un sólido de color canela y se precipitó de la mezcla. El sólido se extrajo por filtración, se trató con carbón decolorante y se recristalizó de tetracloruro de carbono obteniendo 5,8 gramos (94 por ciento) de 4-(2-aminoetil)-amino-3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridina, en forma de cristales de color amarillo claro que fundían a 119-120°C.

15 Ejemplo 4

En reacciones realizadas de una manera análoga a la descrita en el Ejemplo 3, se preparan los siguientes compuestos:

20 3,5-Dicloro-4-metilamino-2-(triclorometil)piridina que funde a 140-142°C., por la reacción de 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina y metilamina.

3,5-Dicloro-4-etilamino-2-(triclorometil)piridina, con un peso molecular de 308, por la reacción de 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina y etilamina.

25 3,5-Dicloro-4-hidrazino-2-(triclorometil)piridina, con un punto de fusión de 171-172°C., por la reacción de hidrazina anhidra y 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina.

30 4-(2-(2-aminoetil)aminoetilamino)-3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridina, mono hidrocloreuro, que funde de

289534



170 a 200°C., con descomposición, por la reacción de dietilenotriamina y 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina.

5 4-(3-(3-Aminopropil)aminopropilamino)-2,3-dicloro-6-(triclorometil)piridina, monohidrocloreto, con un peso molecular de 394, por la reacción de 3,3'-diaminodipropilamina y 2,3,4-tricloro-6-(triclorometil)piridina.

10 2,3,5-Tricloro-4-isopropilamino-6-(triclorometil)piridina, con un peso molecular de 356, por la reacción de isopropilamina y 2,3,4,5-tetracloro-6-(triclorometil)piridina.

Ejemplo 5

15 En reacciones realizadas de una manera análoga a la descrita en los Ejemplos 3 y 4, se preparan los siguientes compuestos:

20 3,5-Dicloro-4-piperazino-2-(triclorometil)piridina, monohidrocloreto, con punto de fusión 192-195°C., con descomposición, por la reacción de piperazina y 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina en tolueno como disolvente.

25 3,5-Dicloro-4-propinilamino-2-(triclorometil)piridina, con punto de fusión 137-138°C., por la reacción de propinilamina y 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina en butanol normal como disolvente.

30 4-(6-Aminohexilamino)-2,3-dicloro-6-(triclorometil)piridina, con un peso molecular de 379, por la reacción de hexametilendiamina y 2,3,4-tricloro-6-(triclorometil)piridina en butanol normal como disolvente.

4,n-Amilamino-3,6-dicloro-2-(triclorometil)piridina, con un peso molecular de 362, por la reacción de n-am

289534



lamina y 3,4,6-tricloro-2-(triclorometil)piridina en alcohol amílico como disolvente.

5. 3,5-Dicloro-4-dimetilamino-2-(triclorometil)piridina, con un punto de fusión de 72-73°C., por la reacción de dimetilamina y 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina en butanol normal como disolvente.

10 3,5-Dicloro-4-morfolino-2-(triclorometil)piridina, con un punto de fusión de 108,5 a 112°C., por la reacción de morfolina y 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina en butanol normal como disolvente.

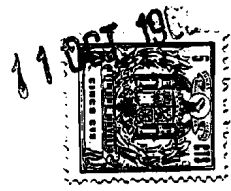
2,3,5-Tricloro-4-metilamino-6-(triclorometil)piridina, con un punto de fusión de 81 a 87°C., por la reacción de metilamina acuosa al 40% y 2,3,4,5-tetracloro-6-(triclorometil)piridina en etanol como disolvente.

15 2,3,5-Tricloro-4-dimetilamino-6-(triclorometil)piridina, con un punto de fusión de 52,5-54,5°C., por la reacción de dimetilamina acuosa al 25% y 2,3,4,5-tetracloro-6-(triclorometil)piridina en etanol como disolvente.

20 2,3,5-Tricloro-4-pirrolidino-6-(triclorometil)piridina, de punto de fusión 98-103°C., por la reacción de pirrolidina y 2,3,4,5-tetracloro-6-(triclorometil)piridina en etanol como disolvente.

25 2,3-Dicloro-4-((2-dietilaminoetil)amino)-6-(triclorometil)piridina, con un peso molecular de 379, por la reacción de dietiltilenodiamina asimétrica y 2,3,4-tricloro-6-(triclorometil)piridina en butanol normal como disolvente.

30 2,5-Dicloro-4-((2-etilciclohexil)amino)-6-(triclorometil)piridina, con un peso molecular de 395, por la reacción de 2-etilciclohexilamina y 2,4,5-tricloro-6-(tri



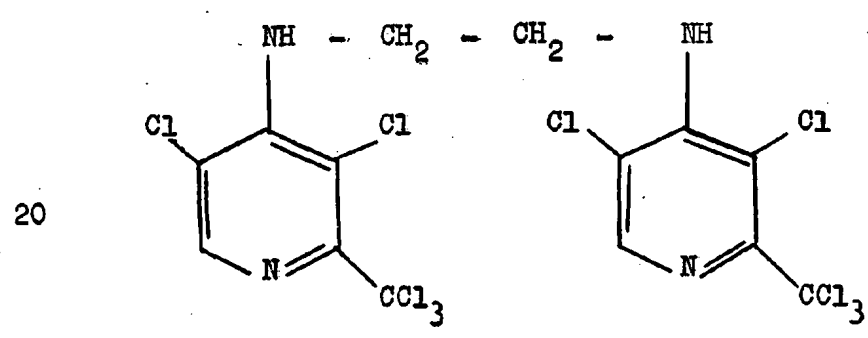
clorometil)piridina en tolueno como disolvente.

2,5-Dicloro-4-(2-piridilamino)-6-(triclorometil)-  
piridina, con un peso molecular de 357, por la reacción  
de 2-aminopiridina y 2,4,5-tricloro-6-(triclorometil)piri-  
5 dina en tolueno como disolvente.

2,3-Dicloro-4-(2-pirimidinilamino)-2-(triclorome-  
til)piridina, con un peso molecular de 358, por la reac-  
ción de 2,3,4-tricloro-6-(triclorometil)piridina y 2-ami-  
nopirimidina en tolueno como disolvente.

10 2,3,5-Tricloro-4-hidrazino-6-(triclorometil)-piri-  
dina, con un punto de fusión de 114-116°C., por la reac-  
ción de hidrazina anhidra y 2,3,4,5-tetracloro-6-(triclo-  
rometil)piridina en etanol como disolvente.

15 Ejemplo 6. 4,4'ETILENODIAMINO-BIS(3,5-DICLORO-2-(TRICLORO-  
METIL)PIRIDINA



25 Se calentaron juntamente, a 100°C, durante 24 ho-  
ras, 6 gramos (0,02 moles) de 3,4,5-tricloro-2-(tricloro-  
metil)piridina y 1,4 gramos (0,023 moles) de etilenodiami-  
na. Al cabo de este período, se dejó enfriar la mezcla de  
reacción a temperatura ambiente, se agitó con 20 milili-  
tros de ácido clorhídrico 1 normal y luego se enfrió a 4°C  
30 para precipitar como material cristalino el producto de

289534



seado de 4,4'-etilenodiiminobis(3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridina). Este último se recuperó por filtración y se recristalizó de ácido acético glacial obteniendo un producto purificado con punto de fusión de 205-207°C.

5

#### Ejemplo 7

En preparaciones realizadas de una manera análoga a la descrita en el Ejemplo 6, se preparan los compuestos siguientes:

10

4,4'-Hidrazobis(3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridina, con punto de fusión 193-193,5°C., por la reacción de hidrazina anhidra y 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina.

15

4-Pirrolidino-3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridina, con punto de fusión de 104-105°C., por la reacción de pirrolidina con 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina.

4-Piperidino-3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridina, con punto de fusión de 96-97°C., por la reacción de piperidina y 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina.

20

4-Ciclohexilamino-3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridina, con punto de fusión 72-73°C., por la reacción de ciclohexilamina y 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina.

25

4-Alilamino-3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridina, con punto de fusión de 93-94°C., por la reacción de alilamina con 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina.

4-Bencilamino-3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridina, con punto de fusión 63,5-64,5°C., por la reacción de bencilamina con 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina.

30

4-n-Butilamino-3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridina.



dina, con punto de fusión 36-38°C., por la reacción de n-butilamina y 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina.

5 2,3,5-Tricloro-4-((4-pentenil)amino)-6-(triclorometil)piridina, con peso molecular de 381 por la reacción de 5-amino-1-penteno y 2,3,4,5-tetracloro-6-(triclorometil)piridina.

2,3-Dicloro-4-metilamino-6-(triclorometil)piridina, con peso molecular de 334, por la reacción de metilamina y 2,3,4-tricloro-6-(triclorometil)piridina.

10 2,5-Dicloro-4-((2-feniletil)amino)-6-(triclorometil)piridina, con peso molecular de 384, por la reacción de beta-feniletilamina y 2,4,5-tricloro-6-(triclorometil)piridina.

15 3,5-Dicloro-4-n-octilamino-2-(triclorometil)piridina, con peso molecular de 296,5, por la reacción de octilamina y 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina.

20 (W-N,N'-[4,4'Bis(3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridina)]-di-etilenotriamina con peso molecular de 629, por la reacción de dietilenotriamina y 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina.

4,4'-Trimetilenodiimino-bis(3,5-dicloro-2(triclorometil)piridina), con peso molecular de 600, por la reacción de trimetilenodiamina y 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina.

25 4,4'-Propilenodiimino-bis(2,3,5-tricloro-6-(triclorometil)piridina), con peso molecular de 669, por la reacción de propilenodiamina y 2,3,4,5-tetracloro-6-(triclorometil)piridina.

30 4,4'-Tetrametilenodiimino-bis(2,5-dicloro-6-(triclorometil)piridina), con peso molecular de 614, por la reac



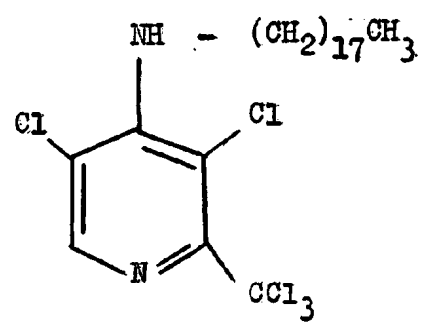
ción de tetrametilenodiamina y 2,4,5-tricloro-6-(tricloro  
metil)piridina.

4,4'-Hexametenodiimino-bis(2,3-dicloro-6-(triclo  
rometil)piridina), con peso molecular de 642, por la reac  
ción de hexametenodiamina y 2,3,4-tricloro-6-(tricloro-  
metil)piridina.

1,4-[4,4'-Bis(3,5-dicloro-2-(triclorometil)piri-  
dina)] piperazina, con peso molecular de 642, por la  
reacción de piperazina y 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)  
-piridina.

Ejemplo 8. 4-n-OCTADECILAMINO-3,5-DICLORO-2-(TRICLOROME-  
TIL)PIRIDINA

15



20

Se mezclaron juntamente y se calentaron a 100°C.  
durante 4 horas, 2,2 gramos (0,008 moles) de n-octadecila  
mina, 2,5 gramos (0,008 moles) de 3,4,5-tricloro-2-(triclo  
rometil)piridina y 1,3 gramos (0,009 moles) de carbonato  
potásico en polvo. Al cabo de este período, se enfrió la  
mezcla de reacción a temperatura ambiente y se añadieron  
sobre la misma 30 mililitros de éter etílico y 20 milili-  
tros de agua. La mezcla resultante se agitó, se separaron  
las fases inmiscibles y la fase etérea se evaporó a seque  
dad obteniéndose un residuo aceitoso. Este residuo aceito

30



\* so se disolvió en 25 mililitros de mezcla de hidrocarburos parafínicos que tenía punto de ebullición de 98-137°C. y se hizo pasar a través de una columna de alúmina activada. La columna se trató con una cantidad adicional de dicho disolvente y posteriormente con benceno para separar la mezcla de productos y recuperar el producto deseado de 4-n-octadecilamino-3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridina en la solución bencénica. El producto se recuperó por evaporación de la solución efluente a sequedad y secando el residuo a presión reducida sobre recortes de parafina. El producto estaba constituido por cristales incoloros que fundían a 30-32°C.

#### Ejemplo 9

En una preparación realizada de una manera análoga a la descrita en el Ejemplo 8, se prepararon los siguientes compuestos:

4-(2-Hidroxietilamino)-3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridina, con punto de fusión 88-90°C., por la reacción de etanolamina y 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina en presencia de carbonato potásico.

2,3,5-Tricloro-4-n-hexadecilamino-6-(triclorometil)piridina, con peso molecular de 539, por la reacción de n-hexadecilamina y 2,3,4,5-tetracloro-6-(triclorometil)piridina en presencia de carbonato potásico.

2,3-Dicloro-4-n-dodecilamino-6-(triclorometil)piridina, con peso molecular de 448, por la reacción de n-dodecilamina y 2,3,4-tricloro-6-(triclorometil)piridina en presencia de carbonato potásico.

2,5-Dicloro-4-n-octilamino-6-(triclorometil)piri-



adina, con un peso molecular de 392, por la reacción de n-octilamina y 2,4,5-tricloro-6-(triclorometil)piridina en presencia de carbonato potásico.

2,3-Dicloro-4-((2-hidroxiopropil)amino)-6-(triclorometil)piridina, con un peso molecular de 338, por la reacción de isopropanolamina y 2,3,5-tricloro-6-(triclorometil)piridina en presencia de carbonato potásico.

2,5-Dicloro-4-bis(2-hidroxietil)amino-6-(triclorometil)piridina, con un peso molecular de 369, por la reacción de dietanolamina y 2,4,5-tricloro-6-(triclorometil)piridina en presencia de carbonato potásico.

2,3-Dicloro-4-bis(2-hidroxiopropil)amino-6-(triclorometil)piridina, con un peso molecular de 397, por la reacción de diisopropanolamina y 2,3,4-tricloro-6-(triclorometil)piridina en presencia de carbonato potásico.

3,5-Dicloro-4-((3-fenilpropil)amino)-2-(triclorometil)piridina, con un peso molecular de 398, por la reacción de 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina y 3-fenilpropilamina en presencia de carbonato potásico.

2,3,5-Tricloro-4-((4-metilbencil)amino)-6-(triclorometil)piridina, con un peso molecular de 419, por la reacción de 4-metilbencilamina y 2,3,4,5-tetracloro-6-(triclorometil)piridina en presencia de carbonato potásico.

3,5-Dicloro-4-((2-hidroxiciclohexil)amino)-2-(triclorometil)piridina, con un peso molecular de 378, por la reacción de 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina y 2-aminociclohexanol en presencia de carbonato potásico.

3,5-Dicloro-4-(6-metil-2-piridilamino)-2-(triclorometil)piridina, con un peso molecular de 371, por la reacción de 6-amino-alfa-picolina y 3,4,5-tricloro-2-(triclo-

289534

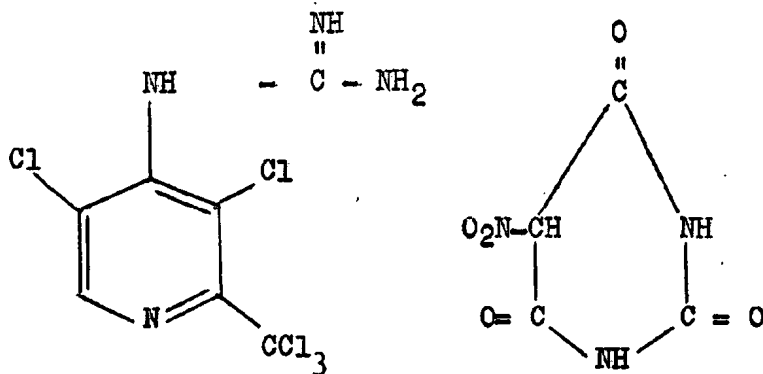


rometil)piridina en presencia de carbonato potásico.

Ejemplo 10. DILUTURATO DE 1-(3,5-DICLORO-2-(TRICLOROMETIL)-4-PIRIDIL)-GUANIDINA

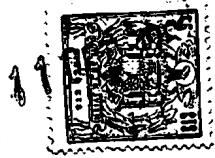
5

10



Se añadieron 3,0 gramos (0,01 moles) de 3,4,5-tri  
 cloro-2-(trichlorometil)piridina sobre una solución metanó  
 lica de guanidina obtenida por tratamiento de 4,8 gramos  
 (0,044 moles) de nitrato de guanidina con una solución de  
 1,6 gramos de hidróxido sódico en 35 mililitros de meta-  
 nol y eliminando el nitrato sódico precipitado por filtra-  
 ción. La mezcla resultante del compuesto piridínico y gua-  
 nidina se calentó hasta el punto de ebullición y se mantu-  
 vo a la temperatura de reflujo durante 3 días. Al cabo de  
 este período, se calentó la mezcla de reacción bajo pre-  
 sión reducida para evaporar el metanol y recuperar un re-  
 siduo, que, se calentó después con 10 mililitros de agua  
 a temperatura de ebullición. La mezcla acuosa resultante  
 se decantó para eliminar el agua y el aceite restante se  
 disolvió en 20 mililitros de metanol. Esta solución se  
 añadió sobre otra solución de 3 gramos de ácido 5-nitro-  
 barbitúrico en 300 mililitros de metanol. La solución me-  
 tanólica se calentó a ebullición y se separó una pequeña

30



cantidad de sustancia insoluble por filtración y luego se concentró hasta comienzo de cristalización. La mezcla se enfrió luego para obtener el diliturato de 1-(3,5-dicloro-2-(triclorometil)-4-piridil guanidina, que se descomponía al calentarlo.

Ejemplo 11. 4-AMINO-2,3,5-TRICLORO-6-(TRICLOROMETIL)PIRIDINA

Se colocaron 25 mililitros de amoníaco anhidro y 15 gramos (0,045 moles) de 3,4,5,6-tetracloro-2-(triclorometil)piridina en una vasija de presión y se calentó a 100-115°C. durante una hora y media para obtener el producto deseado de 4-amino-2,3,5-tricloro-6-(triclorometil)piridina. Después de terminado el calentamiento, se dejó que se enfriara la mezcla y luego se lavó con agua y se extrajo con cloruro de metileno. El cloruro de metileno se evaporó para recuperar el producto como residuo. Después de recristalización de alcohol acuoso, y hexano, el producto fundía a 113-118°C.

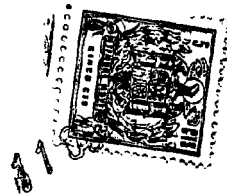
Los compuestos del presente invento son útiles para la modificación del desarrollo y el control del desarrollo de las plantas y partes vegetales. También son útiles como plaguicidas y parasiticidas para combatir una gran variedad de plagas domésticas, agrícolas y acuáticas. Entre las plagas representativas figuran moscas domésticas, cucarachas, ácaros, áfidos, pez plateado esmeralda de los lagos (Notropis), el "minnow" de cabeza lisa del norte (Phoxinus), carpas y bacterias. En tales aplicaciones, las plantas, las partes vegetales y/o las plagas están expuestas a la acción de los compuestos. Se obtienen



buenos resultados empleando una cantidad modificadora del desarrollo, una cantidad herbicida o una cantidad parasiticida y plaguicida de los compuestos. Estos métodos pueden ponerse en práctica cuando se emplean los compuestos sin modificar. Sin embargo, el presente invento abarca también el empleo de una composición líquida o en polvo que contenga los compuestos. En tales usos, los compuestos pueden modificarse con uno o con una pluralidad de coadyuvantes modificadores del desarrollo o coadyuvantes herbicidas o coadyuvantes parasiticidas y/o vehículos inertes. Tales coadyuvantes y/o vehículos incluyen agua, disolventes orgánicos, destilados de petróleo, agentes dispersantes tensoactivos, emulsiones acuosas y sólidos finamente divididos, tal como creta, talco, bentonita y otras arcillas. En otra realización, los productos del presente invento, o las composiciones que los contienen, pueden emplearse ventajosamente en combinación con otros agentes modificadores del desarrollo vegetal y/o agentes parasiticidas, bien sea como coadyuvantes o como materiales suplementarios. Entre los agentes representativos figuran los agentes reguladores del crecimiento vegetal de tipo hormona, los ácidos haloalifáticos y los agentes herbicidas de urea sustituida, así como los productos parasiticidas de tipo fosfato.

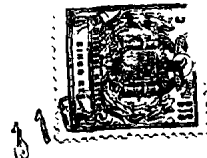
Los compuestos de 4-amino-policloro-2-(triclorometil)piridina del presente invento son particularmente útiles como herbicidas para control de plantas de semillero pre-emergentes y plantas emergentes, y para combatir las plantas de hoja ancha. Esta aplicación puede ilustrarse por las siguientes operaciones representativas. En opera-

289534



5 ciones separadas, se prepararon composiciones acuosas que  
contenían, aproximadamente, 0,24% en peso de uno de los  
siguientes compuestos: de 4-amino-policloro-2-(triclorome-  
til)piridina; 4-amino-3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridi-  
na, 4-metilamino-2,3,5-tricloro-6-(triclorometil)piridina,  
4-(2-aminoetil)amino-3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridi-  
na, 3,5-dicloro-4-hidrazino-2-(triclorometil)piridina,  
3,5-dicloro-4-metilamino-2-(triclorometil)piridina, 3,5-  
-dicloro-4-(2-hidroxietil)amino-2-(triclorometil)piridina,  
10 3,5-dicloro-4-dimetilamino-2-(triclorometil)piridina y  
4-bencilamino-3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridina. Es-  
tas composiciones se aplicaron sobre tablares separados a  
una dosis de, aproximadamente, 72,57 kg. por cada 0,4047  
Ha. y después se plantaron los tablares con un número co-  
15 nocido de semillas de planta de tomate. Se realizó también  
una operación de comprobación en la que no se aplicaba  
ningún compuesto de 4-amino-policloro-2-(triclorometil)pi-  
ridina a los tablares pero se plantaron con el mismo núme-  
ro de semillas de tomate. Se mantuvieron los tablares bajo  
20 condiciones de invernadero que normalmente producen buena  
germinación de semillas. Al cabo de trece días, se conta-  
ron las plantas de semillero que habían aparecido y se mi-  
dió su altura. Se encontró que, en los tablares que habían  
sido tratados con un compuesto de 4-amino-policloro-2-(tri-  
25 clorometil)piridina antes de plantar, faltaron prácticamen-  
te por completo las plantas emergentes, mientras que en  
los tablares de comprobación, hubo emergencia de plantas  
de semillero sanas prácticamente de todas las semillas  
plantadas.

30 El control de las plagas domésticas puede ilustrar



se por las siguientes operaciones representativas. En ensayos separados, se pusieron en contacto moscas con dispersiones acuosas que contenían 500 ppm, de 4-bencilamino-3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridina, 4-alilamino-3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridina, 3,5-dicloro-4-dimetilamino-2-(triclorometil)piridina, 4-amino-2,3,5-tricloro-6-(triclorometil)piridina, y 4-amino-3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridina. Al cabo de tres días se hicieron recuentos de mortalidad. Se encontró que todas las dispersiones arriba mencionadas dieron una mortalidad completa de las moscas domésticas.

El control de las plagas agrícolas puede ilustrarse por las siguientes operaciones representativas. En ensayos separados, se pusieron en contacto plantas de arándano, infestadas con las fases adulta y de huevo de la araña de dos manchas, con dispersión acuosa conteniendo 500 ppm. de 4-amino-2,3-dicloro-6-(triclorometil)piridina o 3,5-dicloro-4-dimetilamino-2-(triclorometil)piridina. Las plantas tratadas se mantuvieron en el invernadero durante unos tres días y luego se examinaron para determinar el control de los ácaros. Se encontró que se había conseguido un control completo de las plagas de las plantas.

El control de plagas acuáticas puede ilustrarse por las operaciones siguientes. Se trataron medios acuosos para proporcionar una concentración de uno de los siguientes compuestos, de 500 ppm: 4-amino-2,3,5-tricloro-6-(triclorometil)piridina y 4-amino-3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridina. Se colocaron en ellas peces plateados esmeralda de los lagos y se observaron al cabo de 24 horas. Se consiguió control completo de las plagas.



El material de partida 3,4,5-tricloro-2-(tricloro  
metil)piridina puede prepararse por cloración fotoquímica  
de alfa-picolina a una temperatura comprendida entre, a-  
proximadamente, 50° y 150°C., en presencia de una pequeña  
cantidad de agua como disolvente de reacción durante un  
tiempo suficiente para que se complete la reacción según  
lo indica la cantidad de gas cloruro de hidrógeno despren-  
dido como subproducto de la mezcla de reacción. Después  
de terminada la reacción, se destila fraccionadamente pa-  
ra recuperar 3,4,5-tricloro-2-(triclorometil)piridina.

Los materiales de partida 2,3,4-tricloro-6-(triclo-  
rometil)piridina, 2,4,5-tricloro-6-(triclorometil)piridi-  
na, y 2,3,4,5-tetracloro-6-(triclorometil)piridina pueden  
prepararse clorando 4,5-dicloro-2-(triclorometil)piridina,  
3,4-dicloro-2-(triclorometil)piridina y 3,4,5-tricloro-2-  
(triclorometil)piridina, respectivamente, a una temperatu-  
ra de unos 110° a unos 160°C., y, convenientemente, en me-  
dio anhidro.

La presente solicitud que corresponde a la presen-  
tada en los Estados Unidos de América, el 6 de Marzo de  
1962, bajo el número 177.756, se acoge a los beneficios  
del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad In-  
dustrial.

25

#### N O T A

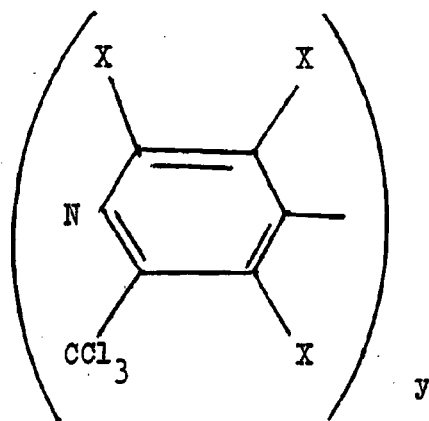
Los puntos de invención propia y nueva que se pre-  
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente

30



de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Procedimiento para la fabricación de herbicidas caracterizados por incorporar a un vehículo inerte por lo menos un compuesto de 4-amino-policloro-2-(triclorometil)piridina que tiene la fórmula



en donde y es un entero, cada X es hidrógeno o cloro y por lo menos dos de las X son cloro, y Z es el residuo de una base nitrogenada que tiene una constante de disociación básica mayor de  $10^{-7}$  y que tiene por lo menos un grupo  $\text{HN} <$  en el que cada una de las valencias libres están unida al carbono, hidrógeno o nitrógeno, y las sales por adición de ácidos de tales compuestos.

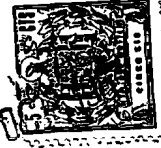
2.- Procedimiento de acuerdo con el punto 1, caracterizado por que, en la fórmula, y es 1.

3.- Procedimiento de acuerdo con el punto 2, caracterizado por que, en la fórmula, Z es  $\text{NH}_2$  o  $\text{NHCH}_3$ .

4.- Procedimiento de acuerdo con uno de los puntos 1 a 3, caracterizado por que el vehículo es un sólido finamente dividido, un agente dispersante tensioactivo, un destilado de petróleo o una emulsión acuosa.

5.- Procedimiento de uno de los puntos

289534



1 a 5 en que el compuesto de piridina es 4-amino-3,5-dicloro-2-(triclorometil)piridina, 4-amino-2,3,5-tricloro-6-(triclorometil)piridina ó 4-metilamino-2,3,5-tricloro-6-(triclorometil)piridina.

5

6.- Procedimiento para la fabricación de herbicidas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

10

Esta Memoria consta de treinta y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

11 OCT. 1963

Alberto de Ezabura  
Por Poder

289534