



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2013 00426

(22) Data de depozit: 03.06.2013

(41) Data publicării cererii:  
29.08.2014 BOPI nr. 8/2014

(71) Solicitant:  
• ROMCHIM PROTECT S.A., FILIPEȘTI  
NR.288, FILIPEȘTI, BC, RO

(72) Inventatori:  
• ONISCU CORNELIU, STR.SF.LAZĂR  
NR.1, BL.GHICA VODĂ NR.1, SC.1B, ET.2,  
AP.7, IAȘI, IS, RO;

• ONISCU GABRIEL CORNELIU,  
STR. SF. LAZAR BL. GHICA VODA  
SC. 1 B 2/7, IAȘI, IS, RO;  
• NECULCEA ION, CALEA MOLDOVEI  
NR.219, BACĂU, BC, RO;  
• NECULCEA I. ION, CALEA MOLDOVEI  
NR.219, BACĂU, BC, RO

(54) **PROCEDEU DE PREPARARE A SĂRURILOR ACIZILOR  
R-FENOXIACETICISULFONAMIDAȚI ÎN AMESTEC OMOGEN  
CU DERIVAȚI BIOLOGIC ACTIVI SINERGICI**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție utilizată ca stimulator de creștere a plantelor, și la un procedeu pentru obținerea acesteia. Compoziția conform invenției este un amestec biologic activ, constituit, în procente masice, din 75...95% sulfonamido-clor- fenoxiacetat de potasiu, până la 3,74% ortonitrofenolat de potasiu, respectiv, 5,61% paranitrofenolat de potasiu, 2,62% ioni de zinc, 1,87% ioni de moliбden și 11, 83% novocaină. Procedeu conform invenției constă în dizolvarea în etanol a acizilor clorfenoxiacetici sulfonamidați în amestec cu

orto și para nitrofenol, după care se tratează stoechiometric cu o soluție alcoolică de hidroxid de potasiu, sodiu sau litiu, sub agitare timp de 20...30 min, în continuare sărurile corespunzătoare ale acizilor clorfenoxiacetici sulfonamidați și ale orto și para nitrofenolilor se separă prin filtrare și se amestecă cu săruri de micro și oligoelemente, din care rezultă un amestec omogen biologic activ.

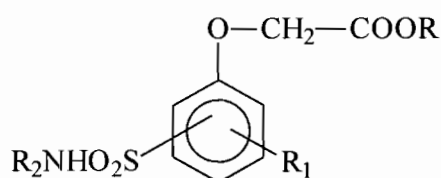
Revendicări: 2



## Procedeu de preparare a sarurilor acizilor R- fenoxiacetici sulfonamidati in amestec omogen cu derivati biologic activi sinergici

Prezenta inventie se refera la procedeele de preparare a sarurilor acizilor R-fenoxiacetici sulfonamidati ,substante cu valoroase proprietati biologice,ca stimulatori de crestere la plante , inscrise in structura generala I ,in amestec omogen cu derivati biologic activi cu actiune sinergica sau/si cu microelemente si oligoelemente

Derivatii R- fenoxiacetici sulfonamidati au structura generala prezentata mai jos,



in care R este un ion de litiu,sodiu,potasiu,amoniu,dimetilamoniu,dietilamoniu sau procaina,Ri este un atom de hidrogen,un atom de clor in pozitiile orto,meta,para sau o grupa metil in pozitia orto sau para fata de oxigenul eteric,R<sub>2</sub> este un ion de litiu,sodiu sau potasiu, iar compusii sinergici utilizati sunt:nitrofenoli (orto nitrofenol,para nitrofenol) novocaina,acetat de zinc sau ioni de zinc complexat cu EDTA sau acid citric,molibdat de sodiu ,compusi ai borului , eventual si sulfat de magneziu

Se cunoaste actiunea reglatoare de crestere a auxinelor naturale precum acidul indolilacetic,giberelinele,citochinele,inhibitori naturali precum si actiunea reglatoare de crestere a compusilor sintetici precum acidul clor indolilacetic,acizii indolil 3 alchilcarboxilici( acizii indolil propionici,indolil butirici), acizii alfa naftil si beta naftoxi-alchilcarboxilici,clor-amino picolinici,clor-benzoici,clorfenoxi-alchil carboxilici utilizati in cultura plantelor agricole, pomicultura, legumicultura (Neamtu 1991)..

Se cunosc, de asemeni, acizii clorfenoxiacetici sulfonamidati (Gh.Botez C. Oniscu 1972) precum si sarurile (C.Oniscu,1996), esterii, amidele si sulfonilureidelelor, (C.Oniscu si colab.1980) care s-au dovedit a fi produse cu ridicata activitate

biologica in cultura plantelor agricole (grau, rapita, porumb, floarea soarelui, pomi fructiferi, vita de vie, legume, sfecla de zahar etc.), medicamente ale sistemului nervos central cu actiune energizanta, anticonvulsivanta, antidepresiva (Oniscu s.a. 1983, 1997) sau ca mediatori chimici (Oniscu s.a., 1992).

Procedeul de obtinere a amestecului omogen de acizi clorfenoxiacetici sulfonamidati cu derivati cu actiune sinergica, conform inventiei, consta in aceea ca se realizeaza, intr-o prima varianta, prin tratarea, sub agitare continua, la 22-25°C in mediu apos a acizilor clor-fenoxiacetici sulfonamidati cu hidroxid sau carbonat de sodiu, potasiu, litiu, amoniu, cu solutii apoase concentrate de dimetilamina, dietilamina sau novocaina, se continua agitarea 30-40 de minute, dupa care tot sub agitare se adauga solutiile apoase de ortonitro-fenolat de potasiu, para nitro-fenolat de potasiu si in final solutiile apoase ale sarurilor organice sau anorganice care contin micro si oligoelementele necesare in forma ionica. Amestecul obtinut se anhidrizeaza prin distilarea azeotropa a apei cu alcoolii cu formula  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$  unde  $n$  are valori de la 3 la 10, de preferinta butanol, sau cu solventi organici precum toluen, cloroform, diclormetan, iar masa solida obtinuta se macina in mori cu bile cand rezulta un amestec solid cu o compozitie omogena in toata masa. Solutia apoasa a amestecului obtinut se poate anhidriza si prin liofilizare urmata de macinare sau prin atomizare; in ambele cazuri rezulta compozitii omogene. Intr-o alta varianta de realizare a acestui procedeu acizii clorfenoxiacetici sulfonamidati impreuna cu ortonitro-fenol si para nitro-fenol se dizolva in alcool inferiori, de preferinta alcool etilic de 96%, dupa care se trateaza stoichiometric cu solutie alcoolica de hidroxid de potasiu, sodiu sau litiu sub agitare timp de 20-30 minute cand rezulta sarurile de sodiu, potasiu, litiu ale acizilor clorfenoxiacetici sulfonamidati si ale orto si para nitrofenolilor, care se sepra prin filtrare sau centrifugare, se usuca si in final se amesteca cu sarurile micro si oligoelementelor intr-o moara cu bile rezultand amestecul omogen biologic activ.

Procedeul, conform inventiei, ofera urmatoarele avantaje:

-obtinerea cu randamente de 95-97% a amestecurilor omogene de acizi clorfenoxiacetici sulfonamidati cu compusi sinergici ,micro si oligoelemente printr-o tehnologie usor accesibila ,nepoluanta si ecologica.

-obtinerea amestecului omogen in stare solida ,conform inventiei, cu urmatoarea compozitie :75-95% sulfonamido-clor-fenoxiacetat de potasiu,0-3,74% ortonitrofenolat de potasiu, 0-5,61% paranitrofenolat de potasiu,0-2,62% ioni de zinc, 0-1,87% ioni de molibden si 0-11,83% novocaina.

-obtinerea unui amestec omogen cu remarcabile proprietati biostimulatoare de crestere pentru culturi agricole (cereale,porumb,sfecla zahar,rapita,floarea soarelui,sfecla de zahar,pomicultura,etc)

-amestecul omogen obtinut se caracterizeaza prin toxicitate redusa,actiune fiziologica remarcabila,fara efecte poluante asupra mediului inconjurator si eficienta economica superioara

Se dau mai jos exemple de realizare a amestecurilor omogene conform inventiei.

### **Exemplul 1.**

Intr-un balon de 2 litri, prevazut cu agitator si termometru, se introduc 1200 ml apa deionizata peste care se adauga 0.076 moli (20,178 g ) acid 4-clor-2-sulfonamido-fenoxiacetic,se agita pana se realizeaza o dispersie fina a acidului in apa ,dupa care se adauga in portiuni 0,076 moli(4,256 g) hidroxid de potasiu sub forma unei solutii apoase de 20% ( 21,28g solutie) si se continua agitarea timp de 20-25 minute cand rezulta o solutie perfect clara de 4-clor-2-sulfonamido fenoxiacetat de potasiu.In continuare ,sub agitare se adauga 0,0072 moli( 1,00 g) orto-nitrofenolat de potasiu , 0,01 moli(1,39 g) para-nitrofenolat de potasiu, 0,704 g acetat de zinc (corespunzator la 0,266 g zinc ionic) si 0,76 g molibdat de sodiu (corespunzator la 0,3 g molibden ionic) si se continua agitarea 10-12 minute,obtinandu-se in final solutie apoasa clara.Peste aceasta solutie se adauga butanol si se distila azeotrop intreaga cantitate de apa.In toata aceasta perioada agitarea este permanenta si asigura obtinerea de cristale fine.In final masa de reactie se raceste si se filtreaza (sau se centrifugheaza) ,se spala pe filtru cu

acetona. Masa solida se usuca si apoi se macina in mori cu bile rezultand un amestec omogen. In mod simila se prepara si sarurile cu litiu, sodiu, dimetilamina, dietilamina si de procaina.

**Exemplul 2.** Intr-un balon de 1 litru prevazut cu agitator se introduc 700 ml alcool etilic peste care sa adauga in portiuni 20 g. acid 4-clor-2-sulfonamido-fenoxiacetic agitand pana la dizolvarea acidului adaugat, apoi continuand agitarea se adauga 1 g orto-nitrofenol, 1,39 g para -nitrofenol si in portiuni mici 25 g solutie de alcool etilic care contine 5 gr hidroxid de potasiu. Rezulta o suspensie care contine sarurile de potasiu formate. Se filtreaza masa solida obtinuta, se usuca si se macina in mori cu bile impreuna cu 0,7 g acetat de zinc si 0,75 g molibdat de sodiu rezultand in final amestecul omogen, in mod similar se obtin si amestecurile cu litiu, sodiu, amine.

### **Exemplul 3.**

Intr-un balon de 500 ml prevazut cu agitator se introduc 250 ml acetona si sub agitare se adauga 20 g acid 4-clor-2-sulfonamido-fenoxiacetic care se dizolva rapid, apoi se adauga, sub agitare in portiuni mici, 25 ml solutie de alcool etilic continand 4,3 g hidroxid de potasiu. Se formeaza imediat sarea de potasiu a acidului care iese din sistem sub forma unor cristale amorfe. Din masa de reactie obtinuta se decanteaza faza lichida care se recircula, iar faza solida se usuca apoi se macina in amestec cu 0,65 g acetat de zinc in mori cu bile. Rezulta sarea de potasiu a acidului 4-clor-2-sulfonamido-fenoxiacetic, cu un continut de 0,023 g zinc ionic, sub forma unei pulberi fine de culoare alba cu p.t. peste 385°C solubila in apa, insolubila in solventi organici.

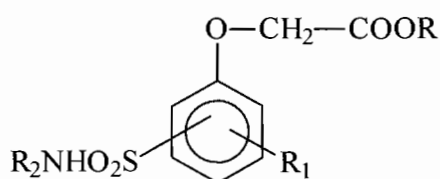
### **Exemplul 4.**

Se procedeaza ca la exemplul 1 dar se adauga cantitate dubla de carbonat de litiu, sodiu, potasiu cand rezulta sarea dubla a acidului 4-clor-2-sulfonamido-fenoxiacetic in amestecul omogen final.

**Exemplul 5.** Se procedeaza ca la exemplul 2, dar se adauga cantitate dubla de hidroxid de potasiu, litiu, sodiu, amine, iar separarea se face prin procedeele descrise mai sus.

## REVENDICARI

1. Precedeul de preparare a sarurilor acizilor R-fenoxiacetici cu structura generala prezentata mai jos unde:



**R-** este un ion de litiu, sodiu, potasiu, amoniu, dimetilamoniu, dietilamoniu sau procaina

**R<sub>1</sub>** - este un atom de hidrogen, un atom de clor in pozitiile orto, meta, para sau o grupa metil in pozitia orto sau para fata de oxigenul eteric,

**R<sub>2</sub>**- este un ion de litiu, sodiu sau potasiu

care impreuna cu compusii sinergici de tip nitrofenoli (orto nitrofenol, para nitrofenol) procain, acetat de zinc sau ioni de zinc complexat cu EDTA sau acid citric, molibdat de sodiu, compusi ai borului, eventual si sulfat de magneziu, formeaza amestecul omogen biologic activ, **caracterizat prin aceea ca se realizeaza intr-o prima varianta**, prin tratarea, sub agitare continua, la 22-25°C in mediu apos a acizilor clor-fenoxiacetici sulfonamidati cu hidroxid sau carbonat de sodiu, potasiu, litiu, amoniu, cu solutii apoase concentrate de dimetilamina, dietilamina sau novocaina, agitare 30-40 de minute, adaugare de solutiile de ortonitro-fenolat de potasiu, para nitro-fenolat de potasiu si in final a solutiilor apoase ale sarurilor organice sau anorganice care contin micro si oligoelementele necesare in forma ionica, urmata de anhidrizare prin distilarea azeotropica a apei cu alcoolii cu formula CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH unde n are valori de la 3 la

10, de preferinta butanol, sau cu solventi organici precum toluen,cloroform,diclormetan, macinare in mori cu bile cand rezulta un amestec solid cu o compozitie omogena in toata masa .Solutia apoasa a amestecului obtinut se poate anhidriza si prin liofilizare urmata de macinare sau prin atomizare ; iar **intr-o alta varianta** acizii clorfenoxiacetici sulfonamidati impreuna cu ortonitro-fenol si para nitro-fenol se dizolva in alcool inferiori,de preferinta alcool etilic de 96% , se trateaza stoichiometric cu solutie alcoolica de hidroxid de potasiu,sodiu sau litiu sub agitare timp de 20-30 minute cand rezulta sarurile de sodiu,potasiu,litiu ale acizilor clorfenoxiacetici sulfonamidati si ale orto si para nitrofenolilor,care se sepra prin filtrare sau centrifugare,se usuca si in final se amesteca cu sarurile micro si oligoelementelor intr-o moara cu bile rezultand amestecul omogen biologic activ,conform exemplurilor prezentate.

**2.Compozitia amestecului omogen in stare solida ,caracterizata prin aceea ca** , are urmatoarele limite : 75-95% sulfonamido-clor-fenoxiacetat de potasiu 0-3,74% ortonitrofenolat de potasiu, 0-5,61% paranitrofenolat de potasiu,0-2,62% ioni de zinc, 0-1,87% ioni de molibden si 0-11,83% novocaina