

430681



CASE 5-9031/=

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ARILDIAMINAS", a favor de la firma suiza CIBA GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

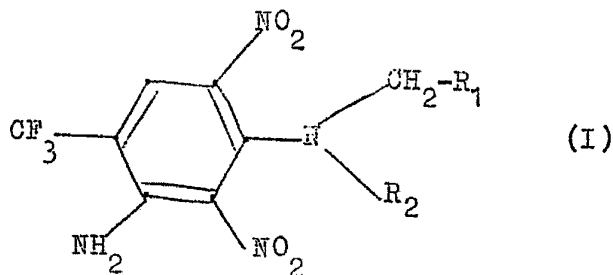
MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevas arildiaminas, al procedimiento para prepararlas, a agentes herbicidas que contienen tales diaminas en calidad de materias activas y al procedimiento para combatir selectivamente las malas hierbas en las plantaciones de cultivo con empleo

5. de las nuevas materias activas o de los agentes que contienen éstas.

Las nuevas arildiaminas corresponden a la fórmula I

10.



5.

en la que

R_1 significa un radical cicloalquílico de 3 a 5 átomos de carbono, el radical 2-furílico o el radical tetrahidro-2-furílico y

10.

R_2 significa un radical alquílico inferior.

En concepto de radicales cicloalquílicos R_1 entran en cuenta ciclopropilo, ciclobutilo y ciclopentilo.

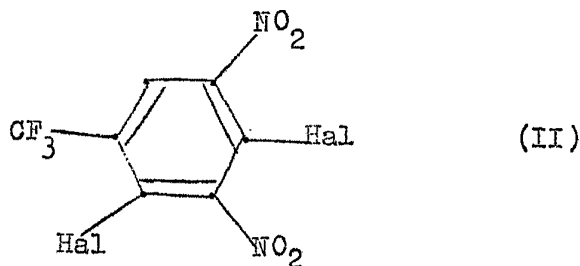
En calidad de radicales alquílicos inferiores R_2 cabe señalar metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, butilo secundario y butilo terciario.

15.

Son compuestos preferidos aquellos para los cuales R_1 significa el radical ciclopropílico.

Las nuevas diaminas de la fórmula I se preparan según este invento haciendo reaccionar un 2,4-dihalogeno-3,5-dinitro-trifluorometilbenceno de la fórmula II

20.

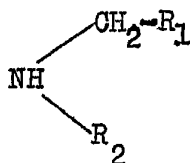


25.

en la que

Hal representa cloro o bromo,

con una amina respectiva de la fórmula III



(III)

y a continuación con amoníaco.

5. Para efectuar la reacción se utilizan ventajosamente, con objeto de cambiar el átomo de halógeno en posición orto respecto a los dos grupos nitro, 2 equivalentes de la amina de la fórmula III o bien 1 equivalente de la amina de la fórmula III y 1 equivalente de una amina terciaria (por ejemplo, de una trialquilamina). El exceso de amina sirve para captar el haluro de hidrógeno que se libera durante la reacción.

10. Para la reacción entran en cuenta en concepto de disolventes de preferencia los alcoholes, en particular el etanol o el 2-metoxi-etanol (metilcellosolve). Las temperaturas para la reacción se hallan entre 0° y 100° C. El cambio del segundo átomo de halógeno por el grupo NH₂ con ayuda de amoníaco se realiza de conveniencia en un recipiente cerrado (por ejemplo, en una autoclave), a temperaturas altas, de 80° a 150° C.

15. El cambio puede realizarse también a temperatura de 80° a 150° C y con presión normal, si se emplea optativamente como disolvente un alcohol (por ejemplo, etilcellosolve) o éter (por ejemplo, dioxano) de los que hierven en dicho intervalo de temperatura.

20. Los 2,4-dihalogen-3,5-dinitro-trifluorometilbencenos empleados como materias de partida son conocidos; se obtienen, por ejemplo, mediante nitración de 2,4-dihalogen-trifluorometilbenceno.



Los ejemplos que siguen describen la preparación de las nuevas arildiaminas. En ellos, las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

EJEMPLO 1

5. a) Se disuelven en 200 cc de etanol absoluto 27,1 g (0,09 moles) de 2,4-dicloro-3,5-dinitro-trifluorometilbenceno. En esta solución se instilan, a temperatura de 15° a 25°, 21,2 g (0,187 moles) de ciclopropilmetil-n-propilamina. A continuación se lleva
10. la mezcla despacio hasta la temperatura de reflujo y se la deja hervir durante dos horas. Se tiene entonces un pH de 8. A continuación se evapora el etanol, se recoge el residuo en cloroformo, se lava con agua, se seca la fase orgánica y se evapora el
15. disolvente. Se obtienen 33 g de 3-cloro-4-trifluorometil-2,6-dinitro-N-n-propil-N-ciclopropilmetil-anilina en forma de aceite amarillento.
- b) 12,4 g (0,032 moles) de la 3-cloro-4-trifluorometil-2,6-dinitro-N-n-propil-N-ciclopropilmetil-anilina se calientan a 100° en la autoclave con 1,2 g (0,07 moles) de amoníaco disueltos en 120 cc de etanol, durante 68 horas. Después del enfriamiento se evapora el etanol, se recoge el residuo en cloroformo, se lava con agua, se seca y se evapora el disolvente. El polvo amarillo que queda se tritura con
20. n-hexano para ulterior purificación. Después de concentrar el filtrado, se recristaliza el residuo a partir de etanol, lo que da 8,3 g de 3-amino-4-trifluorometil-2,6-dinitro-N-n-propil-N-ciclopropil-
- 25.



1374

metil-anilina, de punto de fusión 112°. (Compuesto nº 1).

EJEMPLO 2

5. Se disuelven en 60 cc de etilcellosolve 24,2 g (0,07 moles) de 3-cloro-4-trifluorometil-2,6-dinitro-N-metil-N-ciclopropilmetil-anilina obtenida de manera análoga a la descrita en a) del Ejemplo 1. Se introduce en esta solución amoníaco a 125° durante unas 16 horas y luego se evapora la mezcla reaccional en el evaporador giratorio, se
10. hierve el residuo con 300 cc de hexano y se filtra en caliente. Del filtrado cristaliza con el enfriamiento la deseada 3-amino-4-trifluorometil-2,6-dinitro-N-metil-N-ciclopropilmetil-anilina; punto de fusión: 87-90°. (Compuesto nº 2).

15. De manera análoga al procedimiento descrito en los Ejemplos 1 y 2 se obtienen también los compuestos siguientes :

- 3) 3-amino-4-trifluorometil-2,6-dinitro-N-etil-N-tetra-
hidrofurfuril-anilina p.f.: 47°-50°
- 20. 4) 3-amino-4-trifluorometil-2,6-dinitro-N-n-propil-N-
-tetrahidrofurfuril-anilina p.f.: 97-98°
- 5) 3-amino-4-trifluorometil-2,6-dinitro-N-etil-N-ciclo-
propilmetil-anilina p.f.: 97°-99°
- 6) 3-amino-4-trifluorometil-2,6-dinitro-N-etil-N-furil-
25. metil-anilina
- 7) 3-amino-4-trifluorometil-2,6-dinitro-N-isopropil-N-
-ciclopropilmetil-anilina

Las arildiaminas de la fórmula I correspondientes a este invento tienen excelentes propiedades herbicidas y



- son muy apropiadas para combatir las malas hierbas gramíneas y latifoliadas en las diversas plantaciones de cultivo. Con las materias activas de la fórmula I se perjudican provechosamente en el crecimiento o se destruyen plantas adventicias anuales o vivaces difíciles de combatir y muy enraizadas. La aplicación de las materias activas se efectúa preferentemente antes de la brotación de las plantas. Así, pueden exterminarse o inhibirse en el crecimiento malas hierbas de los sembrados, como las especies de mijo (Panicum sp.), las especies de mostaza (Sinapis sp.), las especies de pato de ganso (Chenopodiaceae), las especies de cola de zorra agreste (por ejemplo, Amaranthus sp.), gramíneas (por ejemplo, Lolium sp.), compositifloras (por ejemplo, Taraxacum sp.), especies de camomila (Matricaria sp.), etc., sin que se ocasionen daños a las plantas útiles, como los cereales, el maíz, el algodón, la soja, el arroz, la remolacha azucarera, la alfalfa, etc. En particular, la avena loca (Avena fatua), muy difícil de combatir y considerada como la mala hierba "problema", es aniquilada o dañada de modo grave y persistente no sólo en los cultivos de plantas latifoliadas, sino también en los cultivos de gramíneas, como los cereales o el arroz de secano, sin que con las cantidades de aplicación previstas resulten atacados los cultivos. Las cantidades de aplicación son diferentes y dependen del momento de la aplicación. Por lo general se emplea una cantidad de materia activa de 0,5 a 4 kg por hectárea, y preferentemente de 1 a 3 kg por hectárea. Los compuestos de la fórmula I tienen también propiedades reguladoras del crecimiento de las plantas.



- preparaciones líquidas: soluciones.

- Para preparar las formas de elaboración sólidas (agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento y granulados), se mezclan las materias activas con materias de vehículo sólidas. En concepto de materias de vehículo entran en cuenta, por ejemplo, el caolín, el talco, el bol, el loes, la creta, la piedra caliza, la arenisca calcárea, el ataclay, la dolomita, la tierra fósil o de diatomáceas, el ácido silícico precipitado, los silicatos alcalinotérricos, los silicatos de aluminio sódicos y potásicos (feldspatos y mica), los sulfatos de calcio y de magnesio, el óxido de magnesio, plásticos molidos, abonos (como el sulfato amónico, el nitrato amónico y la urea), productos vegetales molidos (como harina de cereales, harina de corteza de árbol, harina de madera y harina de cáscaras de nuez), polvo de celulosa, residuos de extracciones de vegetales, carbón activo, etc., cada uno por sí solo o en forma de mezclas entre sí.

- El tamaño granular de las materias de vehículo es de conveniencia de 0,1 mm aproximadamente, a lo sumo, para los agentes de espolvoreo; de 0,075 mm a 0,2 mm aproximadamente para los agentes de esparcimiento; y de 0,2 mm o más, para los granulados.

- Las concentraciones de materia activa en las formas de elaboración sólidas importan por lo general de 0,5 a 80%.

A estas mezclas pueden agregarse además aditivos que estabilicen la materia activa y/o materias no iónicas, anionactivas y cationactivas que, por ejemplo, mejoren la



- capacidad de adherencia de las materias activas a las plantas y a las partes vegetales (fijadores y adhesivos) y/o que aseguren mejor humectabilidad (humectantes) y dispersabilidad (dispersantes). En concepto de adhesivos
5. están indicados, por ejemplo, los siguientes: mezcla de oleína y cal, derivados de celulosa (metilcelulosa, carbomimetilcelulosa), éteres hidroxietilenglicólicos de monoalquilfenoles y dialquilfenoles con 5 a 15 radicales de óxido de etileno por molécula y 8-9 átomos de carbono en
10. el radical alquílico, el ácido ligninsulfónico, sus sales alcalinas y alcalinotérreas, éteres polietilenglicólicos (carbowaxes), éteres poliglicólicos de alcohol graso con 5 a 20 radicales de óxido de etileno por molécula y 8 a 18 átomos de carbono en la porción de alcohol graso, productos de condensación de óxido de etileno, óxido de propileno, polivinilpirrolidonas, alcoholes polivinílicos, productos de condensación de urea-formaldehído y asimismo
15. productos de látex.

- Los concentrados de materia activa dispersables
20. en agua, o sea los polvos para aspersiones (polvos humectables), las pastas y los concentrados de emulsión, constituyen agentes que pueden ser diluidos con agua hasta cualquier concentración, que se desee. Se componen de materia activa, material de vehículo, eventualmente aditivos
25. que estabilicen la materia activa, sustancias tensioactivas, antiespumantes y, eventualmente, disolventes. La concentración de materia activa en estos agentes es de 5 a 80 %.

Los polvos para aspersiones (polvos humectables)



- y las pastas se obtienen mezclando y moliendo hasta homogeneidad las materias activas con agentes dispersantes y materias de vehículo pulverulentas, en dispositivos apropiados. A título de materias de vehículo entran en cuenta,
5. por ejemplo, las que se han indicado antes para las formas de elaboración sólidas. En muchos casos es ventajoso emplear mezclas de diversas materias de vehículo. En concepto de dispersantes pueden emplearse, por ejemplo, productos de condensación de naftalina sulfonada y derivados
10. de naftalina sulfonada con formaldehído, productos de condensación de la naftalina o de los ácidos naftalinsulfónicos con fenol y formaldehído, sales alcalinas, amónicas y alcalinotérreas del ácido ligninsulfónico, sulfonatos de alquilarilo, sales alcalinas y alcalinotérreas del ácido dibutilnaftalinsulfónico, sulfatos de
15. alcohol graso, como las sales de hexadecanoles, heptadecanoles y octadecanoles sulfatados y las sales de éteres poliglicólicos sulfatados de alcohol graso, la sal sódica de la oleilmetiltaurida, acetilenglicoles terciarios,
20. cloruro de dialquildilaurylamonio y sales alcalinas y alcalinotérreas de ácido graso.

En calidad de agentes antiespumantes entran en consideración, por ejemplo, las siliconas.

- Las materias activas se mezclan, muelen, criban
25. y homogeneizan con los aditivos reseñados antes de manera que en los polvos para aspersiones la porción sólida no rebase de un tamaño granular de 0,02 a 0,04 mm y en las pastas de 0,03 mm. Para preparar concentrados de emulsión y pastas se emplean agentes dispersantes como los que se



han indicado en los párrafos anteriores, disolventes orgánicos y agua. En concepto de disolventes entran en cuenta, por ejemplo, los siguientes: alcoholes, benceno, xilenos, tolueno, sulfóxido de dimotilo, amidas N,N-dialquiladas, N-óxidos de aminas (en particular, de trialquilaminas) y las fracciones de aceite mineral que hierven en el intervalo de 120° a 350°C. Los disolventes deben ser prácticamente inodoros, no fitotóxicos, inertes respecto a las materias activas y poco inflamables.

5. Los agentes conformes a este invento pueden aplicarse además en forma de soluciones. Para ello se disuelve la materia activa, o varias de las materias activas, de la fórmula general I en disolventes orgánicos apropiados, mezclas de disolventes, agua o mezclas de disolventes orgánicos con agua. A título de disolventes orgánicos pueden emplearse, solos o en mezcla entre sí, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, sus derivados clorados, alquilnaftalinas o aceites minerales. Las soluciones deben contener las materias activas en una escala de concentración de 1 a 20 %.
10. Estas soluciones pueden ser aplicadas valiéndose de un gas propulsor (como spray) o con pulverizadores especiales (como aerosol).
15. A los agentes conformes a este invento que se han descrito pueden agregarse otras materias activas biocidas u otros agentes biocidas. Así, además de los compuestos citados de la fórmula general I, los nuevos agentes pueden contener, por ejemplo, insecticidas, fungicidas, bactericidas, fungistáticos, bacteriostáticos o nematoci-
- 20.



das, con el fin de ensanchar el espectro de acción. Los agentes conformes a este invento pueden además contener todavía abonos para los vegetales, oligoelementos, etc.

5. A continuación se describen formas de elaboración de las nuevas materias activas de la fórmula general

I. Las partes significan aquí partes en peso.

Polvos para aspersiones.

Para preparar

10. a) un polvo para aspersiones al 40 %,
b) y c) un polvo para aspersiones al 25 % y
d) un polvo para aspersiones al 10 %,

se emplean los ingredientes siguientes :

15. a) 40 partes de 3-amino-4-trifluorometil-2,6-dinitro-N-etil-N-ciclopropilmetil-anilina,
5 partes de ácido ligninsulfónico, sal sódica,
1 parte de ácido dibutilnaftalinsulfónico, sal sódica, y
54 partes de ácido salicíco;
20. b) 25 partes de 3-amino-4-trifluorometil-2,6-dinitro-N-isopropil-N-ciclopropilmetil-anilina,
4,5 partes de ligninsulfonato cálcico,
1,9 partes de creta de Champagne/hidroxi etilcelulosa, mezcla 1:1,
1,5 partes de dibutilnaftalinsulfonato sódico,
25. 19,5 partes de ácido silícico,
19,5 partes de creta de Champagne y
28,1 partes de caolín
- c) 25 partes de 3-amino-4-trifluorometil-2,6-dinitro-N-n-propil-N-ciclopropilmetil-anilina,



- 4 (007) 1924

- 2,5 partes de isooctilfenoxi-polióxietilen-etanol,
- 1,7 partes de creta de Champagne/hidroxietilcelulosa, mezcla 1:1,
- 8,3 partes de silicato sódico de aluminio,
- 5. 16,5 partes de kieselgur y
- 46 partes de caolín;
- d) 10 partes de 3-amino-4-trifluorometil-2,6-dinitro-N-n-propil-N-ciclopropilmetil-anilina,
- 3 partes de mezcla de sales sódicas de sulfatos saturados de alcohol graso,
- 10. 5 partes de condensado de ácido naftalinsulfónico/formaldehído y
- 82 partes de caolin.

15. Se mezclan íntimamente las materias activas con los materiales suplementarios en mezcladoras apropiadas y se muele en molinos y calandrias convenientes. Se obtienen polvos para aspersiones que se pueden diluir con agua para formar suspensiones de cualquier concentración que se desee.

20. Pasta.-

Para preparar una pasta al 45 % se emplean las materias siguientes :

- 45 partes de 3-amino-4-trifluorometil-2,6-dinitro-N-n-propil-N-ciclopropilmetil-anilina,
- 25. 5 partes de silicato sódico de aluminio,
- 14 partes de éter cetilpoliglicólico con 8 moles de óxido de etileno,
- 1 parte de éter oleilpoliglicólico con 8 moles de óxido de etileno,



- 2 partes de aceite para husillos,
- 10 partes de polietilenglicol y
- 23 partes de agua.

5. Se mezcla íntimamente la materia activa con los materiales suplementarios en aparatos apropiados y se muele. Se obtiene una pasta de la que, por dilución con agua, pueden formarse suspensiones de cualquier concentración que se desee.

Concentrados emulgibles.

10.

Para preparar

- a) un concentrado emulgible al 10% y
- b) un concentrado emulgible al 25 %

se emplean las materias siguientes :

15.

- a) 10 partes de 3-amino-4-trifluorometil-2,6-dinitro-N-metil-N-ciclopropilmetil-anilina,
- 3,4 partes de aceite vegetal epoxidado,
- 3,4 partes de un emulgente de combinación constituido por éter poliglicólico de alcohol graso y sulfonato de alquilarilo (sal cálcica),

20.

- 40 partes de dimetilformamida y
- 43,2 partes de xileno;
- b) 25 partes de 3-amino-4-trifluorometil-2,6-dinitro-N-n-propil-N-ciclopropilmetil-anilina,
- 2,5 partes de aceite vegetal epoxidado,

25.

- 10 partes de una mezcla de sulfonato de alquilarilo y éter poliglicólico de alcohol graso,
- 5 partes de dimetilformamida y
- 57,5 partes de xileno.

De tales concentrados pueden formarse, por dilu -



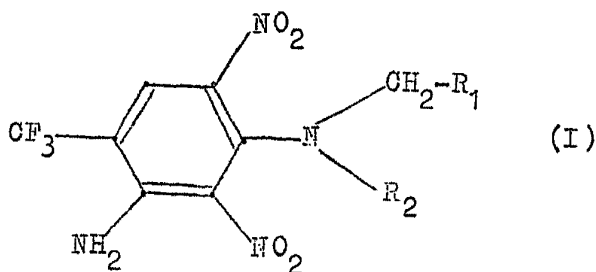
ción con agua, suspensiones de cualquier concentración que se desee.

REIVINDICACIONES

5. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza núm. 14.309/73 del 5 de octubre de 1973.

1.- Procedimiento para la preparación de arildiaminas, de la fórmula I

10.



15.

en la que

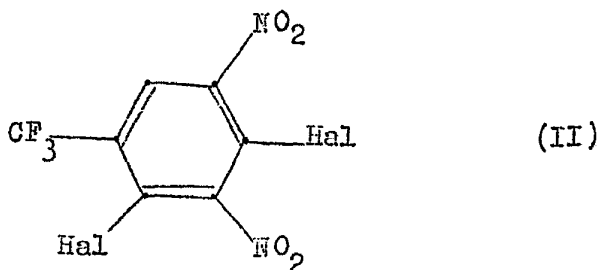
R₁ significa un radical cicloalquílico con 3 a 5 átomos de carbono, el radical 2-furílico o el radical tetrahydro-2-furílico y

20.

R₂ significa un radical alquílico inferior, constituyentes de la materia activa en agentes para combatir selectivamente las malas hierbas en plantaciones de cultivo, caracterizado por hacerse reaccionar un 2,4-dihalogen-3,5-dinitro-trifluorometilbenceno de la fórmula

25.

II

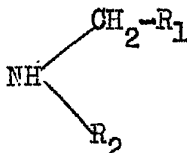




en la que

Hal representa cloro o bromo,
con una amina de la fórmula III

5.



en la que

10. R₁ significa un radical cicloalquílico con 3 a 5 átomos de carbono, el radical 2-furílico o el radical tetrahidro-2-furílico y R₂ significa un radical alquílico inferior, y por hacerse reaccionar a continuación con amoníaco.

15. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque, en una forma preferencial de realización, se seleccionan entre las arildiaminas de fórmula I, la 3-amino-4-trifluorometil-2,6-dinitro-N-etil-N-ciclopropilmetil-anilina y/o la 3-amino-4-trifluorometil-2,6-dinitro-N-n-propil-N-ciclopropilmetil-anilina.

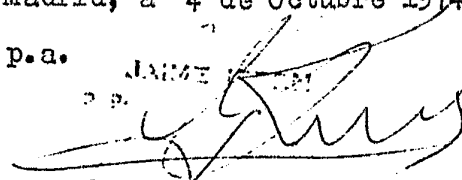
20. 3.- Procedimiento para la preparación de arildiaminas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 17 hojas foliadas y es -
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 4 de Octubre 1974

25.

p.a.

JUAN DE LOS RIOS

 Director General de Patentes