

PATENTE DE INVENCIÓN

I.C.I. Case Nº PP. 20376

35625



Memoria Descriptiva

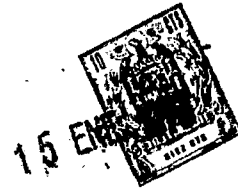
sobre:

**PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPLE
JOS SOLIDOS DE BIPIRIDILIO**

Solicitante:

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres
S.W.1., Inglaterra.

Este invento se refiere a un procedi-
miento para preparar complejos solidos de bupiridilio, util
para matar plantas. Los herbicidas de sales de bupiridi-
lio se han hecho ya disponibles para empleo en la forma
5. de soluciones acuosas que contienen agentes humectantes



y/o inhibidores de corrosión, según se describe en las patentes británicas Nos. 813.531 y 913.413.

De acuerdo con el presente invento provee

5. mos un procedimiento para matar o dañar seriamente plantas, que comprende aplicar a las mismas un complejo de ión herbicida de bipyridilio en unión de un metal de transición (según se define a continuación) y un ligando halogénico o pseudohalogénico.

10. Definimos un metal de transición como un metal de los grupos IIIA al VIIIA o IB al VIB de la Tabla periódica según Mendeláyev, y que aparezca en cualquiera de los tres primeros periodos largos. Esta definición incluye las tierras raras.

15. Preferiblemente, el complejo empleado en el procedimiento según el invento se forma con un ión de metal de transición elegido de entre los metales de número atómico entre el 25 y el 28 inclusive, es decir, de entre manganeso, hierro, cobalto y níquel.

20. Más preferiblemente, el complejo empleado en el procedimiento de acuerdo con el invento se forma a partir del ión 1,1'-dimetil-4,4'-bipyridilio

25. En otro aspecto, el invento provee un complejo de un ión herbicida de bipyridilio con un ión de un metal de transición elegido de entre titanio, manganeso, cobalto, níquel, cinc, mercurio, arsénico, selenio, antimonio, estaño y bismuto, y un ligando halogénico o pseudohalogénico elegido de entre los

30. iones cloruro, bromuro, yoduro, cianuro, cianato,



tiocianato, isotiocianato y selenocianato.

Los complejos son materiales cristalinos sólidos y que presentan generalmente, coloraciones brillantes. Usualmente no presentan puntos de fusión bien definidos, pero se descomponen gradualmente por encima de 200°C. Algunos ejemplos de sales herbicidas de bupiridilo que forman tales complejos incluyen la siguiente:

- dibromuro de 1,1'-etilen-2,2'-bupiridilio.
- 10. dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bupiridilio
- dicloruro de 1,1'-di-2-hidroxietyl-4,4'-bupiridilio.
- dicloruro de 1,1'-bis-3,5-dimetilmorfolincarbonilmetil-4,4'-bupiridilio.
- 15. dicloruro de 1-(2-hidroxietyl)-1-metil-4,4'-bupiridilio.
- dicloruro de 1,1'-di-carbamoilmetil-4,4'-bupiridilio.
- dicloruro de 1,1'-di-N-metilcarbamoilmetil-4,4'-bupiridilio.
- 20. dicloruro de 1,1'-bis-N,N-dimetilcarbamoilmetil-4,4'-bupiridilio.
- dicloruro de 1,1'-bis-N,N-dietylcarbamoilmetil-4,4'-bupiridilio.
- 25. dicloruro de 1,1'-diacetonil-4,4'-bupiridilio.
- dibromuro de 1,1'-di toxicarbonilmetil-4,4'-bupiridilio.
- dibromuro de 1,1'-dialil-4,4'-bupiridilio.

Las sales de bupiridilo arriba enumeradas son todas cloruros o bromuros, que es la forma en



que se encuentran usualmente. Sin embargo, muchos otros haluros o pseudohaluros, por ejemplo los yoduros, tiocianatos o selenocianatos, pueden emplearse al formar los complejos del invento.

5. Ejemplos de metales de transición que pueden emplearse para formar complejos de acuerdo con el presente invento son titanio, manganeso, cobalto, níquel, cinc, mercurio, arsénico, selenio, antimonio, estaño y bismuto.

10. Ejemplos de ligandos halogénicos son los iones cloruro, bromuro y yoduro; ejemplos de ligandos pseudohalogénicos son los iones cianuro, cianato, tiocianato, isotiocianato y selenocianato.

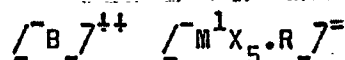
15. Los complejos pueden tener varias fórmulas generales pero las siguientes son las más usualmente encontradas:



20. en las que B es un ión herbicida de bupiridilo, M es un ión de metal de transición divalente, y X es un ligando halogénico o pseudohalogénico.

Los complejos pueden contener otros ligandos además de los halogénicos y pseudohalogénicos.

25. Por ejemplo, un tercer tipo de complejo según el invento tiene la fórmula general:



30. en la que M^1 es un ión metálico de transición triva



lente y R es un ligando neutro, por ejemplo H_2O , NH_3 , o una molécula de amina, por ejemplo piridina. Pueden también contener otros cationes además del ión bipyridilo, por ejemplo K^+ .

5. Los complejos se obtienen convenientemente añadiendo haluros o pseudohaluros de metal de transición en, por lo menos, la cantidad estequiométrica necesaria para formar el complejo, a una solución de la sal de bipyridilo, por ejemplo una solución en alcohol o en alcohol/agua. La temperatura de la solución puede ser cualquiera entre 0 y $100^{\circ}C$, pero puede ser convenientemente la temperatura ambiente del lugar en que se lleva a cabo la preparación. Preferentemente, la concentración de la sal de bipyridilo en la solución es de por lo menos 10% en peso/volumen.

10. A menudo es deseable incorporar un agente humectante adecuado en herbicidas de sal de bipyridilo, y estos agentes humectantes pueden añadirse a la solución de sal de bipyridilo caliente antes de la adición del agente formador de complejos de metal de transición.

15. Los sólidos resultantes son materiales cristalinos de coloración brillante, que incluyen la masa de cualquier agua que hubiera estado originalmente presente en la solución de sal de bipyridilo como agua de hidratación de la red cristalina. Generalmente se los puede liberar por compresión de una cantidad suficiente del solvente residual para obtener un producto cristalino fácilmente manejable.

20.

25.

30.



Si se desea, el complejo sólido puede liberarse del solvente por técnicas convencionales de desecación; por ejemplo, secado a 60°C durante algunas horas es, en algunos casos, suficiente para efectuar una extracción prácticamente completa del solvente. Esto es importante donde son necesarios sólidos que contengan una gran concentración de ión biperidilo, de modo que el coste del transporte de masa pueda ser reducido a un mínimo.

5. Si se desea, los complejos sólidos pueden diluirse con material de relleno inerte. Estos rellenos inertes adecuados incluyen cloruro de potasio, nitrito de potasio, sulfato de sodio, sulfato de magnesio y sacarosa.

10. Los complejos sólidos asociados con un relleno inerte pueden prepararse de la manera siguiente:

15. A) adición, si se desea, de un componente humectante surfactante a la solución caliente de sal de biperidilo;

20. B) Mantener la solución a una temperatura elevada mientras se añade la sal de metal de transición; y

25. C) mantener la solución lo suficientemente caliente para evitar la solidificación, donde esta pueda ocurrir, mientras se añade y disuelve el material inerte sólido de relleno.

30. La concentración de ión biperidilo en la solución de sal de biperidilo es preferiblemente de



por lo menos 10 % peso/volumen. Las cantidades de sal de metal de transición y relleno inerte que se añade pueden variar dentro de gamas bastante amplias dependiendo en parte del complejo y sistema de relleno que se emplea.

5.

Se pueden obtener resultados particularmente buenos usando como relleno las formas anhidras o de poca hidratación de sales que forman hidratos, por ejemplo, sulfato de magnesio. De esta manera se

10.

pueden obtener bloques sólidos. Mediante variaciones de la cantidad de sulfato de magnesio que se añade, se puede variar la dureza del compuesto - cuanto más baja la cantidad de sulfato de magnesio que se añade, tanto más blando es el producto, y tanto más alta la concentración total de ión bipyridilio.

15.

Si, durante el proceso de enfriamiento, se agita la superficie de la solución, se pueden formar gránulos pequeños. Estas composiciones sólidas pueden ser liberadas del solvente, si se desea, por técnicas convencionales de desecación.

20.

Cuando el complejo del invento es fácilmente soluble por si mismo, los compuestos producidos con sulfato de magnesio, con o sin desecación, se disuelven rápidamente en agua fría, y muy rápidamente en agua caliente. Además, teniendo en cuenta la variación de durezas debida al contenido de sulfato de magnesio, tanto los tratamientos desecados como los no desecados rinden sólidos fácilmente manejables.

25.

Alcoholes adecuados que puedan usarse co-

30.



mo solventes en la preparación de los complejos del invento, son, por ejemplo, metanol y etanol. Puede emplearse agua sola en algunos casos.

Las composiciones herbicidas descritas a-

5. arriba tienen un número de ventajas: Así por ejemplo, estas composiciones, siendo sólidas, pueden transportarse en sacos o bolsas de papel o material plástico, en vez de en recipientes herméticos. Una segunda ventaja es que pueden prepararse sin el empleo

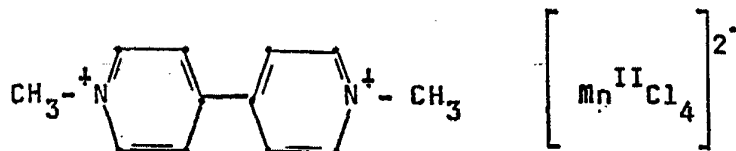
10. de maquinaria especial (por ejemplo para granular). Otra ventaja es que las formulaciones acuosas de algunos de los complejos han reducido su corrosividad.

Aunque esta particularidad no es necesaria por cuanto las composiciones del invento pueden transportarse en recipientes no metálicos, es potencialmente útil al evitar la corrosión del equipo metálico de rociado.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención. En los ejemplos, el ión 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio se denomina, por conveniencia, por su nombre usual: paraquat.

EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra la preparación de tetracloromanganato de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio de fórmula general:



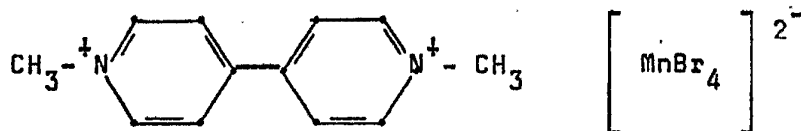


15

5. Se disolvió 1,0 gr. de cicloruro de paraquat en 10 ml. de metanol, y se añadió una solución metanólica de tetrahidrato de dicloruro de manganeso (2,0 gr. en 20 ml) agitando continuamente. Se precipitó un sólido de color amarillo pálido, que se separó por filtración y se secó en el aire.

EJEMPLO 2

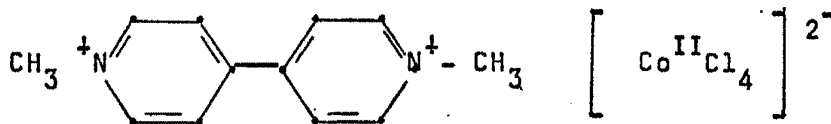
10. Este ejemplo ilustra la separación de tetrabromomanganato de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio, de fórmula general:



Se preparó de modo análogo al ejemplo 1 empleando como reactivos dibromuro de paraquat y dibromuro de manganeso. El producto es un sólido de color amarillo.

20. EJEMPLO 3

Este ejemplo ilustra la preparación de tetraclorocobaltato de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio, de fórmula general:



30. Se trató una solución de 1,0 gr. de dicloruro de paraquat en 5 ml de metanol con una solución

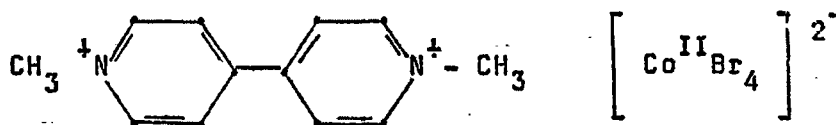


- de 2,0 gr. de hexahidrato de cloruro de cobalto en unos 20 ml de metanol. Se depositó un sólido de color verde pálido, que se separó por filtración, se secó en el aire, y se purificó por lavado con una cantidad pequeña de alcohol.
- 5.

EJEMPLO 4

Este ejemplo ilustra la preparación de tetrabromocobaltato de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio de fórmula general:

10.



15. Se preparó como en el ejemplo 3, usando dibromuro de paraquat y bromuro de cobalto como reactivo. El complejo obtenido era un sólido verde microcristalino.

EJEMPLO 5

20. Este ejemplo ilustra la preparación de tetrayodocobaltato de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio, de fórmula general



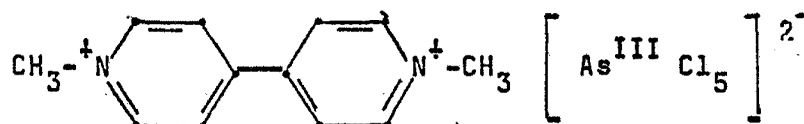
- Se disolvieron 2,0 gr. de yoduro de cobalto en 25 ml de metanol con ayuda del mínimo posible de agua añadida, y se añadió bajo agitación continua
- 30.



5. Se agitó continuamente 1,0 g de dicloruro de paraquat en 10 ml de metanol, mientras se añadían 2,0 g de cloruro de cinc en 20 ml de metanol. Se formó inmediatamente un precipitado blanco del complejo, que fué filtrado, lavado con etanol y secado en aire.

EJEMPLO 8

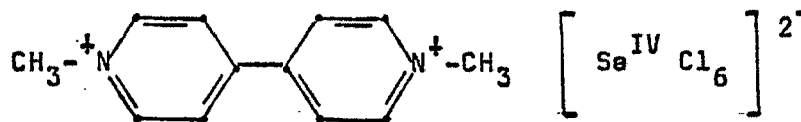
10. Este ejemplo ilustra la preparación de pentacloroarseniato de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio, de fórmula general



20. Se añadió a una solución de 1,0 g de dicloruro de paraquat en 10 ml de metanol una solución de 1,0 g de tricloruro de arsénico en 20 ml de metanol. El precipitado de color amarillo del complejo se separó por filtración, se lavó con etanol y se secó en el vacío.

EJEMPLO 9

25. Este ejemplo ilustra la preparación de hexacloroseleniato de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio de fórmula general

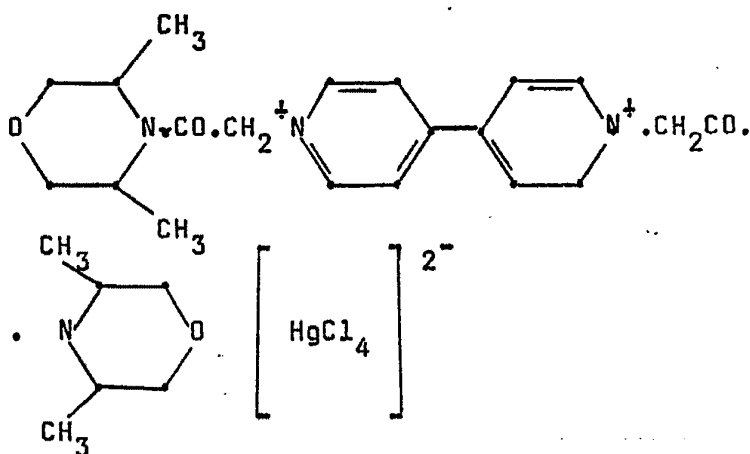




Se trató una solución de 2,0 g de dicloruro de paraquat en 10 ml de metanol con una solución de 5,0 g de cloruro selénico (SeCl₄) en 50 ml de metanol. Se formó inmediatamente un precipitado amarillo. Este precipitado se separó por filtración y se secó en aire, con lo que su color cambió a amarillo pálido mate.

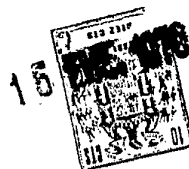
EJEMPLO 10

Este ejemplo ilustra la preparación de tetracloromercuriato de 1,1'-bis-3,5-dimetilmorfolino-carbonilmetil-4,4'-bipiridilio, de fórmula general



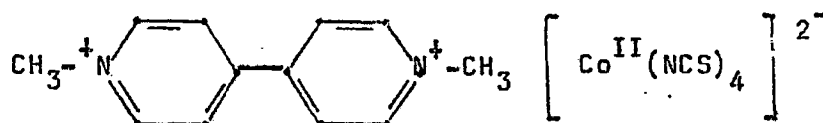
Se añadió a una solución de 2,0 g del cloruro cuaternario en 20 ml de metanol una solución caliente de 2,0 g de cloruro mercuríco en 20 ml de metanol, bajo agitación continua. Se precipitó un complejo sólido pegajoso de color blanco, que fué triturado con etanol, recogido y secado en vacío.

El complejo resultó ser higroscópico.



EJEMPLO 11

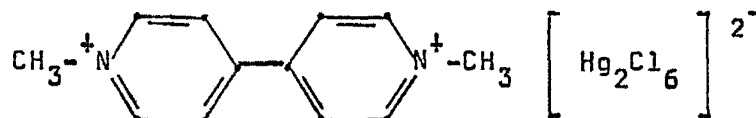
Este ejemplo ilustra la preparación del cobalto-isotiocianato de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio de fórmula general



10. Se añadió una solución de cloruro cobalto (1,2 g) en 15 ml de etanol a una solución de 1,0 g de tiocianato de potasio en 10 ml de acetona. El cloruro de potasio precipitado se recogió, y el filtrado se añadió lentamente a una solución caliente
15. de 1,5 g de tiocianato de paraquat en la cantidad mínima posible de metanol acuoso. Al enfriarse, la solución resultante depositó agujas finas, de color verde, del complejo. Estas se filtraron, se recrystalizaron en etanol/metanol, y se secaron en aire.

20. EJEMPLO 12

Este ejemplo ilustra la preparación de hexacloromercuriato de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilio, de fórmula general



30. Se disolvieron 5,5 g de cloruro de mercurio en 30 ml de agua caliente, y se les añadió una



15 FEB 1970

solución fría de 2,6 g de dicloruro de paraquat en 10 ml de agua, bajo agitación continua. Se formó un precipitado blanco del complejo, que se filtró, se lavó con agua y se secó en aire. Se obtuvieron

5. 7,5 g.

EJEMPLO 13

Una ventaja importante es la de que, cuando se los emplea como agentes para matar plantas, los complejos del presente invento generalmente presentan eficiencia biológica mejorada en comparación con los herbicidas de bupiridilo no-complejo, bajo forma de una prolongación y acentuación de su efecto herbicida. Esto se ilustra en las siguientes pruebas.

El procedimiento empleado en pruebas para evaluar el efecto fitotóxico fué como sigue: Se roció una solución acuosa que contenía un agente humectante y el compuesto a probar, a la velocidad y volumen indicados en la Tabla de Pruebas que sigue, sobre un número de plantas de ranúnculo iguales. Se observó y evaluó visualmente el daño a las plantas por comparación con controles, a los intervalos de tiempo indicados en las Tablas, y las cifras anotadas en las dichas Tablas representan el promedio de daño a las plantas, y están anotadas bajo el encabezamiento "% Muerte". Los regímenes de aplicación del compuesto de prueba se expresan en términos de Kilos de di-cación por hectárea. Por razones de conveniencia, el ión paraquat se representa en las fórmulas indicadas en las Tablas de Pruebas mediante las letras "PQ⁺⁺". Así, "PQ⁺⁺ 2Cl⁻" representa dicloruro



de paraquat.

TABLA DE PRUEBAS 1

Compuesto de Prueba	Régimen de aplicación. Kg/Ha	% Muerte después de			
		1 semana	2 semanas	3 semanas	4 semanas
$PQ^{++} 2Cl^{-}$	1/90	34	40	27	24
$PQ^{++} / FeCl_4 7^{--}$	"	37	41	36	36
$PQ^{++} / MnCl_4 7^{--}$	"	36	41	32	28

TABLA DE PRUEBAS 2

Compuesto de Prueba	Régimen de aplicación. Kg/Ha	% Muerte después de			
		1 semana	2 semanas	3 semanas	4 semanas
$PQ^{++} 2Cl^{-}$	1/90	36	44	38	37
$PQ^{++} / Hg_2Cl_6 7^{2-}$	"	43	47	46	45
$PQ^{++} / CoCl_4 7^{2-}$	"	39	46	44	42
$PQ^{++} / FeCl_5 H_2O 7^{2-}$	"	37	45	46	46

30.

Las diferencias de actividad entre los re



sultados de la Tabla 1 y los de la Tabla 2 se deben a que los dos grupos de pruebas se llevaron a cabo en diferentes épocas y bajo diferentes condiciones ambientales, cuando, según es bien sabido, el efecto herbicida de los herbicidas de bupiridilio puede acusar variaciones marcadas.

EJEMPLO 14

Este ejemplo ilustra la preparación de un compuesto herbicida sólido que comprende un complejo del ión 1,1'-dimetil-4,4'-bupiridilio con el ión cúprico.

Se revolvieron en agua (3 ml) 1,3 g de dihidrato de dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bupiridilio y 1,7 g de dihidrato de cloruro cúprico, y se añadieron 6 g de sulfato de magnesio. La mezcla se solidificó rápidamente para dar un compuesto de color marrón oscuro, que podía disolverse rápidamente en agua en la proporción necesaria para aplicación herbicida.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Inglaterra con fecha 18 de julio de 1967, bajo el nº 32934/67; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales



en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPLEJOS SOLIDOS DE BIPIRIDILIO, caracterizándose

5. por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la preparación de complejos sólidos de biperidilio, caracterizado porque comprende mezclar un haluro o pseudohaluro de metal de transición, en por lo menos la cantidad estequiométricamente necesaria para formar el complejo, con una solución de la sal de biperidilio que tiene una concentración de por lo menos 10 % en peso por volumen.

10.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende disolver un halogenuro o pseudohalogenuro de metal de transición y una forma anhidra o de baja hidratación de una sal formadora de hidratos en una solución caliente de una sal de biperidilio en la que la concentración de ión biperidilio es de por lo menos 10 % en peso por volumen, enfriando luego la solución hasta conseguir su solidificación.

15.

20.

3.- Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado porque la sal formadora de hidratos es sulfato de magnesio o sulfato de sodio.

25.

4.- Procedimiento, según la reivindicación 2 ó 3, caracterizado porque comprende además el añadir a la solución caliente de sal de biperidilio un agente surfactante-humectante.

30.

5.- Procedimiento para la preparación de complejos sólidos de biperidilio, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.



Esta Memoria consta de 19 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 16 EN 1970

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES

LIMITED

A. GOMEZ ACEBO Y CA
Firmador: F. Hernández Ruiz