

PATENTE DE INVENCION

Ref: O.Z. 22301/781.

295994



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para obtener productos reguladores del crecimiento de las plantas"

Solicitante: BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en Ludwigshafen/Rhein,
Alemania.

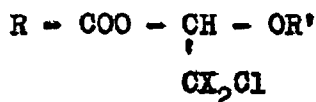
Ya es conocido esplear ésteres de ácidos grasos clorados como herbicidas. Estos compuestos sirven para atacar a la maleza de modo selectivo, por ejemplo determinadas hierbas en semillas de cultivo dicotiledoneas, como colza y nabos (Patente alemana 1 133 942), con lo

5.



que se matan las hierbas.

Se encontró, que se pueden obtener productos para regular el crecimiento, si los compuestos de fórmula general



5. en los que R es un grupo alquílico substituido de 1 a 4 átomos de carbono con por lo menos 2 átomos de cloro y R' un grupo alquílico, alquénflico o alquínflico de cadena lineal o ramificada, en caso necesario substituido de 1 a 8 átomos de carbono o un grupo cicloalifático de 5 a 12 átomos de carbono o un grupo arílico o arilalquílico de 6 a 10 átomos de carbono y X hidrógeno o cloro, se mezclan con las substancias adicionales usuales. Estos productos poseen un efecto regulador del crecimiento, especialmente si se emplean
10. en concentraciones muy bajas.

15. Esta influencia se nota, por ejemplo en los tipos de cereales, en la formación prematura y más numerosa de brotes laterales. Esto es fundamental para el número de espigas que se forman en cada planta y por tanto para el rendimiento. Esto también juega un papel importante en las hierbas que se plantan con fines decorativos, por ejemplo espesor de un cespel. Hasta ahora como agente auxiliar sólo existía el cuidado mecánico de los cultivos durante el período que
20. precede a la formación de los brotes.

25. Además de esto el agente objeto de esta patente impide el crecimiento de las plantas, por ejemplo



hierbas en pendientes. Por tanto, hablando en general este agente posee una acción reguladora del crecimiento, especialmente en monocotiledoneas.

5. Por lo tanto, el empleo de pequeñas concentraciones del agente objeto de esta patente no altera el desarrollo normal de las plantas tratadas, por ejemplo, el color de las hojas.

10. Los ésteres a aplicar según esta patente, se pueden obtener haciendo reaccionar cloral-semiacetales o éteralcoholes clorados con cloruros ácidos de, por ejemplo, ácido tricloro-acético, ácido *L, L*-dicloro-propiónico o ácido *L, L*-diclorobutírico, preferentemente en disolventes inerte y en presencia de un aceptor de ácido clorhídrico, por ejemplo trietilamina.

15. Por esto no es necesario emplear cloral-semiacetal en forma pura, sino que es suficiente esterificar el producto sin purificar, que se obtiene calentando previamente cloral y el correspondiente alcohol en cantidades estequiométricas. Además los compuestos se pueden obtener esterificando el éteralcohol clorado con el ácido, en presencia de un catalizador, por ejemplo ácido sulfúrico, o ácido arilsulfónico o un intercambiador ácido de cationes y en presencia de un hidrocarburo, en caso necesario substituido, que destile con agua de modo aceotrópico, como por ejemplo benceno, tolueno

20. o cloruro de etileno.

25.

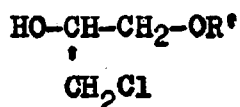
El componente alcohólico del cloral se puede variar casi a voluntad. Por ejemplo se pueden emplear los siguientes alcoholes:

30. Metanol, etanol, *n*- e iso-propanol, *n*-, iso-,



- sec. y terc.-butilalcohol, 2-etilhexanol, glicolmonocetiléter, glicol-monopropiléter, glicolmono-(β -cloroetil)-éter, diglicol-monometiléter, alilalcohol, propargilalcohol, buteno-(1)-ol-(3), butino-(1)-ol-(3), 3-metil-butino-(1)-ol-(3), etilenclorhidrina, propilenclorhidrina, etilencianhidrina, 1,3-dicloroisopropanol-(2), 1,3-dibromoisopropanol-(2), 2,2,3,3-tetracloropropanol-(1), 2,3-dibromoalilalcohol, 3,3-dicloroalilalcohol, ciclohexanol, ciclooctanol, ciclo-dodecanol, fenol, cresoles, clorofenoles, bencilalcohol y fenetilalcohol.

Además los éteralcoholes clorados de fórmula general



15. empleados como componentes alcohólicos, se pueden obtener según J.Org.Chem. 12, 832 (1947), Patente Alemana, US-Patente 2 380 185 a base de epiclorhidrina y alcoholes en presencia de catalizadores ácidos, pudiendo emplearse como alcoholes los compuestos arriba citados.
20. Los ésteres son en general sustancias oleosas solubles en muchos disolventes orgánicos y prácticamente insolubles en agua. Se pueden emplear de la manera usual; por ejemplo en forma de dispersiones o emulsiones como agentes de pulverización.
25. Es posible adicionar insecticidas, fungicidas, bactericidas y otros herbicidas, así como mezclarlos con abonos.



Los siguientes ejemplos explican el efecto regulador del crecimiento de este agente.

EJEMPLO I

En macetas de plástico de 12 cm de diámetro

- 5. superior se siembran 8 granos de cebada en la superficie del suelo de arena ligeramente barroso. Después de que las plantas han alcanzado una altura de 6 a 8 cm, se rocía sobre las plantas una solución acuosa del ^{éster} 1-metoxi-2,2,2-tricloroetilico del ácido diclorobutírico
- 10. (pe 73°C a 0,2 mm; $n_D^{25} = 1,4750$) cuya concentración corresponde a la de 750 g de substancia activa dispersa en 1000 l de agua por ha. Después de 12 días se aprecia la productividad del suelo y se ve, que las plantas, en comparación con las plantas de control,
- 15. muestran un crecimiento mucho más pequeño y al mismo tiempo sus brotes laterales son más numerosos. Altura de crecimiento: plantas no tratadas 15 a 16 cm; tratadas 9 a 10 cm. Las plantas tratadas no muestran ninguna alteración morfológica con respecto a las plantas
- 20. de control. De efecto análogo son los siguientes componentes, empleados en cantidades de 750 g hasta 1,5kg. de substancia activa por ha.

Ester 1-etoxi-2,2,2-tricloroetilico del ácido tricloroacético



- 25. Ester 1-n-propoxi-2,2,2-tricloroetilico del ácido tricloroacético





205994

Ester 1-metoxi-2,2,2-tricloroetílico del ácido *L,L*-dicloro propiónico.

$$P_{eO,2} \quad 68^{\circ}C \quad n_D^{25} = 1,4732$$

Ester 1-isopropoxi-2,2,2-tricloroetílico del ácido *L,L*-dicloropropiónico.

$$P_{eO,1} \quad 72^{\circ}C \quad n_D^{25} = 1,4673$$

5. Ester 1-n-butoxi-2,2,2-tricloroacético del ácido *L,L*-dicloro-propiónico.

$$P_{eO,1} \quad 77^{\circ}C \quad n_D^{25} = 1,4668$$

Ester 1-isobutoxi-2,2,2-tricloroetílico del ácido *L,L*-dicloro-propiónico.

$$P_{eO,2} \quad 88^{\circ}C \quad n_D^{25} = 1,4632$$

10. Ester 1-aloxi-2,2,2-tricloroetílico del ácido *L,L*-dicloro-propiónico.

$$P_{eO,4} \quad 101^{\circ}C \quad n_D^{25} = 1,4790$$

Ester 1- [buteno-(1^o)-oxi-(2^o)]-2,2,2-tricloroetílico del ácido *L,L*-dicloropropiónico.

$$P_{eO,2} \quad 74^{\circ}C \quad n_D^{25} = 1,4737$$

Ester 1-(1^o,3^o-dicloroisopropoxi)-2,2,2-tricloroetílico del ácido *L,L*-dicloropropiónico.

$$P_{eO,2} \quad 103^{\circ}C \quad n_D^{25} = 1,4978$$

15. Ester 1-terc.butoxi-2,2,2-tricloroetílico del ácido *L,L*-diclorobutírico.

$$P_{eO,2} \quad 84^{\circ}C \quad n_D^{25} = 1,4734$$



Ester 1-(2'-etilhexoxi)-2,2,2-tricloroetflico del ácido *d, d*-diclorobutírico.

$$P_{e_{O,1}} \quad 105^{\circ}C \quad n_D^{25} = 1,4665$$

Ester 1-(β -cloroetoxi-etoxi)-2,2,2-tricloroetflico del ácido *d, d*-diclorobutírico.

$$P_{e_{O,1}} \quad 126^{\circ}C \quad n_D^{25} = 1,4856$$

5. Ester 1-(β -cloroetoxi)-2,2,2-tricloroetflico del ácido *d, d*-diclorobutírico.

$$P_{e_{O,1}} \quad 106^{\circ}C \quad n_D^{25} = 1,4906$$

Ester 1-clorometil-2-n-butoxi-etflico del ácido *d, d*-diclorobutírico.

$$P_{e_{O,1}} \quad 99^{\circ}C \quad n_D^{25} = 1,4590$$

10. Ester 1-clorometil-2-aloxi-etflico del ácido *d, d*-dicloropropiónico.

$$P_{e_{O,2}} \quad 84^{\circ}C \quad n_D^{25} = 1,4671$$

Ester 1-clorometil-2-propargoxietflico del ácido tricloroacético.

$$P_{e_{O,1}} \quad 96^{\circ}C \quad n_D^{25} = 1,4854$$

Ester 1-clorometil-2-(*d*-metil-*d*-etililetoxi)-etflico del ácido *d, d*-dicloropropiónico.

$$P_{e_{O,3}} \quad 93^{\circ}C \quad n_D^{25} = 1,4629$$

15. Ester 1-clorometil-2-metoxi-etflico del ácido *d, d*-dicloropropiónico.

$$P_{e_{O,1}} \quad 63^{\circ}C \quad n_D^{25} = 1,4592$$

295984

Ester 1-clorometil-2-etoxietílico del ácido *L, L*-diclorobutírico

$$Pe_{0,1} \quad 80^{\circ}C \quad n_D^{25} = 1,4580$$

Ester 1-clorometil-2-iso-propoxietílico del ácido tricloroacético.

$$Pe_{0,2} \quad 78^{\circ}C \quad n_D^{25} = 1,4620$$

5. Ester 1-clorometil-2-*n*-propoxietílico del ácido *L, L*-diclorobutírico.

$$Pe_{0,1} \quad 92^{\circ}C \quad n_D^{25} = 1,4580$$

Ester 1-clorometil-2-(β -cloro)etoxietílico del ácido *L, L*-dicloropropiónico.

$$Pe_{0,2} \quad 102^{\circ}C \quad n_D^{25} = 1,4772$$

10. Ester 1-clorometil-2-ciclohexoxietílico del ácido *L, L*-diclorobutírico.

$$Pe_{0,1} \quad 115^{\circ}C \quad n_D^{25} = 1,4795$$

EJEMPLO 2

15. En parcelas de 2 m², situadas al aire libre, que estaban sembradas con cebada, trigo, centeno y avena, cuando las plantas se encontraban en el cuarto al quinto estado de la hoja, se rociaron con los compuestos I a VI en una cantidad que corresponde a la cantidad por ha. dada, dispersada en 600 litros de agua por ha.

20. Compuesto I: Ester 1-*n*-butoxi-2,2,2-tricloroetilico del ácido *L, L*-diclorobutírico.

$$Pe_{0,3} \quad 94^{\circ}C \quad n_D^{25} = 1,4705$$



Compuesto II: Ester 1-(β -metoxi-etoxi)-2,2,2-tricloroetílico del ácido α, α -dicloropropiónico.

$$P_{e_{0,2}} \quad 96^{\circ}C \quad n_D^{25} = 1,4722$$

5.

Compuesto III: Ester 1-etoxi-2,2,2-tricloroetílico del ácido α, α -dicloropropiónico.

$$P_{e_{0,2}} \quad 72^{\circ}C \quad n_D^{25} = 1,4962$$

Compuesto IV: Ester 1-etoxi-2,2,2-tricloroetílico del ácido α, α -diclorobutírico.

$$P_{e_{0,4}} \quad 94^{\circ}C \quad n_D^{25} = 1,4713$$

Compuesto V: Ester 1-propargoxi-2,2,2-tricloroetílico del ácido α, α -dicloropropiónico.

$$P_{e_{0,2}} \quad 88^{\circ}C \quad n_D^{25} = 1,4870$$

10.

Compuesto VI: Ester 1-clorometilo-2-metoxietílico del ácido α, α -diclorobutírico.

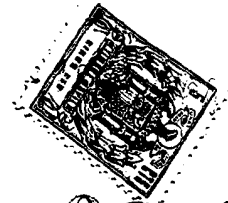
$$P_{e_{0,2}} \quad 71^{\circ}C \quad n_D^{25} = 1,4625$$

Durante la cosecha se contaron las espigas de cada planta. En las siguientes tablas aparecen los resultados obtenidos.

T A B L A 1

Cebada de verano

Cantidad empleada en kg/ha.	Espigas por cada 100 plantas	
	Absoluto	Relativo
no tratada -	289	100
III 1,5	248	120
IV 0,75	357	124



T A B L A 2

205994

Trigo de verano

	Cantidad empleada en kg/ha.	Espigas por cada 100 plan- tas	
		Absoluto	Relativo
sin tratar	-	167	100
IV	0,75	197	118
	1,5	193	116
V	0,75	249	149
	1,5	240	144

T A B L A 3

Centeno

	Cantidad empleada en kg/ha.	Espigas por cada 100 plan- tas	
		Absoluto	Relativo
sin tratar	-	187	100
I	0,75	222	119
II	1,5	225	120
III	0,75	215	115
IV	1,5	217	116
V	0,75	212	113
	1,5	217	116

T A B L A 4

Avena

	Cantidad empleada en kg/ha	Espigas por cada 100 plantas	
		Absoluto	Relativo
sin tratar	-	149	100
III	1,5	179	120



T A B L A 5

295994

Cebada de verano (Hauters Pfälzer)

	Cantidad empleada en kg/ha	Espigas por cada 100 plantas	
		Absoluto	Relativo
sin tratar	-	832	100
VI	2	930	112

T A B L A 6

Trigo de verano (Heines Koga)

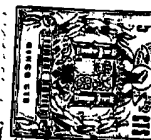
	Cantidad empleada en kg/ha	Espigas por cada 100 plantas		Rendimiento en gra- nos por cada 100 plantas en g	
		Absoluto	Relativo	Absoluto	Relativo
sin tratar	-	321	100	803	100
VI	2	433	135	1025	127,6

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.

5. También se hace constar, que el invento se refiere a unas Solicitudes de Patentes, presentadas en Alemania con fecha 5 de febrero de 1963, nº B 70628 y 12 de diciembre de 1963, nº B 74632, acogiéndose por lo tanto a los benefi-

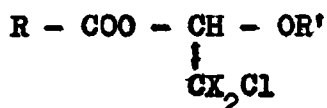
10.



295534

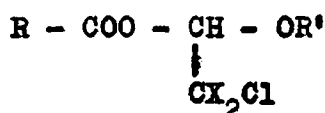
5. cios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patentende Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA OBTENER PRODUCTOS REGULADORES DEL CRECIMIENTO DE LAS PLANTAS", caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- "Procedimiento para obtener productos reguladores del crecimiento de las plantas", caracterizado por que un compuesto de fórmula



10. en el que R es un grupo alquílico de 1 a 4 átomos de carbono, substituido con 2 átomos de cloro por lo menos y R' un grupo alquílico, alquénflico o alquinflico de 1 a 8 átomos de carbono de cadena lineal o ramificada, en caso necesario substituido, o un grupo cicloalifático de 5 a 12 átomos de carbono o un grupo arílico o arilalquílico de 6 a 12 átomos de carbono y X hidrógeno o cloro, se mezcla con las substancias adicionales usuales.

20. 2ª.- Procedimiento para obtener productos reguladores del crecimiento de las plantas, especialmente para la obtención de compuestos de fórmula

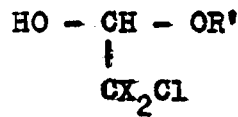


en el que R es un grupo alquílico de 1 a 4 átomos de carbono, substituido con 2 átomos de cloro por lo menos



295994

5. y R' un grupo alquílico, alquénflico o alquínflico de 1 a 8 átomos de carbono de cadena o ramificada, en caso necesario substituido, o un grupo cicloalifático de 5 a 12 átomos de carbono o un grupo arflico o arilalquílico de 6 a 10 átomos de carbono y X hidrógeno o cloro, caracterizado por que, los cloralsemiacetales o éteralcoholes clorados correspondientes de fórmula



10. en la que X y R' significan lo dicho anteriormente, reaccionan en caso necesario en presencia de un catalizador, con los ácidos clorados de fórmula R-COCl o con los ácidos de fórmula R-COOH, siendo R lo citado anteriormente.

15. 3ª.- "Procedimiento para obtener productos reguladores del crecimiento de las plantas", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

M a d r i d.

BADISCHE-ANILIN-& SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ

