



338229

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

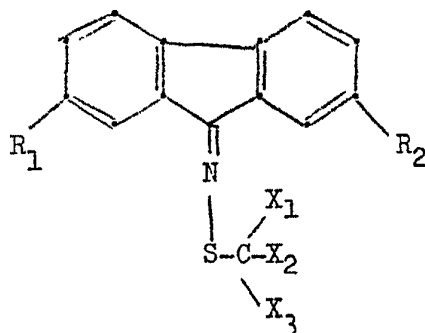
por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR AGENTES PARA INFLUIR EL DESARROLLO DE LAS PLANTAS", a favor de la firma alemana E. MERCK AKTIENGESELLSCHAFT, residente en DARMSTADT (Alemania).

= . . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha descubierto que existe una serie de derivados de fluorenimina que pueden emplearse como agentes para influir el desarrollo de las plantas. Estos agentes tienen un contenido de uno o más de los compuestos de la fórmula I

5.



10.



338229

en la que

R_1 y R_2 son iguales o diferentes y significan H, halógeno, OH, alquilo inferior con 4 átomos de carbono a lo sumo o NO_2 ,

5. mientras que

X_1 , X_2 y X_3 son iguales o diferentes y significan flúor, cloro o bromo.

10. Los nuevos compuestos de la fórmula I pueden emplearse también en mezcla con substancias conocidas de acción herbicida y/o que influyan en el desarrollo de las plantas.

15. Los agentes según este invento actúan marcadamente sobre el desarrollo de los ápices germinales (yemas terminales) de las plantas. Despliegan amplia acción histoselectiva sobre el tejido de actividad divisionaria y el tejido en crecimiento. Su efecto es, por lo tanto, absolutamente novedoso.

20. La acción de los agentes según este invento consiste en la inhibición total del desarrollo ulterior de los ápices germinales, los cuales se aclaran cloróticamente cada vez más y luego perecen en el curso de varias semanas. El resto de la planta, en cambio, se mantiene verde y puede, después de tiempo más o menos largo, reemprender su desarrollo ulterior normal a partir de los botones de las axilas foliares.

25. Esta acción particular sobre los ápices ger-



338229

minales de las plantas no se había conocido hasta ahora en ninguna materia activa. Ciertamente es que la acción de la hidrazida de ácido maleico (MH) y del aminotriazol (ATA) afecta igualmente en primer término a los ápices germinales, pero los efectos son diferentes. La hidrazida de ácido maleico inhibe en efecto, en concentración notablemente mayor, también el desarrollo ulterior de los ápices germinales, pero no produce su extinción selectiva. El aminotriazol, por otra parte, no inhibe primeramente el desarrollo ulterior de los ápices germinales, sino que bloquea tan sólo la síntesis de la clorofila en el tejido en crecimiento, que se mantiene completamente clorótico. En la sinopsis que sigue resaltan claramente las diferencias en la acción de estas sustancias.

Materia activa	Concentración, en ppm	Estado de las plantas 5 semanas después de la aplicación de 2 x 0,02 cc por planta			Resto de la planta
		<u>Yema terminal</u>	<u>ápice</u>	<u>germinal</u>	
		<u>inhibido</u>	<u>clorótico</u>	<u>pereciente</u>	
20. Hidrazida de ácido maleico	2000	+	-	-	vivo, verde
Aminotriazol	200	-	+	+	vivo, verde
25. N-triclorometiltofluorenimina-(9)	200	+	+	+	vivo, verde



338229

Los agentes de este invento reúnen pues, de manera como no se conocía, cualidades de acción especiales.

Con frecuencia es recomendable emplear los nuevos compuestos de la fórmula I en combinación con sustancias de acción herbicida y/o reguladoras del crecimiento, dado que hoy se prefieren en general tales combinaciones en la protección de las plantas.

Las materias activas de los agentes de este invento son sustancias que se ignoraban hasta ahora. Los representantes principales de las nuevas materias activas son los derivados N-tricloro-, N-tribromo- y N-trifluoro-metilmercapticos de la fluorenimina, así como los derivados que están substituidos en posición 2 y/o 7. Pero también entran en cuenta los compuestos en los que los radicales X_1 a X_3 significan átomos de halógeno diferentes, de modo que también puede hallarse junto al átomo de nitrógeno de la fluorenimina un grupo diclorofluoro-, clorodifluoro-, diclorobromo-, dibromofluoro, clorodibromo, bromodifluoro- y bromoclorofluoro-metilmercaptico.

Siempre que la posición 2 y/o 7 de los nuevos compuestos esté substituida, entran en cuenta como substituyentes, además de los átomos de halógeno (F, Cl, Br y/o J), los grupos de hidroxilo, nitro o alquilo inferior, en especial metilo, etilo, n-propilo e iso-propilo, así como n-butilo, iso-butilo, butilo secundario y butilo terciario.

Los nuevos compuestos de la fórmula I pueden

338229



- sintetizarse por diversas vías. Pueden prepararse, por ejemplo, mediante reacción de la fluorenimina-(9), correspondientemente substituida (o de una de sus sales), con uno de los conocidos cloruros o bromuros de trihalogenmetilsulfonilo. Sales apropiadas son, por ejemplo, las sales metálicas, en particular las sales alcalinas como las de Li, Na y K. En la transformación de la fluorenimina-59) propiamente dicha, la reacción se desarrolla en presencia de un agente de condensación básico. Como tales entran en cuenta, además de la amida sódica, potásica y lítica, también el NaOH, el KOH, el LiOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, el etilato sódico y otras sales alcalinas correspondientes, en particular las sales potásicas. La reacción se efectúa en presencia de un disolvente orgánico inerte. Son aptos, por ejemplo, el benceno, el tolueno, el xileno, la bencina, los hidrocarburos alifáticos como el hexano o el octano o los éteres como el tetrahidrofurano y el dioxano. La reacción puede tener lugar tanto a la temperatura ambiente como a temperaturas más altas (unos 60 a 150°). Los tiempos de reacción se hallan, según la temperatura y el disolvente que se empleen, entre unos minutos y varias horas. Después del enfriamiento de la mezcla reaccional, el compuesto deseado cristaliza ya por lo común en gran parte y puede entonces ser aislado y recristalizado.
- Los nuevos compuestos pueden prepararse también haciendo reaccionar, por ejemplo, un 9-hidracinofluo-



338229

- reno N²-acilado (de preferencia, acetilado), eventualmente substituido en posición 2 y/o 7 por R₁ y/o R₂, con el correspondiente haluro de trihalogenmetilsulfonilo. De conveniencia se añade también en esta reacción un agente de condensación básico, como la amida sódica o potásica. En lo demás, las condiciones de reacción, respecto al disolvente, a los tiempos de reacción y a las temperaturas que se empleen, corresponden a las indicadas antes. La elaboración final de la mezcla reaccional se efectúa de la manera acostumbrada.
- 5.
- 10.
- Es posible, además, cambiar en los compuestos de la fórmula I los substituyentes halógenos X₁, X₂ y X₃ por otros substituyentes halógenos. Así, por ejemplo, a partir de una triclorometiltiofluorenimina, por reacción con ácido fluorhídrico anhidro, se puede obtener el compuesto monofluorodiclora respectivo. En cambio, si se hacen reaccionar los derivados de triclorometiltio-fluoreno con ácido bromhídrico, por ejemplo, se cambian por bromo 1, 2 ó 3 átomos de cloro del compuesto, según las condiciones que se elijan para el ensayo. Normalmente, para la preparación de los agentes de este invento no hay necesidad de separar las mezclas de dichos derivados monobromodiclora-, dibromomonocloro- y/o tribromo-metiltiofluorenimínicos. La cantidad existente en la mezcla reaccional de uno determinado de estos compuestos de bromo depende en esencia del tiempo de reacción, el cual puede variar entre 1 y 24 horas.
- 15.
- 20.
- 25.

338229



Las reacciones se desarrollan de ordinario a la temperatura ambiente en todos los casos; pero pueden emplearse también, como es lógico, temperaturas más altas. En general, no se precisa el empleo de disolventes especiales.

5. Mientras el ácido fluorhídrico se emplea anhidro en esta reacción, el ácido bromhídrico se añade preferentemente en solución acuosa, pero a ser posible muy concentrada. Es apto, por ejemplo, un ácido bromhídrico al 48 % aproximadamente (ebullición constante). Los ácidos halohídricos pueden añadirse, según el producto final que se desee, en proporción estequiométrica o en exceso.
- 10.

- Los derivados de fluorenona utilizables como materiales de partida aparecen a menudo, a partir de su preparación, en forma de mezcla; por ejemplo, como mezcla de los
15. compuestos 2-halógeno y 2,7-dihalógeno o de los compuestos 2-nitro y 2,7-dinitro. Por lo general no es necesario separar estas mezclas, para preparar las nuevas materias activas para los agentes de este invento.

- La inhibición o cohibición del desarrollo de
20. las plantas puede demostrarse, por ejemplo, en ensayos con Galium aparine. Para ello se transplantan grupos de 3 plantas a macetas de plástico de 8 cm y se tratan con la preparación de materia activa en una serie de diluciones. A cada planta se aplican sobre los cotiledones 2 gotitas de 0,02
25. cc cada una. A las 3 y a las 6 semanas del tratamiento se evalúa la acción así:

338229



- 0 = desarrollo ulterior inalterado
- 1 = ligera inhibición del desarrollo
- 2 = gran inhibición del desarrollo
- 3 = cese completo del desarrollo ulterior, pero la planta está viva
- ∅ = la planta ha perecido.

10.

Duración del ensayo	Concentración, %							
	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5
21 días	0	1	2	3	3	3	3	3
42 días	0	1	1	2	2-3	3	3	∅

15.

De estos valores para la N-triclorometiltiofluorenimina se desprende que con dosificaciones pequeñas de la materia activa se inhibe o cesa el desarrollo ulterior de las plantas, pero no se destruyen éstas. Las plantas sobreviven y pueden más tarde volver al desarrollo ulterior normal.

20.

La acción del nuevo compuesto de la fórmula I se ve además, por ejemplo, por el siguiente ejemplo, en el que se probaron las propiedades de selectividad herbicida por rociado de las plantas en el procedimiento de postfoliación. Como plantas de ensayo se emplearon las que siguen, en los estadios de desarrollo que al mismo tiempo se men-

25.

338229



- 9 -

cionan:

	maíz	(Zea mays)	3 hojas
	trigo	(triticum vulgare)	2 hojas
	zanahoria	(Daucus carota)	1 hoja seguidora
5.	remolacha azucarera	(Beta vulgaris, f. altissima)	2 a 4 hojas
	pacoyuyo fino	(Galinsoga parviflora)	4 a 6 hojas
	galio	(Galium aparine)	4 a 6 verticilos
	solano negro	(Solanum nigrum)	6 a 10 hojas.

10.

Se disuelve la materia activa (N-triclorometiltio-fluorenimina-(9), por ejemplo) en un poco de acetona y luego se mezcla la solución con un concentrado de emulsión constituido por 67,5 % de ciclohexanona, 22,5 % de xileno y 10 % de estabilizadores para emulsión de los que son corrientes en el comercio. En todos los grados de dilución aplicados se mantiene una relación constante de materia activa a concentrado de emulsión igual a 1:10. En la tabla que sigue se expone la acción comprobada al cabo de 6 semanas del rociado:

20.

- 0 = ninguna acción, crecimiento inalterado
- 1 = acción débil, ligera inhibición y/o corrosión
- 2 = acción intensa, las plantas están muy inhibidas y/o han perecido

25.

- 3 = acción muy intensa, plantas prácticamente excluidas
- 4 = plantas completamente aniquiladas.



338229

Tipo de planta	Cantidad de aplicación en kg por ha			
	2,5	5,0	12,5	25,0
maíz	0	0	0	0
trigo	0	0	0	no ensayado
zanahorias	0	1	1	no ensayado
remolachas azucareras	1	1	1	no ensayado
pacoyuyo fino	3	4	4	4
galio	3	3	3-4	4
solano negro	3	4	4	4

5.

10.

De estos valores se desprende que la materia activa tiene buena acción herbicida y permite combatir importantes malas hierbas en lugares de plantas de cultivo.

15. Las materias activas pueden elaborarse en todas las formas de preparación usuales para los agentes fitoprotectores y fitocidas. Como materias aditivas o de relleno se emplean las de costumbre; por ejemplo, bol, caolín, bentonita, polvo de esquisto, talco, creta, dolomita o kieselgur, siempre que se trate de preparaciones sólidas.

20. Para las formulaciones líquidas se utilizan con preferencia el xileno, el éter de petróleo, la bencina, el solvent naphtha, el petróleo, la acetona, el ciclohexano, la dimetilformamida o el sulfóxido de dimetilo como agentes de disolución o de suspensión. Los concentrados de emulsión

25. así preparados pueden ponerse en el comercio tal cual se hallan. Antes del uso, los concentrados de emulsión se

338229



diluyen con agua de la manera ordinaria.

A las preparaciones de las materias activas pueden añadirse también, como es lógico, agentes humectantes, y en calidad de tales son aptos, según la finalidad de empleo, los agentes tensioactivos tanto aniónicos como catiónicos o no ionógenos. Estos humectantes pueden agregarse no sólo a las preparaciones líquidas, sino también, por ejemplo, a materias de vehículo sólidas en polvo, con lo cual se obtiene un polvo humectable que puede aplicarse a las plantas directamente o después de agitarlo con agua.

La concentración de las nuevas materias activas en los agentes según este invento puede variarse en amplios límites, según la acción que se desea, el procedimiento de empleo, la época del año, las circunstancias climáticas y la especie y la naturaleza de las plantas. Para el uso como herbicida total se emplearán, naturalmente, concentraciones algo mayores de la materia activa que cuando se desea una cohibición sólo transitoria del crecimiento de las plantas. Las preparaciones contienen por lo general como porción de materia activa entre 0,5 y 95 % del peso. También se halla dentro de estos límites el contenido total de materia activa en la combinación de los derivados de fluorenimina con herbicidas y/o substancias reguladoras del crecimiento.

La cantidad de aplicación es (igualmente según la acción que se desea, las circunstancias climáticas y la especie y naturaleza de las plantas que se hayan de



338229

tratar) de 0,1 a 25 kg por hectárea.

El empleo puede efectuarse por tratamiento del terreno, en el procedimiento antes de la siembra o antes de la foliación, o por tratamiento de las plantas, en procedimiento después de la foliación, mediante aspersión, rociadura, riego, esparcimiento, espolvoreo o asimismo fricción, empolvamiento, inyección, infiltración o imbibición de los vegetales o de partes de los vegetales, como tubérculos, bulbos o semillas, o también por incorporación al suelo.

Siempre que las nuevas materias activas se combinen con herbicidas y/o sustancias modificadoras del crecimiento vegetal ya conocidos, pueden emplearse para tales combinaciones, según el efecto que se pretenda, las más diversas sustancias.

Por compuestos de acción herbicida deben entenderse aquí no solamente las sustancias de acción directamente fitotóxica, sino también, por ejemplo, los herbicidas de auxinas. Tales herbicidas de auxinas son, por ejemplo:

- los ácidos fenoxialcancarboxílicos substituidos y sus derivados, como

- el ácido 2,4-dicloro-fenoxiacético,
- el ácido 2-metil-4-cloro-fenoxiacético,
- el ácido 2,4,5-tricloro-fenoxiacético,
- el ácido 2,4-dicloro-fenoxipropiónico,



338229

- el ácido 2-metil-4-cloro-fenoxipropiónico,
el ácido 2,4,5-triclorofenoxi-propiónico,
el ácido (2,4-dicloro-fenoxi)-butírico,
el ácido (2-metil-4-cloro-fenoxi)-butírico
5. y asimismo sus sales y ésteres;
- los ácidos benzoicos substituidos y otros ácidos aril-carboxílicos, lo mismo que los ácidos arilalcancarboxílicos y sus derivados, como
10. el ácido 2,3,5-triyodo-benzoico,
el ácido 2,3,6-tricloro-benzoico;
el ácido 2-metoxi-3,6-diclorobenzoico o
el ácido 2,3,6-triclorofenilacético;
- los benzonitrilos substituidos, como
15. el 2,6-diclorobenzonitrilo y
el 3,5-diiodo-4-hidroxibenzonitrilo; y
- los ácidos arilftalamídicos y sus derivados, como
el ácido N-naftil-(1)-ftalamídico.
- Entran además en cuenta los herbicidas sin carácter de auxi-
20. nas; por ejemplo:
- los derivados de fenilurea substituidos, como
la 3-(p-clorofenil)-1,1-dimetil-urea,
la 3-(3',4'-diclorofenil)-1,1-dimetilurea,
la N-(4-clorofenil)-N'-metoxi-N'-metilurea,
25. la N-(3,4-diclorofenil)-N'-metoxi-N'-metilurea,
la N-(4-clorofenil)-N'-metil-N'-isobutinilurea,



338229

la N-4-(p-clorofenoxi)-fenil-N',N'-dimetilurea,
la N-(3-trifluorometil)-fenil-N',N'-dimetilurea,
la N-(4-bromofenil)-N'-metoxi-N'-metilurea,
la N-fenil-N'-(2-metilciclohexil)-urea;

5.

- los ácidos N-fenilcarbámnicos y sus derivados, como
el éster isopropílico del ácido N-fenil-carbámnico y
el éster isopropílico del ácido N-3-clorofenil-car-
bámnico;

10.

- el triazol y sus derivados, como
el 3-amino-1,2,4-triazol;

- las triacinas, como

la 2-cloro-4,6-bis-(etilamino)-s-triacina,

la 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triacina,

la 2-cloro-4,6-bis-(isopropilamino)-s-triacina,

15.

la 2-metilmercapto-4,6-bis-(isopropilamino)-s-tria-
cina,

la 2-metilmercapto-4-(3-metoxipropil)-amino-6-
-isopropilamino-s-triacina,

la 2-metoxi-4-etilamino-4-isopropilamino-s-triacina;

20.

- las piridazonas, como

la 1-fenil-4-amino-5-cloro-piridazona-6,

la 1-fenil-4-(alfa-hidroxi-beta',beta',beta-triclo-
roetil)-amino-5-cloro-piridazona-6;

25.

- los uracilos, como

el 3-isopropil-5-bromo-6-metil-uracilo,

el 3-secubutil-5-bromo-6-metil-uracilo,



338229

- el 5-cloro-3-tercibutil-6-metil-uracilo,
- el 3-ciclohexil-5,6-trimetilen-uracilo;
- el ácido picolínico y sus derivados, como
 - el ácido 4-amino-3,5,6-tricloro-picolínico;
- 5. - los piridinoles, como
 - el 2,3,5-tricloro-piridinol-(4);
 - los ftalatos, como
 - el endoxohexahidro-ftalato 3,6-disódico;
 - los ácidos grasos halogenados y sus derivados, como
- 10. el ácido tricloroacético y
 - el ácido 2,2-dicloro-propiónico; y
 - la hidrazida de ácido maleico y sus derivados.

En concepto de sustancias reguladoras del crecimiento entran en cuenta, por ejemplo, sustancias como

- 15. - los ácidos indol-3-alcancarboxílicos y sus derivados,
- el ácido beta-indolil-butírico,
- la gibberellina y sus derivados, como
 - el ácido gibberellínico (gibberellina A 3)
- y asimismo
- 20. - las fitoquininas y sus derivados, como
 - la 6-(L-furfuril)-aminopurina (quinetina).

También son aptos los compuestos de nitrógeno cuaternarios activos sobre los vegetales, como

- 25. el cloruro de beta-cloroetil-trimetilamonio,
- el cloruro de (4-hidroxi-5-isopropil-2-metilfenil)-
-trimetilamonio o



338229

el cloruro de [5-isopropil-2-metil-4-(piperidino-carboniloxi)-fenil]-trimetilamonio;
el dibromuro de 1,1'-etilen-2,2'-dipiridinio y
el dimetilsulfato de 1,1'-dimetil-4,4'-dipiridinio.

5. También los ácidos arilbóricos y sus derivados (como el ácido fenilbórico) y los estimulantes manifiestos del crecimiento (como la urea y los derivados de purina) pueden emplearse combinados con los nuevos agentes.

- Sumamente aptas son asimismo las combinaciones con los conocidos morfopreguladores vegetales del grupo de los derivados de ácido fluoren-9-carboxílico, en particular, por ejemplo, el ácido 2-cloro-9-hidroxi-fluoren-carboxílico-(9) y sus sales alcalinas, alcalinotérricas, amónicas y amónicas substituidas, igual que sus ésteres alquílicos, alquenílicos y alquinílicos, y el ácido 9-hidroxi-fluorencarboxílico-(9) y sus sales alcalinas, alcalinotérricas, amónicas y amónicas substituidas y sus ésteres alquílicos, alquenílicos y alquinílicos.

- Las posibilidades de aprovechamiento económico de los agentes de este invento son numerosas. Las novedosas propiedades de las nuevas materias activas posibilitan un vasto empleo de los nuevos agentes para regular el crecimiento y el desarrollo de los vegetales. Así, se distinguen sobre todo para la inhibición temporalmente limitada del crecimiento de las plantas sin perjudicar el desarrollo ulterior. Naturalmente, si es preciso se los puede utilizar

338229



- también para el exterminio selectivo o total de las malas hierbas. En determinadas circunstancias de empleo, los nuevos agentes son tolerados por importantes plantas de cultivo, al paso que pueden excluirse de tales cultivos
5. las malas hierbas indeseadas. Otros campos de aplicación especiales son, por ejemplo, la amortiguación química de la vegetación, es decir, la represión discreta de las plantas, por ejemplo en cespadales, explanadas, diques y bordes de carreteras. Además de eso, son aptos también para in-
 10. fluir en los procesos específicos de crecimiento y desarrollo; por ejemplo, para prolongar el reposo de las yemas y para retardar el plazo de la florescencia (como cuando conviene acelerar la maduración o retrasar el desarrollo), para modificar la colgadura de las flores y los frutos
 15. (por ejemplo, adelgazamiento de la inserción del fruto), para el deshoje, para ahorrar cuidados en los cultivos y, en consecuencia, mano de obra (por ejemplo, evitación de la tendencia a la formación de pimpollos en el tabaco o la formación de estolones en las fresas) o para mejorar
 20. el aguante de los productos de las cosechas (por ejemplo, evitación de la proliferación de tubérculos y raíces en el almacén). Su mayor acción la despliegan los nuevos agentes de este invento en el uso sobre las partes aéreas de las plantas, o sea en el método llamado de postfoliación.
 25. Pero también son eficaces en el terreno, sobre las raíces o sobre las semillas germinantes.

338229



A: Preparación de las materias activas

E J E M P L O 1

Se agitan a unos 100°, durante 4 horas, 9 g

5. de fluorenimina-(9) y 8,5 g de hidrocarbonato sódico con 50 cc de tolueno y, en caliente, se filtra la mezcla reaccional para separarla del residuo no disuelto. El filtrado se trata, a temperatura de 50 a 60° C, con 9,3 g de cloruro de triclorometilsulfonilo. Después de dejar la mezcla reaccional en reposo a la temperatura ambiente durante la noche, se separa por filtración el precipitado de color anaranjado y se concentra el filtrado bajo presión reducida. El residuo oleoso que queda (15 g) cristaliza con el enfriamiento y es recristalizado en acetato de etilo. Se obtienen 13 g
10. (79 % de la teoría) de N-triclorometiltio-fluorenimina-(9) en forma de cristales amarillos, de punto de fusión 112-114° C.

Con empleo de cloruros de halogenmetil-sulfonilo correspondientemente substituidos se preparan de manera

20. análoga los compuestos siguientes:
- N-diclorofluorometiltio-fluorenimina-(9),
 - N-clorodifluorometiltio-fluorenimina-(9),
 - N-trifluorometiltio-fluorenimina-(9),
 - N-tribromometiltio-fluorenimina-(9),
 - 25. N-dibromoclorometiltio-fluorenimina-(9) y
 - N-monobromodiclorometiltio-fluorenimina-(9).

338229



Por reacción de fluoreniminas, correspondientemente substituidas, con los cloruros de halogenmetilsulfonilo pertinentes se obtienen de manera análoga los compuestos siguientes:

5. 2,7-dicloro-N-triclorometiltio-fluorenimina-(9),
de punto de fusión 219-220° C,
2-cloro-N-clorodifluorometiltio-fluorenimina-(9),
2-cloro-N-tribromometiltio-fluorenimina-(9),
2,7-dicloro-N-diclorofluorometiltio-fluorenimina-(9),
10. 2-bromo-N-triclorometiltio-fluorenimina-(9),
2-bromo-N-tribromometiltio-fluorenimina-(9),
2,7-dibromo-N-triclorometiltio-fluorenimina-(9),
2,7-dibromo-N-diclorofluorometiltio-fluorenimina-(9),
2-yodo-N-triclorometiltio-fluorenimina-(9),
15. 2-fluoro-N-triclorometiltio-fluorenimina-(9),
2-hidroxi-N-triclorometiltio-fluorenimina-(9),
2-hidroxi-N-tribromometiltio-fluorenimina-(9),
2-nitro-N-triclorometiltio-fluorenimina-(9),
2-nitro-N-tribromometiltio-fluorenimina-(9),
20. 2-nitro-N-diclorofluorometiltio-fluorenimina-(9),
2,7-dinitro-N-triclorometiltio-fluorenimina-(9),
2-metil-N-triclorometiltio-fluorenimina-(9),
2-etil-N-triclorometiltio-fluorenimina-(9),
2-isopropil-N-triclorometiltio-fluorenimina-(9) y
25. 2,7-diisopropil-N-triclorometiltio-fluorenimina-(9).



338229

E J E M P L O 2

5. Se hierven en reflujo durante 4 horas 21 g de
2-cloro-fluorenimina-(9) con 10 g de hidrogenocarbonato sódico
en 300 cc de tolueno y, después del enfriamiento de la mez-
cla reaccional, se separa por filtración la parte no di-
suelta y se trata el filtrado con 11,2 cc de cloruro de
10. triclorometil-sulfonilo. Después de dejar la mezcla reac-
cional en reposo a la temperatura ambiente durante la no-
che, se separa el cloruro sódico del depósito precipitado
filtrando por succión y se concentra el filtrado obtenido.
El residuo (29 g) se recristaliza en acetato de etilo. Se
obtienen 27 g (75 % de la teoría) de 2-cloro-N-tricloro-
metiltio-fluorenimina-(9), en agujas amarillas, de punto
de fusión 155° C.

15.

De manera análoga se obtienen:

- a partir de 2,7-diclorofluorenimina-(9), la 2,7-
dicloro-N-triclorometiltio-fluorenimina-(9), de
punto de fusión 219-220° C, con rendimiento del
72 %; y
- 20. - a partir de 2,7-dinitrofluorenimina-(9), la 2,7-
dinitro-N-triclorometiltio-fluorenimina-(9).

E J E M P L O 3

25.

23,7 g de 1-acetil-2-fluorenil-(9)-hidracina
se tratan en 600 cc de dioxano seco, agitando, con 7,0 g



338229

- de amida sódica. Se hierve la mezcla reaccional en reflujo hasta el desdoblamiento completo del amoníaco y a continuación se instilan 8,0 cc de cloruro de triclorometil-sulfo-
nilo. Se prosigue durante 25 minutos más la ebullición en reflujo de la mezcla reaccional y después del enfriamiento se la vierte en hielo. Al cabo de una hora aproximadamente se separa por succión el depósito que se ha precipitado, se hierve el filtrado con carbón activo y se filtra la solución en caliente. Al cabo de algunas horas, con eventual refrigeración, se precipita la N-triclorometiltio-fluorenimina-(9). Rendimiento, 13,5 g (41 % de la teoría). Punto de fusión, 119-120° C.

B. Preparación de los agentes

15.

E J E M P L O 1

Concentrado de emulsión al 25 %

- 25 % de N-triclorometiltio-fluorenimina-(9)
5 % de dimetilformamida
45 % de xileno
25 % de sulfonato de alquilolamina.

En lugar de la N-triclorometiltio-fluorenimina-(9) pueden emplearse de la misma manera:

25. la N-diclorofluorometiltio-fluorenimina-(9),
la 2-cloro-N-clorodifluorometiltio-fluorenimina-(9),



338229

- la 2-bromo-N-triclorometiltio-fluorenimina-(9),
- la 2-fluoro-N-triclorometiltio-fluorenimina-(9),
- la 2-hidroxi-N-triclorometiltio-fluorenimina-(9) y
- la 2-isopropil-N-triclorometiltio-fluorenimina-(9).

5.

E J E M P L O 2

Concentrado de emulsión al 12,5 %

- 12,5 % de N-tribromometiltio-fluorenimina-(9)
- 10. 82,5 % de xileno
- 5 % de sulfonato de alquilarilo + éter polioxietilénico de sorbitán.

En lugar de la N-tribromometiltio-fluorenimina-(9)

pueden emplearse de la misma manera:

- 15. la N-clorodifluorometiltio-fluorenimina-(9),
- la 2-cloro-N-tribromometiltio-fluorenimina-(9),
- la 2,7-dibromo-N-triclorometiltio-fluorenimina-(9),
- la 2-hidroxi-N-tribromometiltio-fluorenimina-(9) y
- la 2-metil-N-triclorometiltio-fluorenimina-(9).

20.

E J E M P L O 3

Polvos para rociadura al 25 %

- 25 % de monofluorodichlorometiltio-fluorenimina-(9)
- 25. 0,5 % de sulfonato de alquilnaftalina
- 10 % de polvo de lejía residual sulfúrica

338229



3 % de ácido silícico
61,5 % de bol.

En lugar de la monofluorodichlorometiltio-fluorenimina-(9) pueden emplearse de la misma manera:

5.

la fluorobromoclorometiltio-fluorenimina-(9),
la 2-nitro-N-triclorometiltio-fluorenimina-(9),
la 2-nitro-N-tribromometiltio-fluorenimina-(9) y
la 2,7-dinitro-N-triclorometiltio-fluorenimina-(9).

10.

E J E M P L O 4

Polvos para rociadura al 50 %

50 % de dibromomonoclorometiltio-fluorenimina-(9)
(producto técnico)
15. 10 % de N-metiltaurida de ácido oleico
3 % ácido silícico
37 % de creta silícea.

En lugar de la dibromomonoclorometiltio-fluorenimina-(9) pueden emplearse de la misma manera:

20.

la N-trifluorometiltio-fluorenimina-(9),
la N-tribromometiltio-fluorenimina-(9),
la 2-yodo-N-triclorometiltio-fluorenimina-(9),
la 2-nitro-N-diclorofluorometiltio-fluorenimina-(9) y
25. la 2-etil-N-triclorometiltio-fluorenimina-(9).



338229

E J E M P L O 5

Polvos mixtos para rociadura

5. 15 % de éster isoocílico de ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético
- 5 % de N-triclorometiltio-fluorenimina-(9)
- 72 % de bol
- 3 % de ácido silícico
- 5 % de emulgente.
10. En lugar de la N-triclorometiltio-fluorenimina-(9) pueden emplearse de la misma manera:
- la N-dibromoclorometiltio-fluorenimina-(9),
- la 2-bromo-N-tribromometiltio-fluorenimina-(9) y
15. la 2,7-diisopropil-N-triclorometiltio-fluorenimina-(9).

E-J E M P L O 6

Concentrado de emulsión al 35 %

20. 35 % de 2-cloro-N-triclorometiltio-fluorenimina-(9)
- 5 % de éster polioxietilénico de sorbitan + sulfonato de alquilarilo
- 60 % de Solvent-Naphtha.

338229



EJEMPLO 7

Polvos mixtos para rociadura

- 15 % de 3,5-diyodo-4-hidroxibenzonitrilo
- 5. 5 % de 2-bromo-N-monoclorodibromometiltio-fluorenimina-(9)
- 10 % de emulgente
- 70 % de bol.

10. EJEMPLO 8

Concentrado de emulsión

- 50 % de 2,7-dibromo-N-triclorometiltio-fluorenimina-(9)
- 45 % de Solvent-Naphtha
- 15. 5 % de emulgente.

EJEMPLO 9

Polvos mixtos para rociadura

- 20. 25 % de éster metílico de ácido 2-cloro-9-hidroxifluorencarboxílico-(9)
- 25 % de N-triclorometiltio-fluorenimina-(9)
- 12 % de emulgente
- 38 % de bol.



338229

E J E M P L O 10

Polvos mixtos para rociadura

5. 5 % de sal dinetilamínica del ácido 2-cloro-9-hidroxi-
fluorencarboxílico-(9)
30 % de monofluorodichlorometiltio-fluorenimina-(9)
5 % de emulgente
3 % de ácido silícico
57 % de bol.

10.

E J E M P L O 11

Polvos mixtos para rociadura

15. 25 % de éster n-butílico de ácido 9-hidroxi-fluoren-
carboxílico-(9)
25 % de 2-cloro-N-triclorometiltio-fluorenimina-(9)
8 % de emulgente
2 % de ácido silícico
40 % de bol.

- - - - -

338229

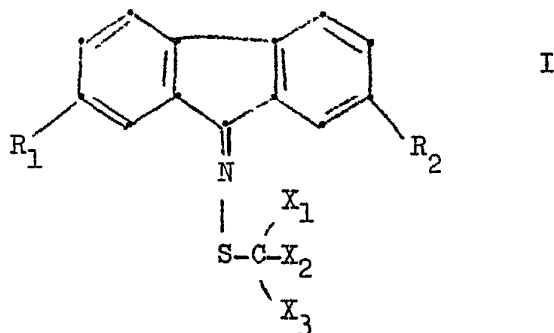


N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran como nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente alemana núm. M 68 845 IVa/45 1 del 19 de Marzo de 1966.

5. 1. Procedimiento para la preparación de un agente para influir el desarrollo de las plantas, caracterizado por mezclar compuestos de la fórmula general I

10.



15.

en la que

R_1 y R_2 son iguales o diferentes y significan hidrógeno, halógeno, OH, alquilo inferior con 4 átomos de carbono a lo sumo o NO_2 , mientras que X_1 , X_2 y X_3 son iguales o diferentes y significan flúor,



338229

- cloro o bromo,
eventualmente junto con sustancias de acción herbicida y/c
que influyan el crecimiento de las planras, con materias
aditivas, usualmente aplicadas en los agentes fitoprotectores
y fitocidas.
- 5.
2. Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado por comprender el agente un contenido de
N-triclorometiltio-fluorenymina-(9).
3. Procedimiento según las reivindicaciones
1 o 2, caracterizado por comprender el agente un cont-
nido, además de un compuesto de la fórmula I, de un deri-
vado fitofisiológicamente activo del ácido 9-hidroxi-
-fluorencarboxílico-(9).
- 10.
4. Procedimiento según la reivindicación 3,
caracterizado por comprender el agente un contenido,
además de un compuesto de la fórmula I, de éster metí-
lico del ácido 2-cloro-9-hidroxifluoren-carboxílico-(9).
- 15.
5. Procedimiento para preparar agentes para
influir el desarrollo de las plantas.
- 20.
- Según se describe y reivindica en la presente
memoria descriptiva que consta de 29 hojas foliadas y es-
critas a máquina por una sola cara.

