



14 MAYO 1975

409309

P.-- 52.699

Case N° 14851-F

409309

MEMORIA DESCRIPTIVA

F.C-17-7-75

Int. Cl.:	C05F

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de THE DOW CHEMICAL COMPANY

entidad norteamericana

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

por: "UN METODO PARA PREPARAR COMPUESTOS DE ALCANOLAMINA
SUSTITUIDA"

(Clase Internacional C05f)



409309

Este invento se refiere a nuevos compuestos químicos, a un método para prepararlos y a su utilización para favorecer el crecimiento de plantas suministrando agentes nutricios metálicos necesarios en una forma disponible.

Se sabe que las plantas requieren un cierto número de elementos metálicos en la tierra para su apropiado crecimiento y desarrollo. Metales tales como potasio, magnesio y hierro son particularmente importantes aunque las cantidades reales necesitadas por las plantas pueden ser pequeñas o incluso pueden ser cantidades de vestigios. Sin embargo, el metal debe estar presente en una forma al menos ligeramente soluble para estar disponible para las plantas. El problema de déficit de hierro aparece frecuentemente en tierras alcalinas en las que puede estar presente una gran cantidad de hierro, pero éste está en su totalidad en la forma de un óxido o hidróxido insoluble.

Un medio eficaz para corregir un problema de déficit de hierro ha consistido en la adición a la tierra de un agente formador de quelatos para fijar y solubilizar hierro, que de otro modo no estaría disponible para la nutrición de las plantas. Cuando el hierro ya está presente en la tierra, sólo necesita añadirse el compuesto formador de quelatos propiamente dicho, pero si la tierra tiene déficit de hierro, el metal puede ser añadido en combinación con el agente for-

409309

16



mador de quelatos, preferiblemente en forma del quelato de hierro previamente formado. En el pasado, se han utilizado para este fin compuestos fenólicos tales como derivados de aldehído salicílico y aminas sustituidas tales como etilendiamina carboxilada. Hemwall, en la patente de los Estados Unidos 3.091.522, describe la utilización de alcoholendiaminas y polialcoholenpoliaminas que tiene grupos carboximetilo más un número limitado de grupos 2-hidroxi-3-sulfopropilo como sustituyentes en los átomos de nitrógeno. Un cierto número de patentes describen alcoholenpoliaminas que tienen sustituyentes hidroxialcoholo y carboximetilo como agentes formadores de quelatos con el hierro, véase particularmente Bersworth, patente de los Estados Unidos 2.673.214; Kroll, patente de los Estados Unidos 2.859.104; y Young, patente de los Estados Unidos 2.808.435. Dichos compuestos son eficaces agentes formadores de quelatos para el hierro en la mayor parte de las condiciones, pero su capacidad formadora de quelatos disminuye con niveles de pH más elevados.

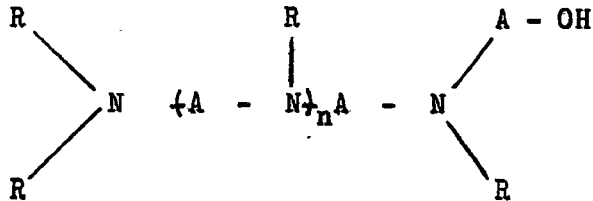
Se han encontrado ahora agentes formadores de quelatos con hierro que ofrecen una capacidad superior para formar quelatos con el hierro en un amplio margen de valores de pH, y que son particularmente ventajosos con relación a compuestos conocidos afines a elevados valores de pH. Estos nuevos compuestos tienen la

409309



siguiente fórmula:

5



10

en donde n es de 0 a 5, A es un radical alcohileno de 2 a 3 átomos de carbono, y cada R es un radical carboximetilo o un radical 2-hidroxi-3-sulfopropilo, siendo al menos uno de los R un radical 2-hidroxi-3-sulfopropilo. Estos compuestos o sus sales solubles en agua pueden ser añadidos a tierras deficitarias en hierro disponible tal como están, por ejemplo, en forma de una solución en agua, pero son añadidos preferiblemente en forma de sus quelatos con hierro dispersados en o soportados sobre un vehículo inorgánico o una composición fertilizante. Cuando ya está presente hierro en la tierra, si bien en una forma no fácilmente disponible para las plantas, sólo necesitan añadirse los compuestos apropiadamente dichos o preferiblemente sus sales solubles en agua tales como las sales de metal alcalino o de amonio, dado que entonces el quelato de hierro se formará en la tierra.

15

20

25

En la familia de compuestos definidos por la fórmula general anterior, A puede ser propileno,

9-12-72

409309



trimetileno o etileno y preferiblemente es este último.
Por lo tanto, los compuestos del invento incluyen derivados sustituidos, tal como se definen, de N-(2-aminoetil) etanolamina, N,N'-etilenbis(etanolamina), N-(2-hidroxietil) trimetilendiamina, N-(2-hidroxi-5
propil)propilendiamina, N-(2-hidroxi-etil)di-etilentriammina, dietilentriammina dihidroxietilada, y poliaminas hidroxietiladas e hidroxipropiladas similares, tales como tri-etilentetramina, tetra-propilpenpentamina, y hexa-etilenheptamina.

10 Los sustituyentes R son definidos como radicales carboximetilo que tienen la fórmula $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, como radicales hidroxialcohol de la fórmula $-\text{A}-\text{OH}$, o como radicales 2-hidroxi-3-sulfopropilo que tienen la fórmula $-\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{SO}_3\text{H}$. Ha de entenderse que los términos carboximetilo y 2-hidroxi-3-sulfopropilo se utilizan para incluir tanto las formas de ácido arriba ilustradas como sus equivalentes evidentes, las sales solubles en agua tales como las sales de amonio y de metal alcalino, particularmente las sales de sodio y potasio.

20 Los compuestos del invento pueden ser preparados por uno cualquiera de varios métodos ampliamente convencionales. Los grupos sulfonato pueden ser introducidos como sustituyentes en la molécula de poliamina haciendo reaccionar la poliamina en medio acuoso con ácido
25 3-cloro-2-hidroxi-propansulfónico o una sal del mismo o

409309



con un reactivo equivalente, tal como un 2,3-epoxipropan sulfonato o la 3-sultona de ácido 2,3-dihidroxipropan sulfónico. Preferiblemente, se hace reaccionar 3-cloro-2-hidroxipropan sulfonato de sodio con la poliamina en la
5 proporción deseada a aproximadamente 70-105°C en presencia de hidróxido de sodio en exceso, o el material cáustico puede ser añadido durante la reacción de la amina con el sulfonato o después de esta reacción. La reacción se lleva a cabo deseablemente en solución acuosa, pero
10 se puede utilizar una cantidad de agua menor que la necesaria para disolver todos los reactivos.

Similarmente, la carboximetilación de la poliamina puede efectuarse por cualquiera de varios métodos convencionales y equivalentes. Cianuro de sodio
15 acuoso y formaldehído son hechos reaccionar, en cantidades equivalentes o en ligero exceso con relación a las cantidades estequiométricas, con el compuesto poliamínico a aproximadamente 80-105°C en un método preferido. La carboximetilación puede efectuarse también utilizando una combinación de glicolonitrilo y un hidróxido
20 de metal alcalino. La reacción de carboximetilación incluye en cualquier caso una etapa final de hidrólisis, por ejemplo calentamiento a reflujo de la mezcla acuosa durante varias horas.

25 Ordinariamente, la reacción de sustitución

**409309**

El producto era esencialmente una solución acuosa de cloruro de sodio más la diamina de partida en la que los tres átomos de hidrógeno amínicos habían sido reemplazados por dos grupos 2-hidroxi-3-sulfopropilo y un grupo carboximetilo, estando presentes ambos grupos en forma de las sales sódicas. Los compuestos isómeros, las sales trisódicas de N-carboximetil-N-(2-hidroxi-etil)-N',N'-bis(2-hidroxi-3-sulfopropil)-etilendiamina y N-carboximetil-N'-(2-hidroxi-etil)-N,N'-bis(2-hidroxi-3-sulfopropil)etilendiamina constituían la mayor parte del producto orgánico. La solución enfriada de producto fue diluida con agua a un volumen de un litro para ensayar la formación de quelatos con hierro a diversos niveles de pH. El grado de formación de quelatos con hierro fue determinado por análisis colorimétrico de hierro utilizando 1,10-fenantrolina, véase Sandell, Colorimetric Determination of Traces of Metals (Determinación colorimétrica de vestigios de metales), volumen 3, Interscience, Nueva York (1959), páginas 537 y 541, y también Snell y otros, Colorimetric Methods of Analysis (Métodos colorimétricos de análisis), volumen 2, Van Nostrand, Nueva York (1949), página 316.

EJEMPLOS 2-3

Utilizando el método del Ejemplo 1, se hizo reaccionar N-(2-hidroxi-etil)-etilendiamina con la mi-

409309



tad de la proporción anterior de 3-cloro-2-hidroxiopropan sulfonato de sodio y correspondientemente más cantidad de cianuro y formaldehido para preparar la diamina sustituida que contenía un grupo sulfonato y dos grupos carboximetilo por molécula. El producto era esencialmente una mezcla de los compuestos isómeros, las sales trisódicas de N,N'-bis-(carboximetil-N-(2-hidroxietyl)-N'-(2-hidroxi-3-sulfopropil)etilendiamina y N,N'-bis(carboximetil)-N'-(2-hidroxietyl)-N'-(2-hidroxi-3-sulfopropil)etilendiamina. Del mismo modo, la diamina de partida fue hecha reaccionar con suficiente cantidad de 3-cloro-2-hidroxipropansulfonato de sodio para reemplazar todos estos átomos de hidrógeno amínicos por grupos sulfonato, en cuyo caso el producto era la sal trisódica de N-(2-hidroxietyl)-N,N',N'-tris(2-hidroxi-3-sulfopropil)etilendiamina.

Los productos de los Ejemplos 1-3 son comparados en la Tabla I en cuanto a su capacidad de formación de quelatos con hierro en un margen de niveles de pH con el N-(2-hidroxietyl)etilendiaminotriacetato trisódico comercialmente asequible. Los valores de hierro en forma de quelato fueron determinados por análisis colorimétrico igual que en el Ejemplo 1.

9-12-72



409309

Tabla I

Ejem- plo Nº	HPS*/GM	milimoles-gramo de Fe/milimoles-gramo de amina, pH =						
		7	9	10	11	12	13	
5								
1	2/1	0,71	0,42	0,47	0,45	0,58	0,66	
2	1/2	0,85	0,69	0,75	0,72	0,55	0,41	
3	3/0	0,01	0,04	0,06	0,10	0,20	0,43	
10	A	0/3	0,80	0,82	0,82	0,82	0,10	0,09

*HPS y GM se refieren respectivamente a los sustituyentes 2-hidroxi-3-sulfopropilo y carboximetilo presentes en forma de sales sódicas en la molécula de diamina.

15

EJEMPLOS 4-9

20

El método descrito en el Ejemplo 1 fue utilizado para sintetizar compuestos similares que tenían diferentes proporciones de sustituyentes sulfonato y carboximetilo en el núcleo de dietilentriaminas monohidroxietiladas y dihidroxietiladas en calidad de poliamina de partida. Estos compuestos eran también mezclas de los isómeros posibles, igual que anteriormente. También se prepararon por el mismo método general, con fines comparativos, compuestos análogos que o no tenían grupos hidroxietilo o no tenían grupos sulfonato en su estructura. Las capaci

25

409309



dades de formación de quelatos con hierro de estos compues-
tos se enumeran igual que anteriormente en la Tabla II.

Tabla II

Ejem plo Nº	Sustituyentes			milimoles-gramo de Fe/milimoles-gramo de amina, pH =						
	HE(*)	HPS	CM	7	9	10	11	12	13	
5	4	1	1	3	0,53	0,52	0,50	0,42	0,31	0,20
	5	1	2	2	0,64	0,60	0,59	0,54	0,45	0,43
10	6	1	3	1	0,40	0,55	0,55	0,59	0,54	0,61
	7	2	1	2	0,62	0,52	0,39	0,44	0,29	0,29
	8	2	2	1	0,35	0,49	0,52	0,44	0,47	0,54
	9	2	3	0	0,17	0,37	0,38	0,37	0,41	0,53

15	B	0	1	4	0,31	0,24	0,23	0,22	0,09	0
	C	0	2	3	0,47	0,43	0,43	0,36	0,32	0,15
	D	0	3	2	0,54	0,54	0,52	0,49	0,37	0,29
	E	1	0	4	0,50	0,50	0,50	0,22	0,05	0
	F	2	0	3	0,50	0,50	0,50	0,44	0,15	0,05

20 *HE = 2-hidroxietilo.

En las Tablas I y II anteriores es evidente
con claridad que los compuestos de este invento tienen en
general una capacidad mejor o más uniforme para formar
25 quelatos con hierro, particularmente a elevados niveles

409309

14 MAY 1975



de pH, comparados con compuestos por lo demás similares que carecen o bien de un sustituyente hidroxialcohilo o bien de un grupo 2-hidroxi-3-sulfopropilo.

5

- REIVINDICACIONES -

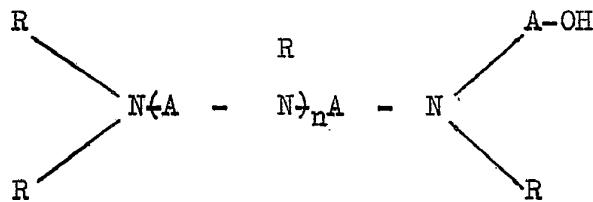
10

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Un método para preparar compuestos de alcanolamina sustituida que tienen la fórmula

20



25

en donde n es 0 a 5, A es un radical alcohileno de 2 a 3 átomos de carbono, y cada R es un radical carboximeti-
lo, un radical 2-hidroxi-3-sulfopropilo, o un radical
A-OH, y al menos uno de los R es un radical 2-hidroxi-

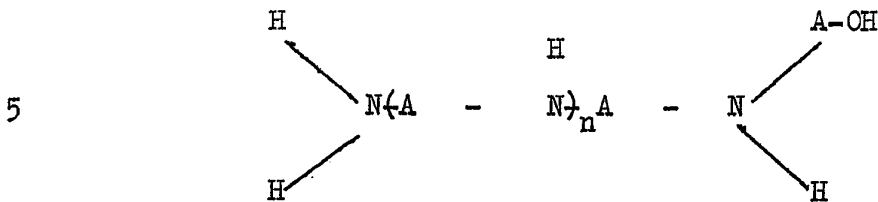
9-5-75

B

409309

14 MAYO 1975

3-sulfopropilo, comprendiendo el método hacer reaccionar una poliamina que tiene la fórmula



en donde A y n son como se han identificado arriba, con ácido 3-cloro-2-hidroxi-propansulfónico o una sal del mismo o con un 2,3-epoxipropansulfonato, en presencia de álcali en exceso, para formar un aducto; luego hacer reaccionar dicho aducto con cianuro de sodio y formaldehído o con glicolonitrilo y un hidróxido de metal alcalino; y luego hidrolizar la mezcla de reacción.

10

2ª.- UN METODO PARA PREPARAR COMPUESTOS DE ALCANOLAMINA SUSTITUIDA.

15

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

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

20

Madrid,
P.A.

14 MAYO 1975

Alberto de Alzaburu
Por medio de
[Signature]

9-5-75
jui

[Handwritten mark]