

317860



27

RAN 6530/4

317860

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

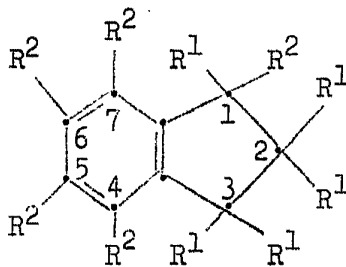
por "UN METODO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION DESTINADA A COMBATIR LAS MALAS HIERBAS", a favor de la firma suiza L. GIVAUDAN & CIE. SOCIETE ANONYME, residente en VERNIER-GENEVE, (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere al uso de ciertos compuestos con el fin de combatir las malas hierbas. Más particularmente, el invento se refiere al uso de compuestos de acilindano de la estructura

5.



donde  $R^1$  se elige en el grupo constituido por el hidrogeno  
10. y los radicales alqulicos provistos de 1 a 3 átomos de car-

**POOR  
QUALITY**

317860



bono a condición de que uno por lo menos de los símbolos  $R^1$  sea hidrógeno, y donde  $R^2$  se elige en el grupo constituido por el hidrógeno, los radical alquílicos provistos de 1 a 6 átomos de carbono en total, los radicales acílicos y los radicales ciclo-alkílicos, a condición de que uno por lo menos de los radicales  $R^2$  debe ser un radical acílico.

Los compuestos preferidos que se utilizan en el ámbito de este invento son aquellos en los que los radicales acílicos se derivan de ácidos alcanóicos con 1 a 6 átomos de carbono. De los compuestos que contienen radicales cicloalquílicos, se prefieren aquellos cuyos radicales cicloalquílicos presentan 3 a 6 átomos de carbono.

Los compuestos de acilindano de este invento han demostrado tener altos niveles de actividad herbicida y son útiles para combatir las plantas indeseables, tanto de las especies monocotiledóneas como de las dicotiledóneas, a base de preemergencia. Se ha descubierto también que los compuestos de este invento tienen alto grado de actividad herbicida sobre las especies de malas hierbas acuáticas, tanto emergidas como sumergidas.

Con la expresión "preemergencia", se significa que el compuesto se aplica al suelo antes de la emergencia de la especie herbácea nociva que se intenta combatir. Esta expresión, tal como aquí se usa, incluye la aplicación de un



compuesto herbicida englobado en el enlace de esta exposición a zonas en que están creciendo o se han sembrado plantas útiles o lescables, pero en las que no han emergido todavía las plantas indeseables que se intenta combatir.

5. Para el uso práctico como herbicidas, los compuestos de este invento pueden formularse con vehículos convencionales para la agricultura, de modo que se obtenga la concentración deseada y se facilita el manejo. Por ejemplo, estos compuestos pueden formularse en forma de polvos combinándolos con materiales como el talco o las arcillas. Pueden obtenerse formulaciones de polvos humectables añadiendo a las formulaciones de polvo referidas antes un agente dispersante o suspensor.

- 10.
15. Si se desea los compuestos de este invento pueden aplicarse en forma de soluciones para aspersion o rociado, que pueden prepararse disolviendo los compuestos en disolventes adecuados, como agua, xileno, naftaleno metilados, querosenos, aceites corrientes para la agricultura, etc., de acuerdo con prácticas agrícolas bien establecidas. La elección del disolvente que se use está dictada por la solubilidad, en ese sistema disolvente particular, del compuesto que se quiere rociar. Se ha comprobado que, por lo general, la mayoría de estos compuestos tienen una solubilidad en agua relativamente baja, de manera que la práctica preferida es el uso de los
- 20.
25. disolventes orgánicos corrientes para la agricultura.

317860



- Los compuestos de este invento pueden también emulsio-  
narse o suspenderse en agua por adición de agentes humectan-  
tes o agentes emulgentes a sistemas acuosos que contenga uno  
o más de los compuestos químicos englobados en el ámbito de  
esta exposición. Tales formulaciones emulsionadas son aptas  
para usar en la aspersión directa sobre el lugar que se  
intenta proteger de la vegetación indeseable. En cuanto ha  
podido determinarse, no se advierte diferencia significativa  
en el efecto entre el uso de formulaciones emulsionadas acuo-  
sas y soluciones en disolventes orgánicos de estos herbicidas,  
con tal, desde luego, que se emplee en cada caso una cantidad  
semejante de producto químico.

- Por lo que concierne a la cantidad de herbicida que  
ha de usarse, ésta depende, como es natural, de consideraciones  
tales como el tipo de tratamiento que ha de realizarse, la  
zona que ha de tratarse, el tipo de malas hierbas que se  
intenta combatir y el estadio de desarrollo de las especies  
que se rocian. Por lo general, sin embargo, las composiciones  
herbicidas concentradas de este invento se preparan de  
modo que contengan de 5 a un 60% del componente herbicida  
activo. Las composiciones que son aptas para aplicación  
"tal cual" contienen generalmente de 0,1% a un 10% de compo-  
nente herbicida activo.

- Entre los compuestos utilizados conforme a este invento,  
se prefieren la 1,1-dimetil-4,6-diisopropil-5-indaniletile-

317860

27



- 5 -

5. tona, la 1,1-dimetil-4,6-diisopropil-7-indaniletilcetona, la 1,1,6-trimetil-4-etil-5-indanilmetilcetona, la 1,1,2,4,6-pentametil-5-indanilmetilcetona, la 1,1,4,6-tetrametil-5-indaniletilcetona, la 1,1-dimetil-4,6-diisopropil-5-indanilisopropilcetona y la 6-isopropil-1,1,4-trimetil-5-indaniletilcetona.

10. Al preparar los compuestos utilizados conforme a este invento, se forman primeramente los hidrocarburos de indano polialquílicos (o cicloalquílicos) correspondientes a los compuestos acílicos y luego se ocilan.

Para la preparación de los hidrocarburos de indano (llamados compuestos generadores) se prestan diversos procedimientos. Cabe mencionar los siguientes:

1. Di- y tri-alquilación de indanos:

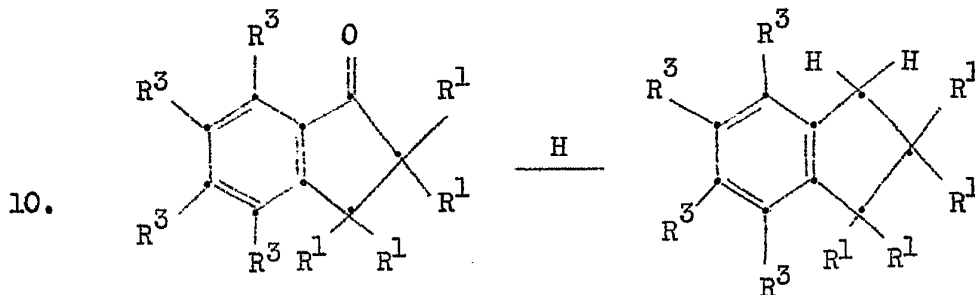
15. La polialquilación directa de indano puede efectuarse de manera convencional, empleando catalizadores de Friedel-Crafts regulares o catalizadores de alquilación de ácido protónico (por ejemplo,  $H_2F_2$ ,  $H_3PO_3$ ,  $H_2SO_4$ ). Por ejemplo, el 4,5,6-tri-isopropilindano, el 4,5,6-tri-ciclohexilindano, el di-secubutilindano y el di-ciclohexilindano se preparan por el procedimiento de Pokrovskaya y colaboradores: E.S. Pokrovskaya y T.G. Stepantseva, J. Gen. Chem. U. S. S. R. 9, 1953 (1939); idem., Tr. Inst. Nefti, Akad. Nauk S.S.S.R., 1, No 2, 300 (1950); E.S. Pokrovskaya y R.Y. Sushchik, J. Gen.



Chem. U.S.S.R., 9, 2291 (1939); Patinkin, S.H. y B.S. Friedman, Friedel-Crafts and Related Reactions, Vol. II. Parte I, Interscience Publishers, Nueva York, páginas 72-73 (1964).

2. Reducción de 1-indanonas:

- 5. Esta reacción general para la preparación de indanos se efectua como sigue:



- 15. donde  $R^1$  tiene el significado expuesto antes y  $R^3$  se elige en el grupo constituido por el hidrógeno, un radical alquílico con 1 a 6 átomos de carbono o un radical cicloalquílico, a condición de que uno por lo menos de los símbolos  $R^3$  debe ser hidrógeno. La reducción puede efectuarse por los métodos siguientes:

- 20. a) Reducción por medio de zinc y ácido clorhídrico (Clemmensen).



- b) Reducción de hidrazina en presencia de una base (Wolff-Kishner); véase, por ejemplo, Ferrero y Helg., *Helv. Chim. Acta*, 42, 2111 (1959).
- c) Hidrogenación catalítica.

5. Los métodos para reducir los carbonilos son procedimientos bien conocidos, familiares a los químicos expertos en la materia, y no necesitan explicarse más.

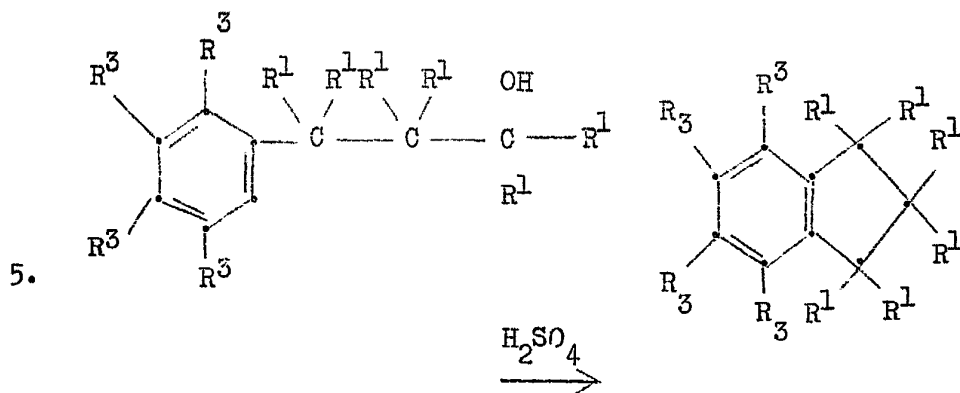
Las 1-indanonas requeridas se obtienen con facilidad por los procedimientos señalados previamente en la literatura.

- 10. a) El procedimiento de acilación-alquilación combinadas de Hart y Tebbe, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 3286 (1950), da por resultado derivados de 1-indanona de los tipos requeridos. Por ejemplo, a partir de p-xileno se obtienen: la 4,7-dimetil-1-indanona, la 2,4,7-trimetil-1-indanona, la 3,4,7-trimetil-1-indanona, etc.

Del mismo modo pueden prepararse muchos otros homólogos a partir de otros bencenos disustituidos o trisustituidos, empleando muchos agentes de ciclialquilación diferentes.

- 20. J. Colonge y L. Pichat, *Bull. Soc. Chim.* 1949, 423, describen la preparación de la 3,3,5,7-tetrametil-1-indanona a partir de metaxileno y ácido dimetilacrílico.

### 3. Método de la ciclodeshidratación:



donde los simbolos  $R^1$  y  $R^3$  tienen el significado expuesto antes.

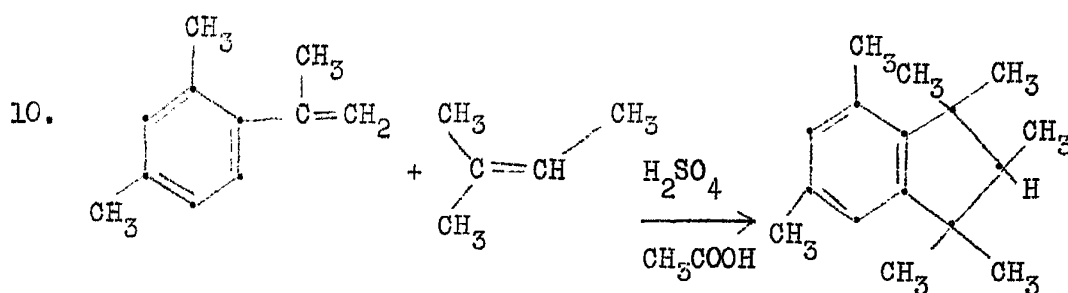
10. Este método es el más versátil de todos los que sirven para la preparación de los indanos substituidos. Fue investigado extensamente por primera vez por R.O. Roblin, Jr., D. Davidson y M.T. Bogert, J. Am. Chem. Soc., 57, 152 (1935), que prepararon 1-metil-1-etilindano, 1,1,2-trimetilindano, el 1,1-dimetilindano, el 1,1,3-trimetilindano y el 1,1,3,3-tetra-metilindano.
15. Desde este primer trabajo, el método ha sido utilizado extensamente por otros. Por ejemplo, L.I. Smith y L.J. Spillane (J. Am. Chem. Soc., 65, 207 (1943)) prepararon el 1,1,3,3,4,6-hexametilindano por la técnica de la ciclodeshidratación. Weber y colaboradores han sintetizado el 1,1,3,5-tetrametil-3-n-propilindano y el 1,1,3,5-tetrametil-3-isonutilindano.
- 20.

4. Cicloaddición de olefinas a estirenos:

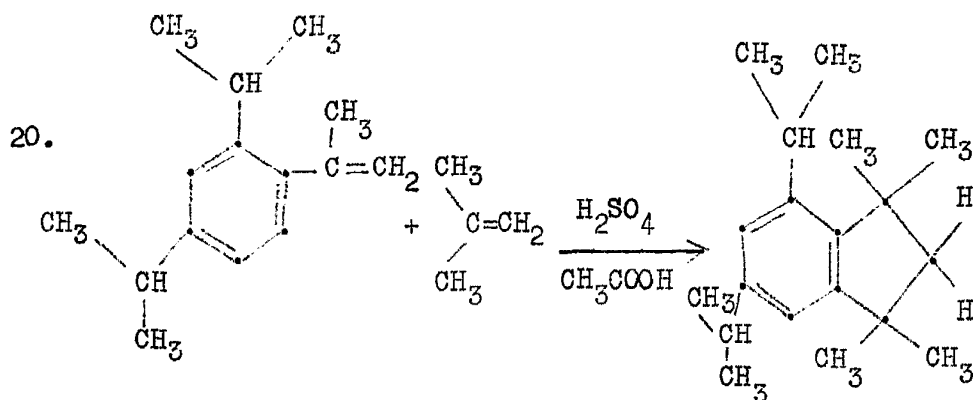


Este método general para la preparación de indanos polialquilados mediante reacción de estirenos y olefinas en presencia de ácido sulfúrico fue revelado en la patente norteamericana Nº 2.851,501.

5. De manera similar pueden obtenerse polialquilindanos útiles para preparar derivados acílicos de valor herbicida, empleando olefinas y estirenos sustituidos apropiados, por ejemplo:



15.    alfa,2,4-trimetil-    2-metil-  
          estireno            -2-buteno

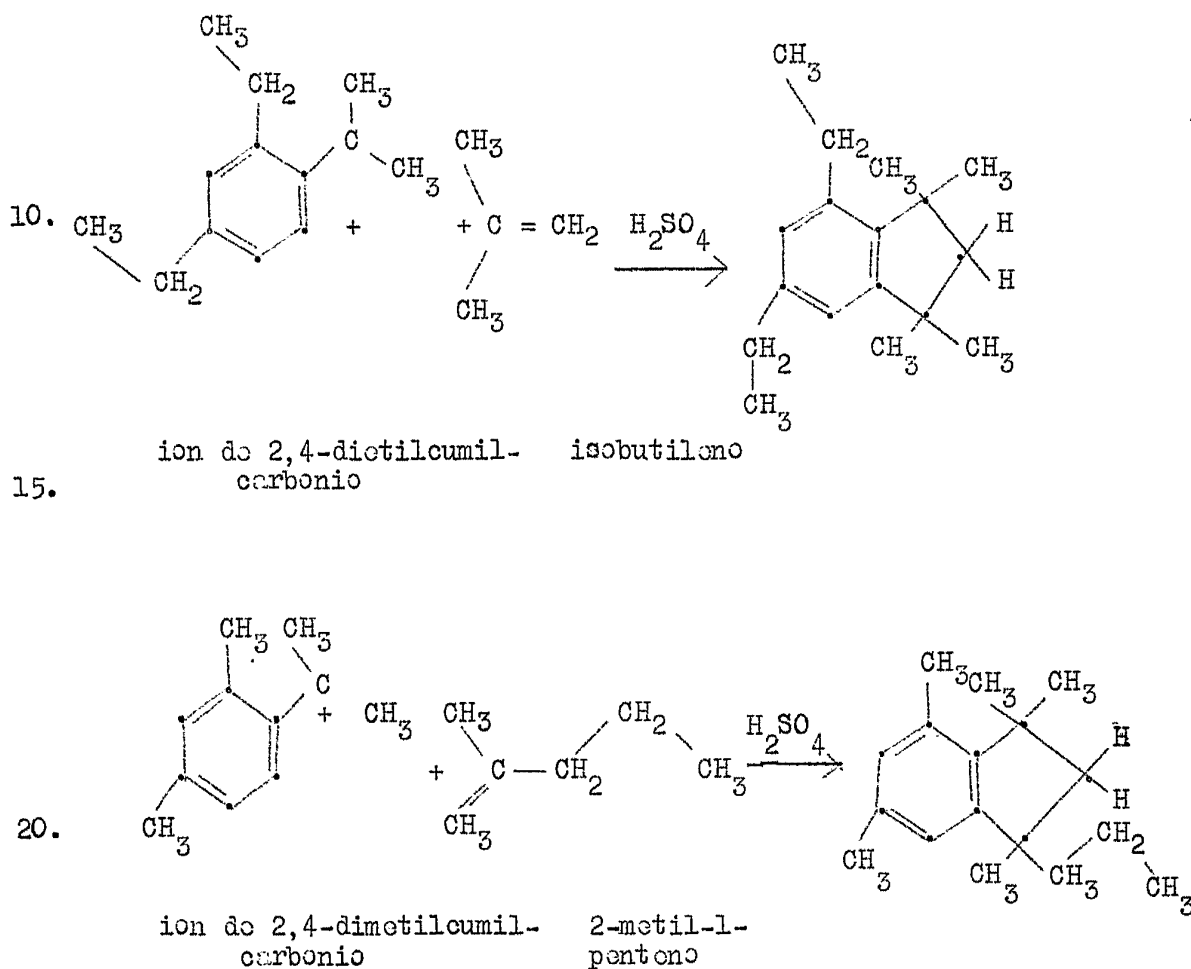


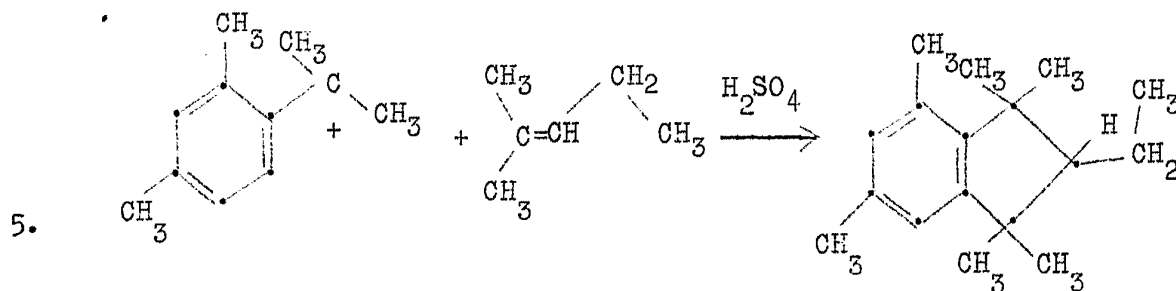
25.    alfa-metil-2,4-diisopro-    isobutileno  
          pilestireno            (2-metil-1-  
                                  -propeno)



5. Cicloaddición de olefinas a iones de p-cumilcarbonio  
apropiadamente substituidos

Pueden prepararse polialquilindanos útiles para la preparación de los derivados acíclicos de actividad herbicida procediendo así:



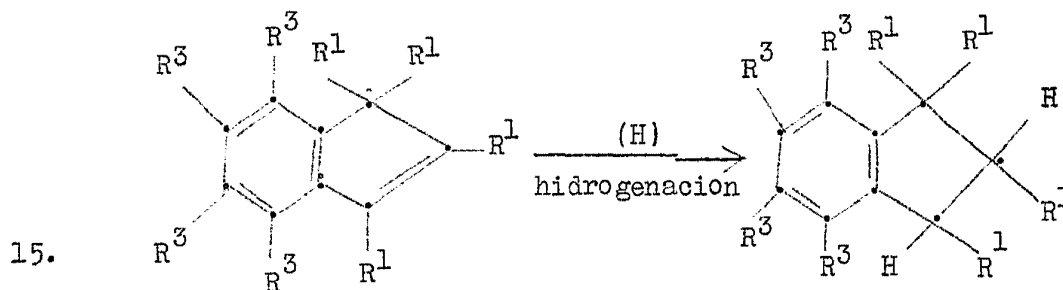


ion de 2,4-dimetilcumil-carbonio

2-metil-2-penteno

10.

6. Hidrogenación de indenos substituidos



donde los símbolos R<sup>1</sup> y R<sup>3</sup> tienen el significado expuesto antes.

20.

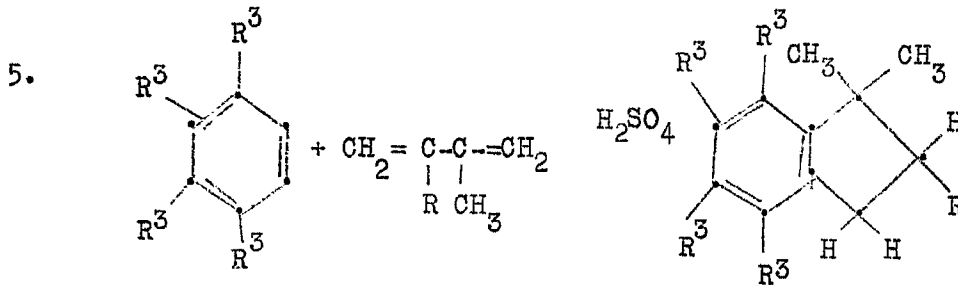
7. Indanos por cicloadición de 1,3-butadienos a hidrocarburos atomáticos:

En la patente norteamericana N° 3.152,192 y en la paten-



te francesa N° 1.377.388 se ha revelado un método en una sola etapa para la preparación de indanos polialquilados.

Esta reacción puede esquematizarse así:



10. donde el símbolo R<sup>3</sup> tiene el significado expuesto antes y R designa hidrógeno o metilo.

como se ha dicho antes, los compuestos acílicos utilizados conforme a este invento pueden prepararse acilando los hidrocarburos de indano polialquílicos o cicloalquílicos

15. generadores que ya se han citado. Los procedimientos de acilación empleados con los más o menos convencionales que implican el uso de cloruros de ácido o anhídridos tratados con un "ácido Lewis". En la actualidad se prefiere el cloruro de aluminio anhidro.

20. Para preparar derivados de formilo (aldehidos) por la técnica de acilación expuesta antes, debe usarse una mezcla gaseosa de HCl anhidro y CO; para producir in situ el "cloruro de formilo" deseado, que es demasiado inestable para existir en estado libre (reacción de Gatterman-Koch). Una via alterna-



tiva para la síntesis de los derivados de formilo implica la clorometilación de los hidrocarburos de indano polialquílicos o cicloalquílicos generadores, seguida por conversión a los correspondientes aldehidos (derivado de formilo), procedimientos que son bien conocidos y convencionales.

5. La actividad herbicida de los compuestos de este invento está demostrada por las pruebas siguientes: se plantaron en tierra, en condiciones de invernáculo, semillas de dos tipos, por lo menos, de variedades comunes de malas hierbas, de la clase de la avena o silvestre (*Avena fatua*), bromo (*Bromus secalinus*), cola de zorra (*Setaria faberii*), "barnyard grass" (*Echinochloa crusgalli*), "crabgrass" (*Digitaria ischaemum*), "nut grass" (*Cyperus esculentus*), "Johnson grass" (*Sorghum halepense*), lengua de vaca (*Rumez crispus*), juliana (*Barbarea vulgaris*), álcine (*Stellaria media*), biengranada (*Amaranthus retroflexus*), "velvet leaf" (*Abutilon theophrasti*) y hierba racimosa (*Chenopodium album*). Inmediatamente después de la plantación, se roció la superficie del suelo con soluciones o suspensiones acuosas de estos compuestos, de modo que se aplicara el equivalente de 16 libras del compuesto en examen por acre de superficie de suelo. Las soluciones o suspensiones acuosas se produjeron agitando en agua soluciones acotónicas y/o alcohólicas de estos compuestos. Tres semanas después de la aplicación del rociado se determinó la actividad herbicida de los compuestos comparando con las zonas de control no tratadas. La actividad observada
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



Se expone en la tabla que sigue, la cual indica el coeficiente medio de actividad de dos o más de las variedades de malas hierbas incluídas en las pruebas, expresado como represión porcentual del crecimiento.

5.

T A B L A I

Ejemplo n°	Compuesto	% de represión total de las malas hierbas
10.	1. Testigo	0
	2. 1,1,4,7-tetrametil-5-indanilmetilcetona	95
15.	3. 1,1,4,6-tetrametil-5-indanilmetilcetona	100
	4. 1,1,2,4,6-pentametil-5-indanilmetilcetona	100
	5. 1,1,4,6,7-pentametil-5-indanilmetilcetona	100
	6. 1,1-dimetil-4,7-dietil-6-indanilmetilcetona	100
	7. 1,1-dimetil-4,6,7-trietil-5-indanilmetilcetona	100
20.	8. 1,1,2,4-tetrametil-5-indanilmetilcetona	100
	9. 1,1,4-trimetil-7-isopropil-5-indanilmetilcetona	100
	10. 1,4-dimetil-1-etil-7-isopropil-6-indanilmetilcetona	100
	11. 1,1,4-trimetil-6-isopropil-5-indanilmetilcetona	100
25.	12. 1,1,4,5-tetrametil-7-isopropil-6-indanilmetilcetona	100



T A B L A I (continuación)

	13.	1,1,2-trimetil-6-isopropil-4-indanilmetilcetona	100
	14.	1,1,4,6-tetrametil-7-isopropil-5-indanilmetil- cetona	95
5.	15.	1,1,4,7-tetrametil-6-isopropil-5-indanilmetil- cetona	100
	16.	1,1-dimetil-4-etil-7-isopropil-5-indanilmetil- cetona	100
	17.	1,1-dimetil-4,6-diisopropil-5-indanilmetilcetona	100
10.	18.	1,1-dimetil-4,6,7-triisopropil-5-indanilmetilce- tona	100
	19.	1,1,4,6-tetrametil-5-indaniletilcetona	100
	20.	1,1,4,7-tetrametil-6-indaniletilcetona	100
	21.	1,1,6-trimetil-5-indanilmetilcetona	45
	22.	1,1-dimetil-4,6-diisopropil-5-indaniletilcetona	100
15.	23.	1,1,4,7-tetrametil-6-indanil-n-propilcetona	95
	24.	1,1,4,6-tetrametil-5-indanil-i-propilcetona	100
	25.	1,1,4,7-tetrametil-5-indanil-i-propilcetona	100
	26.	1,1,4,7-tetrametil-6-indanil-i-propilcetona	100
	27.	1,1-dimetil-4,6-diisopropil-5-indanil-i-propil- cetona	100
20.	28.	1,1,4-tetrametil-5-indanil-n-propilcetona	100
	29.	1,1-dimetil-4,6-diisopropil-5-indanil-n-pro- pilcetona	100
	30.	1,1,4,7-tetrametil-6-indanilmetilcetona	95
	31.	1,4-dimetil-1-etil-7-isopropil-5-indanilmetil- cetona	100
25.	32.	1,1,4,7-tetrametil-5-indaniletilcetona	100



T A B L A I (continuación)

	33.	1,1,5,6-tetrametil-4-indanil-metilcetona	95
	34.	1,1,5,6-tetrametil-4-indanil-etilcetona	100
5.	35.	1,1,5,6-tetrametil-4-indanil-n-propilcetona	95
	36.	1,1,5,6-tetrametil-4-indanilisopropilcetona	95
	37.	1,1,2,5,6-pentametil-4-indanilmetilcetona	100
	38.	1,1-dimetil-6-isopropil-4-indanilmetilcetona	95
	39.	1,1-dimetil-6-isopropil-4-indaniletilcetona	100
10.	40.	1,1-dimetil-6-isopropil-4-indanil-n-propilcetona	90
	41.	1,1-dimetil-6-isopropil-4-indanilisopropilcetona	100
	42.	1,1,4,6,7-pentametil-5-indaniletilcetona	100
	43.	1,1,4,6,7-pentametil-5-indanil-n-propilcetona	100
	44.	1,1,4,6,7-pentametil-5-indanilisopropilcetona	100
15.	45.	1,1-dimetil-4-etil-5-indanilmetilcetona	100
	46.	1,1,6-trimetil-4-etil-5-indanilmetilcetona	100
	47.	1,1-dimetil-4,6-diisopropil-7-indaniletilcetona	100
	47a.	1,1,2,3,4,6-hexametil-5-indanilciclohexilcetona	90
20.	47b.	1,1,2,3,3,7-hexametil-5-ciclohexil-6-indanil-n- -amilcetona	90

Los compuestos preferidos de este invento por ser herbicidas muy activos, pueden usarse con concentraciones relativamente bajas, como puede verse por los resultados siguientes:



E J E M P L O 48

Se roció una solución en agua-etanol de 1,1-dimetil-4,6-diisopropil-5-indanilmetilectona sobre terreno que se había sembrado recientemente con malas hierbas de "crabgrass"

5. (*Digitaria ischaemum*), grama del centeno (*Lolium perenne*), "barnyard grass" (*Echinochloa crusgalli*), "Johnson grass" (*Sorghum halepense*), "witchgrass" (*Panicum capillare*), bromo (*Bromus secalinus*), avena loca (*Avena fatua*) y cola de zorra (*Setaria faberii*). La aspersión se efectuó con un promedio de 3 libras de agente herbicida activo por acre de superficie de terreno. Al cabo de 2 1/2 semanas aproximadamente de la aspersión, un examen de la zona tratada demostró una represión del 90 al 100% de estas especies herbáceas indeseables, en comparación con las zonas no tratadas.
- 10.

15.

E J E M P L O 49.

Se roció 1,1-dimetil-4-etil-7-isopropil-5-indanilmetilectona, disuelta en una solución de naftaleno metilado-alcohol, sobre terreno que se había sembrado con avena loca (*Avena fatua*), "crabgrass" (*Digitaria ischaemum*), "barnyard grass" (*Echinochloa crusgalli*) y cola de zorra (*Setaria faberii*), efectuando la aspersión de modo que se aplicara el equivalente de 4 libras de agente herbicida por acre de superficie de terreno. Tres semanas después de la aplicación del rociado se inspeccionó la zona tratada y se observó una

20.

25.



represión del 90 al 100% de estas especies de malas hierbas en comparación con las zonas no tratadas.

E J E M P L O 50

- 5. Se roció una emulsión oleoso-acuosa de 1,1-dimetil-4,6-diisopropil-5-indaniletiletona sobre terreno que había sido sembrado con avena loca (*Avena fatua*), "crabgrass" (*Digitaria ischaemum*), cola de zorra (*Setaria faberii*), "barnyard grass" (*Echinochloa crusgalli*) y bromo (*Bromus secalinus*). La
- 10. aspersión se efectuó de modo que se aplicara el equivalente de 4 libras del compuesto químico por acre de superficie de terreno, y en el momento de la aspersión no habían plantas en crecimiento dentro de la zona tratada. A las tres semanas
- 15. aproximadamente de la aplicación del rociado, una inspección de la zona tratada reveló que se había obtenido del 95 al 100% de represión de las especies vegetales indeseables, en comparación con las zonas no tratadas o de control.

E J E M P L O 51

- 20. Unas parcelas de terreno se plantaron a la vez con arroz y "barnyard grass" (*Echinochloa crusgalli*) y se rociaron inmediatamente con suspensiones acuosas de 1,1-dimetil-4,6-diisopropil-5-indaniletiletona, en proporción comparable a tres libras del agente químico activo por acre de superficie de terreno. A las 12 semanas aproximadamente de la
- 25.

317860



Aspersión, un examen de la zona tratada demostró que se había obtenido el 95% de represión del "barnyard grass", sin daño apreciable para la cosecha de arroz.

5. E J E M P L O 52.

10. Unas parcelas de terreno con arroz palay transplantado se sembraron con "barnyard grass" (*Echinochloa crusgalli*) y luego se rociaron con emulsiones acuosas de 1,1-dimetil-4,6-diisopropil-5-indanileticetona, de modo que se obtuvieron un promedio de aplicación comparable a 2 libras del agente químico activo por acre de superficie de terreno. Las plantas de arroz tenían aproximadamente 8 pulgadas de altura en el momento de la aspersión y muchas de ellas presentaban retoños de 3 a 4 pulgadas. Si se desea lograr la eliminación prácticamente completa de la vegetación mediante el uso o más de los compuestos de este invento, es necesario aplicar una proporción mayor del agente químico, por ejemplo de 20 a 40 libras de éste por acre, a fin de obtener la esterilización substancial del terreno.

15. El control eficaz de las malas hierbas acuáticas

20. Si se desea lograr la eliminación prácticamente completa de la vegetación mediante el uso o más de los compuestos de este invento, es necesario aplicar una proporción mayor del agente químico, por ejemplo de 20 a 40 libras de éste por acre, a fin de obtener la esterilización substancial del terreno.

25. El control eficaz de las malas hierbas acuáticas



puede lograrse con concentraciones muy bajas de los compuestos herbicidas de este invento, como lo demuestran los resultados siguientes:

5. E J E M P L O 53.

10. A agua en que crecían hierbas acuáticas emergidas de la especie helecho de agua (Salvinia rotundifolia) se aplicó cada uno de los compuestos que se mencionan a continuación, procediendo de manera que se obtuviera un promedio de 10 partes del agente químico activo por 1 millón de partes de agua:

Compuesto A - 1,1,4,7-tetrametil-6-isopropil-5-indanilmetilcetona.

15. Compuesto B - 1,1,4,5-tetrametil-7-isopropil-6-indanilmetilcetona.

Compuesto C - 1,1,4,6,7-pentametil-5-indanilmetilcetona.

20. Compuesto D - 1,1-dimetil-6-isopropil-4-indanilmetilcetona.

Compuesto E - 1,1,5,6-tetrametil-4-indaniletilcetona.

Compuesto F - 1,1,4,6-tetrametil-5-indaniletilcetona.

Compuesto G - 1,1,4,7-tetrametil-5-indaniletilcetona.

25. A las tres semanas aproximadamente de la intro-



ducción de los compuestos en los sistemas acuosos que contienen las plantas de helecho acuático, una inspección reveló que se había obtenido una represión del 90 al 100% de las malas hierbas.

5.

E J E M P L O 54.

10.

Se añadió un promedio de 10 partes de 1,1,6-trimetil-4-etil-5-indanilmotilcetona por cada millón de partes de agua en que crecían hierbas acuáticas sumergidas de la especie *Elodea canadensis*.

15.

Tres semanas después de la adición de este compuesto al agua, una inspección reveló que se habían obtenido la represión del 90% de las hierbas acuáticas indeseables.

20.

Los compuestos aptos para usar en este invento pueden prepararse por condensación de un hidrocarburo con una diolefina, para formar el indano deseado, seguido por acetilación del indano para obtener los acilindanos englobados en el ámbito de esta exposición. Aunque la preparación de dichos acilindanos no constituye parte del invento que aquí se expone y dicha preparación puede efectuarse por diversos métodos, a continuación se presentan ejemplos de preparaciones específicas de los compuestos englobados dentro del ámbito de este invento.

25.



E J E M P L O 55.

Preparación de la 1,1,4,6,7-pentametil-5-indanilmetilcetona

(Compuesto nº 5 de la Tabla I)

A una mezcla de 400 partes de 1,2,4-trimetilbenceno  
5. y 185 partes de  $H_2SO_4$  al 93%, se añadió despacio una solución  
de 68 partes de isopreno y 118 partes de 1,2,4-trimetilbenceno.  
Se prosiguió la adición por 4 a 5 horas a temperatura de  $-6^\circ$   
a  $0^\circ C$ . Terminada la adición, se separó la capa inferior,  
ácida, y se lavó la capa oleosa con soluciones de NaOH diluído  
10. y  $NaHCO_3$  diluído. El 1,2,4-trimetilbenceno sin reaccionar se  
recuperó por destilación y, destilando a presión reducida,  
se recobraron 132 partes de 1,1,4,6,7-pentametilindano.

94 partes de 1,1,4,6,7-pentametilindano así producido  
se disolvieron en 150 cc de  $CCl_4$  y esta solución se añadió  
15. despacio a una mezcla de 80 partes de  $AlCl_3$  anhidro y 48 par-  
tes de cloruro de acetilo en 500 cc de  $CCl_4$ , a temperatura  
de 1 a  $3^\circ C$ . Se prosiguió la adición por 2 a 3 horas y  
después se vertió en hielo la mezcla reaccional. Después de  
la sedimentación, se separó la capa inferior de  $CCl_4$  y se la  
20. lavó con agua y con solución diluída de  $NaHCO_3$ . Después de  
eliminar el disolvente  $CCl_4$ , se recuperó un producto bruto.  
La recristalización, efectuada en etanol, dio al producto  
deseado, fundente a  $64-65^\circ C$ .

317860



E J E M P L O 56.

Preparación de 1,1-dimetil-4,6-diisopropil-5-indanilmetilcetona

(Compuesto nº 17 de la Tabla I)

5. A una mezcla de 400 partes de  $H_2SO_4$  al 93% y 1000 partes de diisopropilbenceno se añadió despacio una solución de 150 partes de isopreno y 200 partes de diisopropilbenceno. Se prosiguió la adición por el mismo tiempo y con la misma temperatura que se han indicado en la preparación anterior y se efectuaron de la misma manera la separación y la recuperación del producto, lo que dió por resultado 314 partes de 4,6-diisopropil-1,1-dimetilindano.

10. Se acetiló el 4,6-diisopropil-1,1-dimetilindano siguiendo el mismo procedimiento que se ha indicado antes, salvo que se usó dicloruro de etileno en lugar de  $CCl_4$ . Después de 15. destilación en vacío, se obtuvo un producto cristalino, que fundió a 74-75°C.

E J E M P L O 57

Preparación de 1,1-dimetil-4,6-diisopropil-5-indaniletilcetona

(Compuesto nº 22 de la Tabla I)

20. Se hizo reaccionar 4,6-diisopropil-1,1-dimetilindano (preparado como en el ejemplo 56 anterior) con cloruro de propionilo, utilizando la técnica de acilación que se ha



- descrito antes en el ejemplo 55, salvo la substitución del dicloruro de etileno por tetracloruro de carbono. De 575 g del hidrocarburo se obtuvieron 636 g de 1,1-dimetil-4,6-diisopropil-5-indaniletilcetona destilada en vacío, que tiene
5. un punto de ebullición de 132-133°C a 2 mm. Después de la destilación, esta cetona se solidificó formando un producto ceroso blanco, con punto de congelación de 84°C y punto de fusión de 88°C. La cristalización en metanol dio un polvo blanco, fundente a 78-88°C. El análisis por cromatografía
10. de fase vaporosa mostró la presencia de dos isómeros. Se sometió la mezcla isomérica a resolución cromatográfica para separar los isómeros. El componente principal se obtuvo con 98% de pureza y fundió a 116-118°C. El componente secundario se obtuvo con 96% de pureza y fundió a 92-94°C.
15. A base de los estudios infrarrojos y n.m.r. se asignó al isómero de fusión más alta la estructura 1,1,-dimetil-4,6-diisopropil-5-indanil-etilcetona. El isómero de fusión más baja se identificó como 1,1-dimetil-4,6-diisopropil-7-indanil-etilcetona.

20. E J E M P L O 58

Preparación de 1,4-dimetil-1-etil-7-isopropil-5-indanilmetil-  
cetona.

(Compuesto nº 31 de la Tabla I)

317860

27



- Deshidratando 3-metil-1-penten-3-ol por el procedimiento de la patente norteamericana nº 2.381.148, se produjo una mezcla de 3-metil-1,3-pentadieno y 2-etil-1,3-butadieno, de punto de ebullición 114-118°C. La cicloadición de ésta
5. mezcla a p-cimeno seguida por el procedimiento general de condensación de hidrocarburo diolefínico que se expone en los Ejemplos 55 y 56, produjo 1,4-dimetil-1-etil-7-isopropilindano, líquido incoloro, de punto de ebullición 93-98°C y  $n_D^{20}$  1,5346. El derivado hidrocarburo indánico así producido se acetiló
10. por el método general del ejemplo 55, para producir el derivado cetónico 1,4-dimetil-1-etil-7-isopropil-5-indanilmetil-cetona, de punto de ebullición 137-139°C a 2 mm y  $n_D^{20}$  1,5336.

E J E M P L O 5 9

15. Preparación de 4,6-dimetil-5-indanilmetilcetona

Por la reacción combinada de acilación-alkilación entre meta-xileno y cloruro de beta-cloropropionilo, utilizando el procedimiento general descrito por Hart y Tebbe (J.A. Chem. Soc., 72, 3286 (1950)) en su preparación de

20. la 4,7-dimetil-1-indanona a partir de para-xileno, se preparó 5,7-dimetil-1-indanona. Esta cetona se obtuvo en forma de un sólido incoloro, de punto de fusión 76-79°.

Se redujó la cetona por el método de Wolff-Kishner

317860

27



(modificación de Huang-Minlon) utilizando hidrato de hidrazina al 85%, disolvente de dietilenglicol y escamas de sosa cáustica, para producir el correspondiente hidrocarburo, 4,6-dimetilindano, líquido incoloro, de punto de ebullición 61° (2mm) y  $n_D^{20}$  1,5325.

5.

La acetilación del hidrocarburo anterior por el método del ejemplo 55, utilizando como disolvente dicloruro de etileno, dio un rendimiento del 95%, 4,6-dimetil-5-indanilmetilcetona, líquido incoloro, de punto de ebullición 106° (2 mm) y  $n_D^{20}$  1,5459.

10.

EJEMPLO 60

Preparación de 4,6,7-trimetil-5-indanilmetilcetona

De manera semejante, partiendo de pseudocumeno (1,2,4-trimetilbenceno), se prepararon los compuestos siguientes:

- (a) 4,5,7-trimetil-1-indanona, sólido incoloro, de punto de fusión 111-113°.
- (b) 4,5,7-trimetilindano, material incoloro, de punto de ebullición 79° (1 mm), que se solidificó inmediatamente después de la destilación; punto de fusión, 46-47°;
- (c) 4,5,7-trimetil-6-indanilmetilcetona, sólido incoloro, de punto de fusión 62-64° (en metanol).

15.

20.

317860



EJEMPLO 61

Preparación de 6-isopropil-1,1,4-trimetil-5-indanaldehido

(a) 5-clorometil-6-isopropil-1,1,4-trimetilindano

5. Agitando, se calentó a 65°C una mezcla de 28 g de cloruro de zinc, 41,5 g de paraformaldehido y 202 g de 6-isopropil-1,1,4-trimetilindano, y se hizo pasar por la mezcla cloruro de hidrógeno durante una hora y 40 minutos a temperatura de 65-75°C. Se consumieron 56 g de cloruro de hidrógeno.

10. Se enfrió la solución hasta 30°C y se separó la capa inferior (58 g); la capa superior se agitó durante 15 minutos con 18 g de bicarbonato sódico. Se filtró la solución y se destiló el filtrado en vacío y en presencia de 2 g de carbonato sódico anhidro. Se recogieron, además de 64 g de 6-isopropil-1,1,4-trimetilindano recuperado, 143 g de 15. 5-clorometil-6-isopropil-1,1,4-trimetilindano, en forma de un aceite incoloro, que hierve a 112°/0,5 mm de Hg;  $n_D^{20}$  1.5375.

(b) 5-formil-6-isopropil-1,1,4-trimetilindano

20. Se sometió a reflujo durante 3 horas, con agitación una mezcla de 135 g de 5-clorometil-6-isopropil-1,1,4-trimetilindano, 261 g de ácido acético, 175 g de agua y 244 g de hexametilentetramina.

317860



- Se añadieron 261 g de ácido clorhídrico al 37% y se sometió la solución a reflujo durante 45 minutos, con agitación, se separó y se le lavó hasta neutralidad. Después de eliminar el benceno por destilación, se fraccionó el aceite
5. restante en una columna empacada de 9" y se obtuvo el producto principal en forma de un aceite viscoso, de punto de ebullición 121-124°C. Este aceite cristalizó y fue purificado por cristalización en metanol. El aldehído deseado resultó ser un compuesto blanco cristalino, de punto de fusión 78,5-80,1°C.
10. El producto tiene olor de almizcle.

- De manera semejante pueden prepararse varios otros compuestos englobados en el ámbito de este invento. Se ha comprobado que demuestran actividad herbicida productos recuperados por destilación en vacío y que no se requiere
15. ulterior purificación de los compuestos.

= . . =



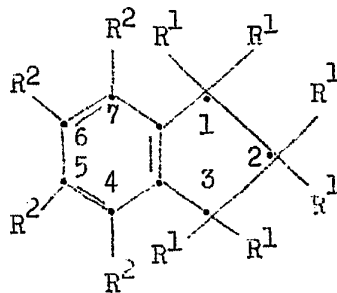
317860

NOTA

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente estadounidense serial nº 399.904 del 28 de Septiembre de 1964.

5. 1. Un método para preparar una composición destinada a combatir las malas hierbas, caracterizado por disolverse o dispersarse en un excipiente para la agricultura un compuesto de la fórmula

10.



15. donde R<sup>1</sup> se elige en el grupo constituido por el hidrógeno y los grupos alquílicos provistos de 1 a 3 átomos de carbono en total, a condición de que uno por lo menos de los grupos R<sup>1</sup> sea hidrógeno; y donde R<sup>2</sup> se elige en el grupo cons



279  
317860

tituido fundamentalmente por el hidrógeno, los grupos alquílicos provistos de 1 a 6 átomos de carbono en total, los grupos acílicos y los grupos cicloalquílicos, a condición de que uno por lo menos de los grupos  $R^2$  debe ser un grupo acílico.

5.

2. Un método como se define en la reivindicación 1, en el que se usa un compuesto cuyos radicales acílicos se derivan de un ácido alcalino con 1 a 6 átomos de carbono.

10.

3. Un método como se define en la reivindicación 1, en el que se usa un compuesto cuyos radicales acílicos se derivan de un ácido alcalino con 1 a 6 átomos de carbono.

4. Un método como se define en la reivindicación 1, en el que el compuesto es la 1,1-dimetil-4,6-disisopropil-7-indaniletilecetona.

15.

5. Un método como se define en la reivindicación 1, en el que el compuesto es la 1,1,6-trimetil-4-etil-5-indanilmetilecetona.

20.

6. Un método como se define en la reivindicación 1, en el que el compuesto es la 1,1,2,4,6-pentametil-5-indanilmetilecetona.

7. Un método como se define en la reivindicación 1, en el que el compuesto es la 1,1,4,6-tetrametil-5-indaniletilecetona.



317860

8. Un método como se define en la reivindicación 1, en el que el compuesto es la 1,1-dimetil-4,6-diisopropil-5-indanilisopropilcetona.

5. 9. Un método como se define en la reivindicación 1, en el que el compuesto es la 6-isopropil-1,1,4-trimetil-5-indanilotilectona.

10. Un método para preparar una composición destinada a combatir las malas hierbas.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 31 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 27 Septiembre 1965

p.a.

JAIMÉ ISERN

D. P.