

408011

-2



408011

P.- 52.328

Dow Case Nº 14 850-F

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.: C07C, A01N

Para solicitar PATENTE DE INVENCION en España por 20 años

A1 408.011 751101 C 07 C 85/180

a nombre de THE DOW CHEMICAL COMPANY

entidad norteamericana

establecida en 929 East Main Street, Midland, Michigan,
Estados Unidos de América.

por: "UN METODO DE PREPARAR COMPUESTOS DERIVADOS DE POLIA-
MINA" (Clase Internacional C07c, A01n)

408011



Esta invención se refiere a nuevos com-
puestos químicos, a un método para prepararles y a
su uso para favorecer el crecimiento de plantas su-
ministrando sustancias nutritivas metálicas neces-
5 rias, en forma aprovechable.

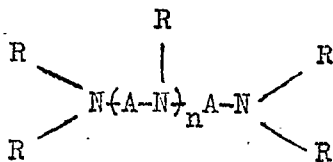
Se sabe que las plantas necesitan un -
cierto número de elementos metálicos en el terreno
para el crecimiento y desarrollo apropiados. Los me-
tales tales como el potasio, magnesio y hierro son
10 particularmente importantes aun cuando las cantidades
reales necesitadas por las plantas pueden ser peque-
ñas e incluso ser indicios, en forma por lo menos
ligeramente soluble, para ser aprovechables por las
plantas. El problema de la deficiencia de hierro apa-
15 rece frecuentemente en terrenos alcalinos en los que
puede haber gran abundancia de hierro presente, pero
encontrarse en su totalidad en forma de óxido o hi-
dróxido insolubles. Un medio eficaz para corregir el
problema de la deficiencia de hierro, ha sido la adi-
20 ción al terreno de un agente quelante para unir y -
solubilizar hierro que de otro modo no sería aprove-
chable para la alimentación de las plantas. Cuando ya
hay hierro presente en el terreno, sólo necesita aña-
dirse el propio compuesto quelante, pero si el terre-
25 no tiene deficiencia de hierro, puede añadirse el me-

408011



5 tal en combinación con el agente quelante, preferible
mente al estado de quelato de hierro formado con ante
rioridad. En época pasadas han sido utilizados a este
respecto compuestos fenólicos tales como derivados del
aldehído salicílico y aminas sustituidas tales como -
etilenodiamina carboxilada. Hemwall, Patente de EE.UU.
3.091.522, describe el uso de alcoholenodiaminas y
polialcoholenopoliaminas que poseen grupos carboxine-
10 tilo más un número limitado de grupos 2-hidroxi-3-sul-
fopropilo, como sustituyentes en los átomos de nitróge-
no. Tales compuestos son agentes quelantes eficaces pa-
ra el hierro en la mayoría de las condiciones, pero su
capacidad quelante disminuye a niveles de pH superiores.

15 Se han descubierto en la actualidad agen-
tes quelantes de hierro que ofrecen una mayor capaci-
dad de quelación de hierro a lo largo de un amplio in-
tervalo de pH y que tienen ventajas particulares sobre
los compuestos relacionados conocidos a valores altos
del pH. Estos nuevos compuestos tienen la fórmula si-
20 guiente :



408011



en la que n es un número entero comprendido entre 1
y 20 aproximadamente, A es un radical alcohileno de
2 - 3 átomos de carbono, y cada R es un grupo carbo-
ximetilo o un grupo 2-hidroxi-3-sulfopropilo, siendo
5 el número total de grupos 2-hidroxi-3-sulfopropilo
en cada molécula, mayor que el número de grupos car-
boximetilo. Estos compuestos o sus sales hidrosolubles,
pueden añadirse a terrenos deficientes en hierro apro-
vechable como tales, por ejemplo, como solución acuosa,
10 pero preferiblemente se añaden al estado de sus quela-
tos de hierro dispersados o interpuestos en un exci-
piente inorgánico o una composición fertilizante. Cuan-
do ya hay hierro presente en el terreno aunque no en
forma fácilmente aprovechable para las plantas, sólo
15 es necesario añadir los propios compuestos o, preferi-
blemente, sus sales hidrosolubles tales como las sales
de metal alcalino o de amonio, ya que el quelato de hierro
se formará entonces en el terreno.

En la familia de compuestos definida por
20 la fórmula general anterior, A puede ser propileno, tri-
metileno, o etileno y es, preferiblemente, este último.
Aunque n puede tener un valor tan alto como 20, los
compuestos preferidos son aquellos en que n tiene un
valor de 1-5. Por consiguiente, los compuestos más pre-
25 feridos de la presente invención son los derivados sus-

408011



tituidos definidos de dietilenotriamina, trietilenotetra-
tramina, tetraetilenopentamina, pentaetilenohexamina,
y hexaetilenohéptamina. Sin embargo, están incluidos
también en la invención los correspondientes derivados
de otras polialcohileno-poliaminas que se encuentran
5 comprendidos bajo la definición extensa, por ejemplo,
los derivados de dipropilenotriamina, tetrapropileno-
pentamina, 3,3'-iminobis (propilamina), nonaetilenode-
camina y polietilenopoliaminas y polipropilenopoliami-
10 nas, generalmente de peso molecular superior hasta un
máximo de peso molecular de 1000 como se ha definido.

Los sustituyentes R se definen como gru-
pos carboximetilo que tienen la fórmula $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ o como
grupos 2-hidroxi-3-sulfopropilo que tienen la fórmula
15 $-\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{SO}_3\text{H}$. Ha de comprenderse que al hablar en
esta Memoria de estos sustituyentes ácidos, no solo se
incluyen sus formas ácidas designadas e ilustradas an-
teriormente, sino que también están designadas e inclui-
das por las expresiones anteriores sus equivalentes ob-
20 vios, las sales hidrosolubles tales como las sales amó-
nicas y las sales de metal alcalino, en particular las
sales de sodio y potasio.

Como se ha indicado anteriormente, los sus-
tituyentes 2-hidroxi-3-sulfopropilo, a los que se denomi-
25 na grupos sulfonato por conveniencia, deben estar siem-

408011



pre en exceso sobre los sustituyentes carboximetilo, en una molécula particular. En otras palabras, los grupos carboximetilo pueden estar comprendidos entre cero y uno menos que el número de grupos sulfonato.

5 Los compuestos de la invención pueden prepararse mediante cualquiera de varios procedimientos ampliamente convencionales. Los grupos sulfonato pueden sustituirse en la molécula de poliamina haciendo reaccionar la poliamina en medio acuoso, con el ácido
10 3-cloro-2-hidroxiopropanosulfónico o una de sus sales o con un reactivo equivalente tal como el 2,3-epoxipropanosulfonato o la 3-sultona del ácido 2,3-dihidroxi-
15 propanosulfónico. Preferiblemente se hace reaccionar el 3-cloro-2-hidroxiopropanosulfonato sódico con la poliamina en la proporción deseada a unos 70-105°C en presencia de hidróxido sódico en exceso. Si se desea, el álcali cáustico puede añadirse después o durante la
20 reacción de la poliamina con el sulfonato. La reacción se lleva a cabo preferiblemente en solución acuosa, pero puede usarse menos de la cantidad de agua necesaria para disolver todos los reactivos.

De modo semejante, la carboximetilación de la poliamina puede llevarse a cabo mediante cualquiera de varios procedimientos convencionales y equivalentes.

25 Se hacen reaccionar cianuro sódico y formaldehído en

408011



cantidades equivalentes o en ligero exceso sobre las cantidades estequiométricas, con el compuesto de poliamina a unos 80-105°C en un procedimiento preferido. La carboximetilación puede hacerse también utilizando una combinación de glicolonitrilo y un hidróxido alcalino. La reacción de carboximetilación en cualquiera de ambos casos incluye una etapa final de hidrólisis, por ejemplo, calentamiento a reflujo de la mezcla acuosa durante varias horas.

10 Ordinariamente, la reacción de sustitución del grupo sulfonato se lleva a cabo en primer lugar, y después los átomos de hidrógeno amínico restantes son reemplazados por grupos carboximetilo. Las reacciones pueden llevarse a cabo también en orden inverso.

15 Cuando se llevan a cabo ambas reacciones, la sustitución del grupo sulfonato y la carboximetilación, el producto de reacción es una mezcla probablemente de todas las distribuciones isómeras posibles de los dos sustituyentes de la molécula de poliamina. Por ejemplo, cuando la dietilenotriamina se sustituye con tres grupos sulfonato y dos grupos carboximetilo como se indica en el Ejemplo 2 que figura a continuación, los compuestos presentes en la mezcla de reacción incluyen las sales de sodio de N,N,N"-tris(2-hidroxi-3-sulfopropil)-N',N" -bis(carboximetil)dietilenotriami-

408011-2



na, N,N',N''-tris(2-hidroxi-3-sulfopropil)-N,N''-bis(carboximetil)dietilenotriamina y la N,N,N'-tris(2-hidroxi-3-sulfopropil)-N'',N''-bis(carboximetil)dietilenotriamina. Sin embargo, ya que las propiedades quelantes de estos compuestos isómeros son sustancialmente las mismas, el aislamiento de un isómero particular no tiene importancia en el uso de los compuestos como agentes quelantes.

EJEMPLO 1

10 Se agitó a 80-90°C durante 2 horas una solución de 11,7 g de trietilenotetramina, 12,8 g de NaOH y 62,8 g de 3-cloro-2-hidroxiopropanosulfonato sódico en 122 ml de agua. La temperatura de la solución se elevó después a 95°C y se añadieron simultáneamente durante un periodo de dos horas 43 g de solución acuosa al 20% de NaOH y 35 g de solución acuosa al 16% de formaldehído. La mezcla de reacción se calentó entonces a reflujo durante otras diez horas, se enfrió, y se diluyó a un litro para determinar la capacidad de quelación de hierro. El producto era

15

20 esencialmente una solución acuosa del cloruro de sodio de la reacción más isómeros mezclados de la trietilenotetramina en la que los seis átomos de hidrógeno amínico habían sido reemplazados por cuatro grupos 2-hidroxi-3-sulfopropilo sódico y dos grupos carboximetilo sódico.

408011

-2

EJEMPLOS 2-5

5 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, se hicieron reaccionar varias polietilenopoliaminas en solución acuosa, con 3-cloro-2-hidroxipropanosulfonato sódico en presencia de hidróxido sódico, y después se hizo reaccionar con cianuro sódico y formaldehído suficiente para sustituir por grupos carboximetilo los restantes átomos de hidrógeno amínico. En un caso se hizo reaccionar la poliamina con sulfonato suficiente para reemplazar la totalidad de los átomos de hidrógeno amínico con grupos sulfonato. Asimismo se prepararon por el mismo procedimiento poliaminas sustituidas análogas que tenían una proporción inferior de sustituyentes 2-hidroxi-3-sulfopropilo.

10

15

TABLA I

Ejemplo Nº	Poliamina	Sustituyente por molécula	
		HSP ⁻	CH ⁻
20 2	dielilenotriamina	3	2
3	trielilenotetramina	6	0
4	tetraelilenopentamina	4	3
5	tetraelilenopentamina	5	2



Ejemplo Nº	Poliamina	Sustituyente por molécula	
		HSP ¹	CM ²
A	dietilenotriamina	1	4
B	dietilenotriamina	2	3
5 C	trietilenotetramina	2	4
D	trietilenotetramina	3	3

¹2-hidroxi-3-sulfopropilo
²carboximetilo.

10

La Tabla II registra la cantidad de hie
rro puesto en forma de quelato a diferentes niveles
del pH por los productos de poliamina sustituida de
los Ejemplos 1-5. También se registran, con el pro-
15 pósito de establecer una comparación, los resultados
obtenidos en el mismo ensayo con las poliaminas sus-
tituidas relacionadas A, B, C y D que se encuentran
fuera de la presente invención. La quelación de hie-
rro se determinó mediante análisis colorimétrico de
20 hierro utilizando 1,10-fenantrolina, véase Sandell,
Determinación Colorimétrica de Indicios de Metales,
vol.3, Interscience, Nueva York (1959), páginas 537
y 541, así como Snell y colaboradores, Métodos Colo-
rimétricos de Análisis, vol. 2, Van Nostrand, Nueva
25 York (1949), página 316.

408011 -2



Tabla II

Producto Ejemplo N°	Milimoles de Fe/milimol de amina, pH =					
	7	9	10	11	12	13
5						
2	0,54	0,54	0,52	0,49	0,37	0,29
A	0,31	0,24	0,23	0,22	0,09	0
B	0,47	0,43	0,43	0,36	0,32	0,15
<hr/>						
10						
1	0,74	0,79	0,81	0,78	0,72	0,74
3	0,12	0,33	0,39	0,46	0,57	0,53
C	1,25	0,86	0,83	0,68	0,45	0,25
D	0,90	0,81	0,79	0,65	0,33	0,23

15

20

En la tabla de datos comparativos anterior, se aprecia que los compuestos de dietilentriamina sustituida A y B, que contienen más grupos carboximétilo que grupos sulfonato, muestran una capacidad general de quelación de hierro más baja y una

408011

-2



decidida desventaja a pH muy alto comparados con el
producto del Ejemplo 2 que contiene más grupos sul-
fonato que grupos carboximetilo en su estructura mo-
lecular. Similarmente, las trietilenotetraminas sus-
tituidas de la técnica anterior, productos C y D.
5 muestran un descenso considerable en quelación de
hierro a pH alto en comparación con los productos de
los Ejemplos 1 y 3.

Una superioridad correspondiente en la
10 capacidad de quelación de hierro, en particular a
pH alto, se muestra para los productos de los Ejem-
plos 4 y 5, las tetraetilenopentaminas sustituidas,
en comparación con tetraetilenopentaminas similares
que tienen proporciones inferiores de sustituyentes
15 sulfonato. El mismo tipo de ventaja se encuentra
también para la pentaetilenohexamina y otras polial-
cohilienopoliaminas que contienen grupos carboxime-
tilo y 2-hidroxi-3-sulfopropilo en las proporciones
definidas para la invención.

408011



REIVINDICACIONES

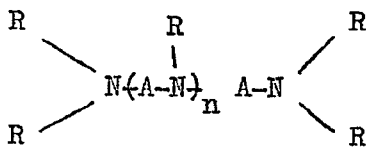
5

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10

1.- Un método para favorecer el crecimiento de plantas en terrenos, que comprende proporcionar el terreno en que crece la planta una cantidad pequeña pero favorecedora del crecimiento, de un quelato de hierro de un compuesto que tiene la fórmula

15



20

en la que n es un número entero comprendido entre 1 y 20, A es un radical alcohileno de 2-3 átomos de carbono, y cada R es un grupo carboximetilo o un grupo 2-hidroxi-3-sulfopropilo, siendo el número de grupos 2-hidroxi-3-sulfopropilo mayor que el número de grupos carboximetilo.

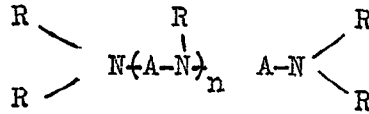
25

2.- Un método para preparar compuestos que

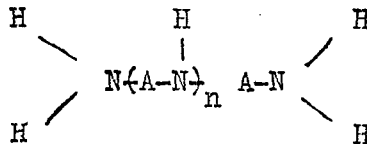
30.10.72



tienen la fórmula



5 en la que n es un número entero comprendido entre 1 y 20, A es un radical alcoholeno de 2-3 átomos de carbono, y cada R es un grupo carboximetilo o un grupo 2-hidroxi-3-sulfopropilo, siendo el número de grupos 2-hidroxi-3-sulfopropilo mayor que el número de grupos carboximetilo, cuyo método comprende hacer reaccionar una poliamina que tiene la fórmula



15

en la que A y n son como se ha indicado anteriormente, con ácido 3-cloro-2-hidrosipropanosulfónico o una de sus sales, o con 2,3-epoxipropanosulfonato, en presencia álcali en exceso, para formar un aducto, hacer reaccionar después dicho aducto con solución acuosa de cianuro sódico y formaldehido o con glicolonitrilo y un hidróxido alcalino, e hidrolizar después la mezcla que resulta.

25 3.- Un método de preparar compuestos derivados de poliamina.

30.10.72

408011



- 2 NOV 1972


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

Esta Memoria consta de quince hojas es-
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 2 NOV. 1972

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder,


30.10.72

JGA.