

387280



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C07 A01</u>
SUBCLASE <u>F N</u>

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

por "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE MATERIAS ACTIVAS FI-
 TOFLUENTES", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG., resi-
 dente en BASEL (Suiza).

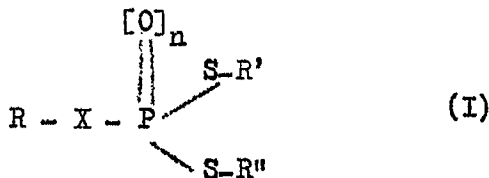
MEMORIA DESCRIPTIVA
 A LA FOLIA 1
 COPIAS Y EXEMPLARES

Este invento se refiere a un grupo especial de fosfitos y fosfatos con acción fotoinfluyente, de preferencia desfoliante.

5. El invento se refiere además a la preparación de estos compuestos y a su empleo, así como a los agentes fotoinfluyentes que contienen como materias activas estos compuestos.

Los nuevos compuestos corresponden a la fórmula

10.

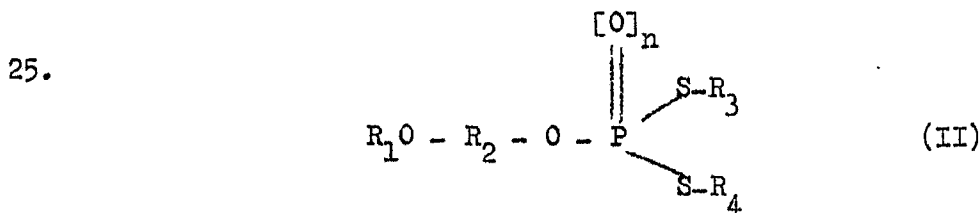




en la que

- X significa oxígeno o azufre;
el índice
- n representa el número 0 ó 1;
- 5. R' y R'' independientemente uno de otro, significan un radical alquílico de C₃-C₅; y
- a) cuando X es oxígeno,
R representa un radical alcoxilalquilénico, alquilmercaptoalquilénico o alqueniloxialquilénico con 7 átomos de carbono a lo sumo, ramificado o no ramificado, un radical alquenílico de C₃-C₆ o un radical (insustituído o, eventualmente, sustituido con halógeno, metilo y/o metoxilo) bencílico; o bien
- 10
- 15. b) cuando X es azufre,
R representa un radical alquenílico de C₃-C₆ o un radical (insustituído o, eventualmente, sustituido con halógeno, metilo y/o metoxilo) bencílico.
- 20.

Entre los fosfitos y los fosfatos de la fórmula I se hallan determinados grupos con acción biológica muy duradera, por ejemplo los compuestos de la fórmula II



en la que

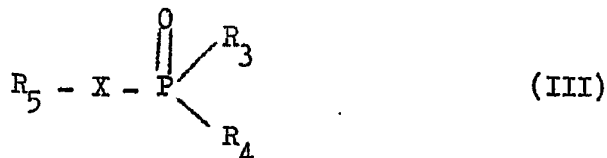
- 30. R₁ significa un grupo alquílico de C₁-C₃ o un grupo alquenílico de C₃-C₆;
- R₂ significa un grupo alquilénico de C₂-C₄;

= 3 =



R_3 y R_4 , independientemente uno de otro, significan un radical alquílico de C_3-C_5 y \underline{n} significa el número 0 ó 1; los compuestos de la fórmula

5.



10. en la que

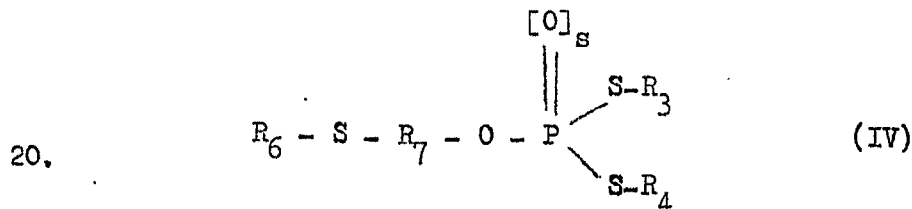
R_5 significa un radical alquénílico de C_3-C_6 o un radical (insustituído o sustituido con halógeno, metilo y/o metoxilo) bencílico

R_3 y R_4 independientemente uno de otro, significa un grupo alquílico de C_3-C_5 ; y

15.

X representa oxígeno o azufre;

los compuestos de la fórmula



20.

en la que

R_6 significa un grupo alquílico de C_1-C_3 ;

R_7 significa un grupo alquilénico de C_2-C_4 ;

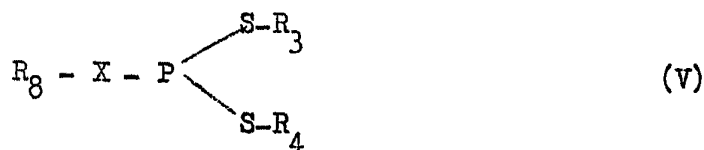
25.

R_3 y R_4 , independientemente uno de otro, significan un radical alquílico de C_3-C_5 ; y

\underline{n} representa el número 0 ó 1;

y los compuestos de la fórmula

30.



en la que



- X significa oxígeno o azufre y
R₈ significa un grupo bencílico insustituído o sustituido con halógeno, metilo y/o metoxilo o bien
5. X significa oxígeno y
R₈ significa un grupo alquánico de C₃-C₆,
mientras que
R₃ y R₄ independientemente uno de otro, representan un grupo alquílico de C₃-C₅.
10. En las fórmulas I a V, los substituyentes R', R'', R₃ y R₄ significan preferentemente un radical n-propílico o n-butílico.

La expresión "halógeno", empleada en las fórmulas I, III y V, representa cloro, bromo y yodo.
15. En la patente norteamericana 2 955 803 se describen ya como agentes desfoliadores para las plantas útiles mono-, di- y tri-tiofosfitos que están substituidos por hidrógeno, alquilo inferior y/o arilo. Conocido es el tri-(n-butil)-tritiofosfito, que se halla en el comercio, cuya acción no satisface en el uso práctico.
20. Además, en la patente norteamericana nº 2 965 467 se describen como desfoliadores mono-, di- y tri-tiofosfatos alifáticos, preferentemente con radicales alquílicos inferiores, de los cuales se ha hecho conocido como producto comercial el tritiofosfato de tri-(n-butilo). También su acción presenta defectos, sobre todo en la desfoliación del algodón.
25. Con ninguno de ambos preparados comerciales se logra un deshoje suficiente o se reprime duraderamente el nuevo crecimiento de las hojas. El aumento de la dosis no mejora la acción.
30. En cambio, el grupo de compuestos caracterizado



por la fórmula I presenta ventajas considerables, como demuestra los ejemplos biológicos que se exponen más adelante.

5. En las plantas con caída anual de las hojas, se puede en cualquier tiempo que se desee desencadenar la defoliación empleando compuestos de la fórmula I, tales como son o, de conveniencia, en forma de agentes. Cuando se tratan así las plantas, en particular plantas útiles como el algodón, la soja, los árboles frutales o las plantas de adorno, aparece normalmente el deshoje en el curso de 3 a 5 días.
10. Al mismo tiempo se produce así por lo general aceleración de la madurez.

15. Las cantidades de aplicación favorables para las sustancias activas de la fórmula I se hallan en la escala de 1 a 6 kg por hectárea. Pero hay que tener en cuenta en este aspecto que el grado de madurez, el estado de desarrollo, el clima, las inclemencias del tiempo, la naturaleza del terreno y otros factores aconsejan en ocasiones cantidades de aplicación algo mayores o menores.

20. Los agentes de este invento, preferentemente con 1 a 80 % en peso de materia activa, pueden aplicarse de diversos modos; por ejemplo, en forma de polvos de dispersiones acuosas, de emulsiones acuosas, de granulados, etcétera. Así pues, por lo general contienen una o varias sustancias de vehículo, sólidas o líquidas, o agentes extensores. Por
25. agentes extensores se entienden agentes de dilución sólidos o líquidos.

30. Los compuestos de la fórmula I pueden aplicarse a las plantas en medios inertes, por ejemplo en forma de polvo con una materia de vehículo pulverulento de la serie de los silicatos minerales (como mica, talco, pirofilita o arcilla), o rociarse en forma acuosa.

Los agentes se emplean también, preferentemente,

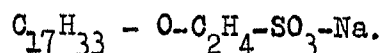


en mezcla con pequeñas cantidades de un agente tensioactivo aniónico, no iónico, o catiónico. Tal adición ayuda a dispersar en el agua los compuestos de la fórmula I. Los compuestos pueden mezclarse también con materias de vehículo

5. pulverulentas, como los silicatos minerales, junto con una pequeña cantidad de un dispersante tensioactivo, de modo que se obtenga un polvo fácilmente humectable, que pueda aplicarse directamente a las plantas o sacudirse con agua para preparar rápidamente una suspensión en agua del compuesto químico y del vehículo pulverulento.
- 10.

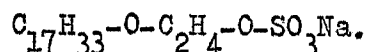
Las materias tensioactivas aniónicas que pueden emplearse para los compuestos y agentes fitoinfluentes aquí expuestos corresponden a la fórmula general $R-COOM$ o $R-SO_3M$ (donde M representa un metal alcalino, amonio o un radical amónico o amínico substituído y R representa un radical orgánico que contiene a lo menos un grupo con más de 8 átomos de carbono). Ejemplos de tales agentes tensioactivos aniónicos son:

- 15.
1. Jabones; por ejemplo, laurinato sódico, estearato amónico y oleato de dietanolamonio.
- 20.
2. Sulfonatos alcalinos; por ejemplo, dodecilsulfonato sódico y cetilsulfonato potásico.
3. Sulfatos alquílicos; por ejemplo, dodecilsulfato sódico y oleilsulfato sódico.
- 25.
4. Eteres sulfonados con cadenas largas y cortas de grupos alifáticos; por ejemplo



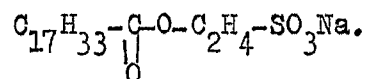
5. Eteres sulfatados con cadenas largas y cortas de grupos alifáticos; por ejemplo

30.

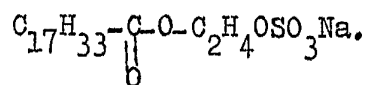




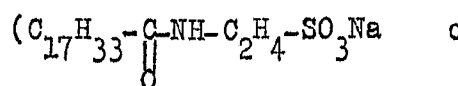
6. Esteres alquílicos sulfonados con cadenas largas de ácidos grasos; por ejemplo,



5. 7. Esteres glicólicos sulfonados con cadenas largas de ácidos grasos; por ejemplo,



10. 8. Amidas alquil-substituidas, sulfonadas, de ácidos grasos con cadena larga,



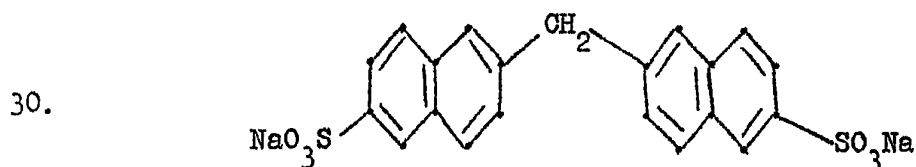
15. $\text{C}_{17}\text{H}_{33}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}.$

9. Arilsulfonatos alquilados; por ejemplo, sulfonato sódico de isopropilnaftalina y sulfonato de dodecibenceno,

20. 10. Sulfonatos hidroaromáticos, por ejemplo el sulfonato sódico de tetrahidroftalina.

11. Sulfosuccinatos de alquilo; por ejemplo, el sulfosuccinato sódico de dioctilo.

25. 12. Productos de condensación de arilsulfonato y formaldehído; por ejemplo, el producto de condensación de formaldehído y sulfonato sódico de naftalina:

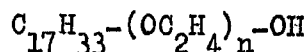


Componentes tensioactivos no iónicos que pueden



utilizarse para los agentes fitoinfluentes aquí expuestos son:

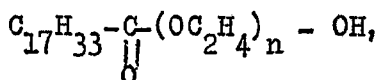
- 1. Alcoholes polietéreos, por ejemplo, los productos de reacción de óxido de etileno o polietilenglicol con un alcohol graso de cadena larga, como el producto de reacción de óxido, de etileno y alcohol oleílico.



en la que

n es de 10 a 20.

- 10. 2. Esteres poliglicólicos, por ejemplo, los productos de reacción de óxido de etileno o polietilenglicol con un ácido graso de cadena larga, como el producto de reacción de óxido de etileno o polietilenglicol con ácido oleico.



15.

donde

n es 10 a 20.

- 20. 3. Esteres parciales de alcoholes polivalentes de ácidos grasos de cadena larga; por ejemplo, el monolaurinato de dietilenglicol y el trioleato de sorbitán.

Componentes tensioactivos catiónicos que pueden emplearse para las mezclas fitoinfluentes de este invento son:

- 25. 1. Las sales amónicas cuaternarias en las que uno de los grupos ligados al nitrógeno es un grupo alifático con 8 átomos de carbono a lo menos; por ejemplo, yoduro de trimetilcetilamonio, cloruro de laurilpiridinio, cloruro de cetildimetilbencilamonio y N-estearilbetaína.

- 30. 2. Las aminas, las amidas, diaminas y glioxalimas que tienen un grupo alifático provisto de 8 átomos de carbono a lo menos y sus ésteres de ácido; por ejemplo, clorhidrato de



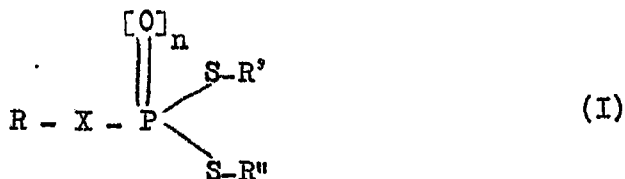
estearilamina, oleilamida, dietiletilenoleildiamina y omega-
-heptadecil-N-oxietilglioxalidina.

- Por otra parte, en el uso práctico pueden añadirse a los compuestos activos de la fórmula I también otros desfoliadores, aceleradores de la desfoliación o reguladores del crecimiento conocidos. En calidad de desfoliadores entran en cuenta, por ejemplo, el tritiofosfito de tri-(n-butilo) (Folex[®]), el tritiofosfato de tri-(n-butilo) (DEF[®]) o el cis-3-cloroacrilato sódico (PREP[®]).
10. En calidad de materias auxínicas conocidas pueden añadirse a los compuestos de este invento:
- ALANAP,
 - DURASET,
 - PHOSPHON,
 - VERNOLEPIN,
15. 6-furfurilaminopurina,
ácido naftilacético,
ácido beta-indolilbutírico,
ácido indolilacético,
20. ácido fluoren-ditiocarboxílico y sus derivados,
cloruro de clorocolina,
hidroxiethylhidracina,
cicloheximida,
ácido ascórbico,
25. dimethylhidracida de ácido succínico,
hidracida de ácido maleico y
ácido 2,3,5-triyodobenzoico.

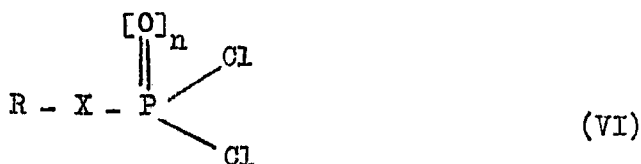
En calidad de acelerador de la desfoliación da buen resultado junto con los compuestos de la fórmula I especialmente el 3,6-endoxohexahidroftalato disódico, que se ha hecho conocido con el nombre de Endothall.

30.

Los nuevos fosfitos y fosfatos de la fórmula



5. pueden prepararse, según métodos ya conocidos, por reemplazo escalonado de los átomos de cloro en PCl_3 o POCl_3 ; por ejemplo, haciendo reaccionar un dicloruro de la fórmula



10. escalonadamente con un mercaptano de la fórmula



y con un mercaptano de la fórmula

15. $\text{R}''\text{-SH}$

preferentemente en presencia de una amina terciaria y, en el caso de que R' y R'' sean distintos, efectuando de conveniencia la reacción con el primer mercaptano en ausencia de amina terciaria; o bien haciendo reaccionar un monocloruro de la fórmula

20.



con un alcohol o un mercaptano de la fórmula

25.



en presencia de una amina terciaria.

30. Los substituyentes expuestos en todas estas fórmulas R , R' , R'' , X y n tienen el mismo significado que en la fórmula I.

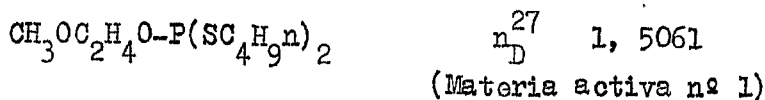


En calidad de aminas terciarias entran en cuenta, por ejemplo, los representantes usuales, como la dietilamina, la trietilendiamina, la etildiisopropilamina, la N,N-dimetilanilina, la piridina, la quinolina, etcétera.

5. En los ejemplos que siguen, las partes en peso se designan simplemente como partes.

Ejemplo 1

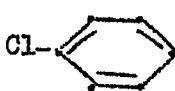
10. Se depositan en 100 volúmenes de benceno 17,7 partes de diclorofosfito de metoxietilo y, bajo nitrógeno y a temperatura de 10 a 20° C, se instala una mezcla de 18,2 partes de butilmercaptano y 20 partes de trietilamina en 50 volúmenes de benceno. Se agita la mezcla por dos horas todavía a la temperatura del ambiente y, para la elaboración final, se sacude la solución bencénica varias veces con agua y a continuación se evapora en vacío el disolvente. Se obtienen como residuo 23,9 partes de un aceite incoloro, de la fórmula



20. De la manera análoga se prepararon los derivados siguientes:

	<u>Materia activa nº</u>	<u>Fórmula</u>	
	2	$\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OP}(\text{SC}_3\text{H}_7\text{n})_2$	$n_D^{27} \quad 1, 5143$
25.	3	$\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OP}(\text{SC}_4\text{H}_9\text{sec})_2$	$n_D^{27} \quad 1, 5022$
	4	$\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OP}(\text{SC}_4\text{H}_9\text{tert.})_2$	$n_D^{27} \quad 1, 5029$
	5	$\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OP}(\text{SC}_4\text{H}_9\text{iso})_2$	$n_D^{20} \quad 1, 5091$
	6	$\text{CH}_3\text{OCH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{OP}(\text{SC}_4\text{H}_9\text{n})_2$	$n_D^{23} \quad 1, 5065$
30.	7	$\text{H}_5\text{C}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OP}(\text{SC}_4\text{H}_9\text{n})_2$	$n_D^{23} \quad 1, 5039$

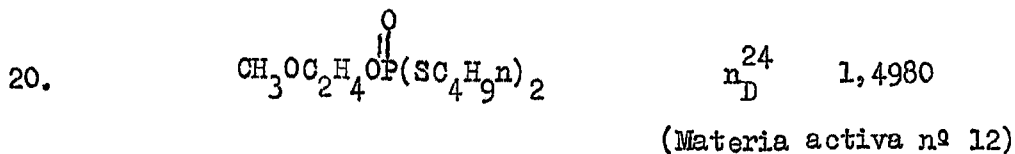


<u>Materia activa nº</u>	<u>Fórmula</u>		
8	$nC_4H_9OCH_2CH_2OP(SC_4H_9n)_2$	n_D^{24}	1,4769
9	$CH_2=CHCH_2OCH_2CH_2OP(SC_4H_9n)_2$	n_D^{24}	1,5141
10	$H_5C_2SCH_2CH_2OP(SC_4H_9n)_2$	n_D^{21}	1,5253
11		n_D^{22}	1,5732

Ejemplo 2

10. Se depositan en 100 volúmenes de benceno 19,3 partes de diclorofosfato de metoxietilo y se instila a temperatura de 10 a 20° C, una mezcla de 18 partes de butilmercaptano y 20,6 partes de trietilamina en 50 volúmenes de benceno. Se agita la mezcla por una noche a la temperatura del ambiente y, para la elaboración final, se añade agua y se sacude

15. la solución bencénica todavía varias veces con agua. A continuación se evapora en vacío el disolvente. Se obtienen como residuo 24,3 partes de un aceite amarillento, de la fórmula



De manera análoga se prepararon los ésteres de ácidos fosfórico siguientes:

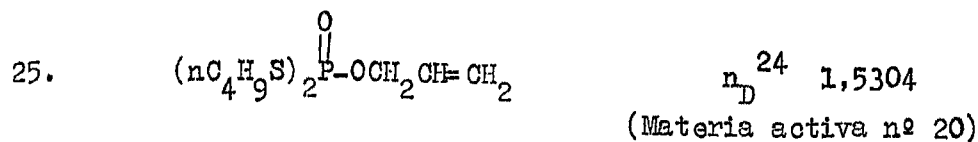
<u>Materia activa nº</u>	<u>Fórmula</u>		
13	$CH_3OC_2H_4\overset{O}{\parallel}P(SC_4H_9^{sec})_2$	n_D^{24}	1,4989
14	$CH_3OCH_2CH_2\overset{O}{\parallel}P(SC_4H_9^{iso})_2$	n_D^{20}	1,4971
30. 15	$CH_3OCH_2\overset{CH_3}{\underset{ }{C}}\overset{O}{\parallel}P(SC_4H_9n)_2$	n_D^{24}	1,4952



	<u>Materia activa nº</u>	<u>Fórmula</u>		
	16	$\text{H}_5\text{C}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OP}(\text{SC}_4\text{H}_9\text{n})_2$	n_D^{24}	1,4921
5.	17	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{SC}_4\text{H}_9\text{n})_2$	n_D^{24}	1,5010
	18	$\text{H}_5\text{C}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{SC}_4\text{H}_9\text{n})_2$	n_D^{21}	1,5223
10.	19	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{SC}_3\text{H}_7\text{n})_2$	n_D^{24}	1,5033

Ejemplo 3

Se depositan en 100 volúmenes de benceno 26 partes de ditiochlorofosfato de dibutilo (punto de ebullición, 131° C a 0,05), se instala a 20-30° C, una mezcla de 5,8 partes de alcohol alílico y 10,5 partes de alcohol alílico y 10,5 partes de trietilamina en 20 volúmenes de benceno y se agita la mezcla por una noche a la temperatura del ambiente. Para la elaboración final, se añade agua y se sacude la solución bencénica varias veces todavía con agua. A continuación se evapora el disolvente en vacío. Se obtienen como residuo 25,2 partes de un aceite de color amarillo claro, de la fórmula





De manera análoga pueden prepararse los ésteres siguientes:

	<u>Materia activa</u>	<u>Fórmula</u>		
30.	21	$(\text{NC}_4\text{H}_9\text{S})_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	n_D^{24}	1,5392



Materia activa

Fórmula

5.	22	$(nC_4H_9S)_2 \overset{O}{\parallel} P - SCH_2 - $ 	n_D^{24}	1,5569
	23	$(nC_4H_9S)_2 \overset{O}{\parallel} P - SCH_2 - $ 	n_D^{22}	1,5661

Ejemplo 4

10.

Agente de espolvoreo

Se muelen finamente partes iguales de una materia activa de este invento y de ácido silícico precipitado. De la materia molida pueden prepararse, por mezcla con caolín o talco, agentes de espolvoreo, preferentemente con 1 a 6 % de materia activa.

15.

Polvo para aspersiones

Para preparar un polvo para aspersiones se mezclan y muelen finamente los componentes siguientes, por ejemplo:

20.

- 75 partes de materia activa
- 10 partes de ácido silícico muy absorbente
- 10 partes de Bolus alba (caolín)
- 3,5 " de producto de reacción de p-terciocetil-fenol y óxido de etileno y
- 1,5 " de sodio 1-metil-2-estearil-bencimidazolil-6,3'-disulfónico.

25.

Concentrado de emulsión

Las materias activas de buena solubilidad pueden formularse también como concentrados de emulsión según las recetas siguientes. Se mezclan:

30.

- 20 partes de materia activa
- 70 partes de xileno y



10 partes de una mezcla de un producto de reacción de un alquifenol con óxido de etileno y dodecibencensulfonato cálcico,

5. Al diluir con agua hasta la concentración deseada, se origina una emulsión apta para aspersiones.

Ejemplo 5

10. Unas plantas de algodón de 4 meses de edad (cápsulas ya estalladas), criadas en cámaras climatizadas, se regaron con cantidades de aplicación por hectárea de 4 kg de sustancia activa de los diversos preparados y seis días después se efectuó la evaluación según un sistema de notas de 1 a 5 en el que 1 significaba ninguna defoliación y 5 significaba defoliación completa.

Los resultados se exponen en la tabla que sigue:

15.	<u>Materia activa</u>	<u>Nota de defoliación</u>
	1	5
	10	5
	11	5
	12	5
20.	15	5
	18	4 1/2
	19	4 1/2
	20	5
	21	5
25.	22	5
	23	5
	DEF R	4

Ejemplo 6

30. Unas plantas de algodón de la clase "Delta Pine", de 4 meses de edad (altura, 1,20 m aproximadamente) y con 80 a 90 % de cápsulas maduras abiertas, se trataron en



Africa del Sur en el mes de Abril, con tiempo cálido y seco, en parcelas de 10,8 m², con concentraciones de materia activa de 2 kg de SA/ha y 4 kg SA/ha. La aplicación de agua fue de 820 litros por hectárea. En calidad de substancia comparativa se utilizó el tritiofosfito de tri-(n-butilo) (= Folex[®]). Se efectuaron tres ensayos paralelos por materia activa y por cantidad de aplicación. El recuento de las hojas de todas las plantas de ensayo se efectuó antes del tratamiento y 1 y 2 semanas después del tratamiento.

10.

Resultados

Compuesto nº	kg de SA/ha	% de defoliación		Nuevo crecimiento (número de hojas por planta)
		al cabo de 1 semana	al cabo de 2 semanas	
20	2	76.2	85.4	13.9
	4	86.4	95.0	7.6
21	2	78.7	89.4	4.5
	4	92.4	94.5	24.3
22	2	76.8	88.4	16.8
	4	90.0	92.6	18.8
Folex [®]	2	73.6	83.6	17.6
	4	84.3	84.9	—

-- no comprobado

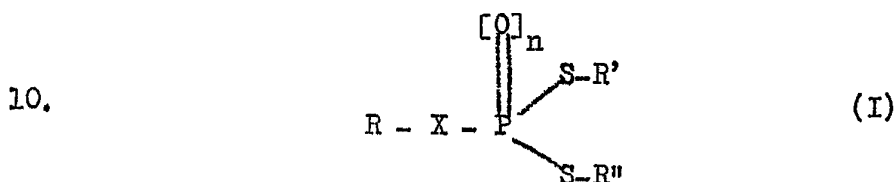
Comentario: El preparado comercial Folex[®] [=tritiofosfito de tri-(n-butilo)] no puede por sí solo, ni aún con sobredosificación, superar el límite del 85 % aproximadamente de defoliación. En cambio, los preparados de este invento muestran con ambas cantidades de aplicación un deshoje claramente mejor y persistente.



REIVINDICACIONES

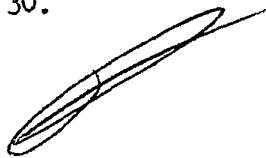
Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 595/70 del 16 de Enero de 1.970 y 18904/70 del 21 de Diciembre de 1.970.

1.- Procedimiento de preparación de materias activas fitoinfluentes que responden a la fórmula general



en la que

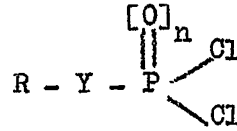
15. X significa oxígeno o azufre;
el índice n representa el número 0 ó 1;
R' y R'', independientemente uno de otro, significan un radical alquílico de C₃-C₅; y
- a) cuando X es oxígeno,
20. R representa un radical alcoxialquilénico, alquilmertcaptoalquilénico o alquenciloxialquilénico con 7 átomos de carbono a lo sumo, ramificado o no ramificado, un radical alquencilico de C₃-C₆ o un radical (insustituido o, eventualmente, sustituido con halógeno, metilo y/o metoxilo) bencílico; o bien
25. b) cuando X es azufre,
- R representa un radical alquencilico de C₃-C₆ o un radical (insustituido o, eventualmente, sustituido con halógeno, metilo y/o metoxilo) bencílico,
- 30.





caracterizado por:

A) hacerse reaccionar un dicloruro de la fórmula



5.

escalonadamente con un mercaptano de la fórmula



y con un mercaptano de la fórmula

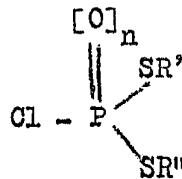
10.



preferentemente en presencia de una amina terciaria;
o bien

B) hacerse reaccionar un monocloruro de la fórmula

15.



20. con un alcohol o un mercaptano de la fórmula R-XH, en presencia de una amina terciaria.

2.- Procedimiento de preparación de materias activas fitoinfluentes.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 18 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

25.

Madrid, a 15 de Enero de 1.971

p. a. JAIME ISERN
p. p.

mpc.

Firmado: JOSE F. NIETO