

Case 65-7664/+

405431



1972

COFC/AOIN

405431

PATENTE  
DE  
INVENCION

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACIDOS L-ALCOXI-CARBOXILICOS Y SUS DERIVADOS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza)

= . =

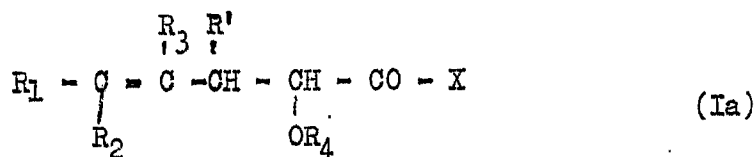
MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos ácidos l-alcoxicarboxílicos y derivados de ácido l-alcoxicarboxílico, a un procedimiento para prepararlos, a agentes para regir el crecimiento de las plantas, los cuales contienen como materias activas estos nuevos ácidos l-alcoxicarboxílicos y derivados de ácido l-alcoxicarboxílico, y a un procedimiento para regir el crecimiento de las plantas valiéndose de las nuevas materias activas o de los agentes que las contienen.

5.

Los nuevos ácidos l-alcoxicarboxílicos y derivados de ácido l-alcoxicarboxílico corresponden a la fórmula Ia y respectivamente Ib:

10.







cuenta, por ejemplo: metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, butilo secundario, butilo terciario, n-pentilo, n-hexilo, n-octilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tetradecilo y n-hexadecilo.

5. Cuando  $R_3$  denota un radical alquílico con 1 a 3 átomos de carbono, se trata del radical metílico, etílico, n-propílico o isopropílico.

10. Cuando  $R_4$  significa un radical alquílico con 1 a 5 átomos de carbono, este radical puede ser de cadena lineal o ramificado y representa, por ejemplo, el radical metílico, etílico, isopropílico, n-butílico, butílico terciario o n-amílico. En calidad de radicales cicloalquílicos o aralquílicos denotados por  $R_4$  entran en cuenta, por ejemplo, el radical ciclohexílico, el bencílico o el fenético; y en calidad de radical arílico, el radical fenílico.
- 15.

A título de iones de metal alcalino o alcalinotérreo denotados por  $M^{n+}$  entran en cuenta especialmente el ión de litio, de sodio o de potasio y respectivamente el ión de magnesio, de calcio o de bario.

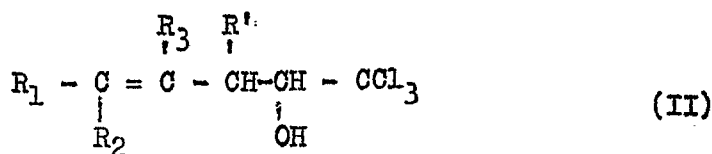
20. Cuando X denota un grupo alcoílico con 1 a 5 átomos de carbono, entran en cuenta como radicales alquílicos los que se han indicado para  $R_4$ . Como ejemplos de X en el significado de un radical  $Y_1-N-Y_2$  cabe citar el radical amínico, N-metilamínico, N-etilamínico, N-isopropilamínico, N-n-butilamínico, N-n-amilamínico, N,N-dimetilamínico y N,N-dietilamínico.
- 25.

Se prefieren especialmente los compuestos de la fórmula Ia en los que  $R^1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  significan cada uno hidrógeno,  $R_1$  significa un radical alquílico de cadena lineal con 1 a 16, y en particular 3 a 8, átomos de carbono y muy especialmente



el radical hexílico, R<sub>4</sub> significa metilo, n significa el número 1 y X significa el grupo OH.

5. Los nuevos ácidos l-alcoxicarboxílicos y derivados de ácido l-alcoxicarboxílico de la fórmula Ia y respectivamente Ib se preparan de acuerdo con este invento tratando un 1,1,1-tricloro-2-hidroxi-alqueno-4 de la fórmula II



10. en la que R', R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> tienen el mismo significado que se les ha atribuido en las fórmulas Ia y Ib, en un exceso de un alcohol de la fórmula III



15. en la que R<sub>4</sub> tiene el mismo significado que en las fórmulas Ia y Ib,

20. en medio alcalino y, eventualmente, convirtiéndolo a continuación en el ácido carboxílico libre o bien, de acuerdo con lo definido, en sales, ésteres o amidas.

Se obtienen así normalmente mezclas de la forma cis y la forma trans. De ordinario predomina la forma trans. Pero ambas formas son aptas para influir en las plantas.

25. Los 1,1,1-tricloro-2-hidroxi-alquenos-4 de la fórmula II empleados para la preparación de los ácidos l-alcoxicarboxílico y los derivados de ácido l-alcoxicarboxílico conformes a este invento son ya conocidos o pueden prepararse por métodos conocidos, mediante reacción de

405431



AGU. 1972

olefinas alifáticas alfa- insaturadas y cloral en presencia de un catalizador, como el cloruro de aluminio (véase "Comptes rendus", 239 (1954), 541-43).

Como ejemplos de compuestos de la fórmula II apropiados cabe reseñar (los puntos de ebullición están en °C/Torr):

5. el 1,1,1-tricloro-2-hidroxi-penteno-4 de punto de ebullición 81°/11,  
el 1,1,1-tricloro-2-hidroxi-4-metilpenteno-4, de punto de ebullición 92-93°/12,
10. el 1,1,1-tricloro-2-hidroxi-hexeno-4, de punto de ebullición 100°/13,  
el 1,1,1-tricloro-2-hidroxi-octeno-4, de punto de ebullición 76-80°/0,7,  
el 1,1,1-tricloro-2-hidroxi-3-metil-3-metil-octeno-4, de punto de ebullición 97-98°/12,
15. el 1,1,1-tricloro-2-hidroxi-noneno-4, de punto de ebullición 88-90°/0,05,  
el 1,1,1-tricloro-2-hidroxi-deceno-4, de punto de ebullición 105°/0,01,
20. el 1,1,1-tricloro-2-hidroxi-undeceno-4, de punto de ebullición 100°/0,001,  
el 1,1,1-tricloro-2-hidroxi-dodeceno-4, de punto de ebullición 130°/0,05,  
el 1,1,1-tricloro-2-hidroxi-trideceno-4, de punto de ebullición 112°/0,001,
25. el 1,1,1-tricloro-2-hidroxi-tetradeceno-4, de punto de ebullición 126°/0,001,  
el 1,1,1-tricloro-2-hidroxi-pentadeceno-4, de punto de ebullición 128-130°/0,001,

405431



- el 1,1,1-tricloro-2-hidroxi-hexadeceno-4, de punto de ebullición 150<sup>o</sup>/0,001,
- el 1,1,1-tricloro-2-hidroxi-heptadeceno-4, de punto de ebullición 167<sup>o</sup>/0,05,
5. el 1,1,1-tricloro-2-hidroxi-octadeceno-4, de punto de ebullición 181-185<sup>o</sup>/0,05,
- el 1,1,1-tricloro-2-hidroxi-nonadeceno-4,
- el 1,1,1-tricloro-2-hidroxi-eicoseno-4-, de punto de ebullición 189<sup>o</sup>/0,05,
10. el 1,1,1-tricloro-2-hidroxi-heneicoseno-4, de punto de ebullición 206<sup>o</sup>/0,01,
- el 1,1,1-tricloro-2-hidroxi-tetracoseno-4, de punto de fusión 40-45<sup>o</sup>,
- el 1,1,1-tricloro-2-cloroacetoxi-4-metilpenteno-1, de punto de ebullición 121<sup>o</sup>/11,
15. el 1,1,1-tricloro-2-acetoxi-4-metil-penteno-4, de punto de ebullición 96-98<sup>o</sup>/11,
- el 1,1,1-tricloro-2-benzoiloxi-4-metil-penteno-4, de punto de ebullición 100-105<sup>o</sup>/0,005, y
20. el 1,1,1-tricloro-2-(p-clorobenzoiloxi)-4-metil-penteno-4, de punto de fusión 95-97<sup>o</sup>.

En calidad de alcoholes de la fórmula III entran en cuenta, por ejemplo, el metanol, el etanol, el alcohol isopropílico, el n-butanol, el butanol terciario, el alcohol n-amílico, el ciclohexanol, el alcohol bencílico, el alfa o beta-feniletanol y el fenol; de preferencia la reacción se realiza en metanol para obtener compuestos metoxílicos.

25. El tratamiento de los 1,1,1-tricloro-2-hidroxi-alquenos-4 de la fórmula II en un exceso de un alcohol conforme a



1972

405431

la definición y en presencia de álcali se efectúa mas convenientemente al punto de ebullición de la mezcla reaccional.

5. A título de álcalis se emplean con ventaja en el procedimiento conforme a este invento hidróxidos de metal alcalino o alcalinotérreo, como el hidróxido de litio, de sodio, de calcio y de bario, pero en particular el hidróxido de potasio. En lugar de los hidróxidos pueden emplearse también los carbonatos respectivos.

10. De preferencia, el álcali se introduce en ligero exceso sobre la cantidad estequiomótricamente necesaria.

15. Las sales de la fórmula Ib que se presentan al final de la reacción pueden aislarse y purificarse de la manera ordinaria; por ejemplo, mediante filtración por succión y lavado. Los ácidos libres se obtienen, por ejemplo, mediante acidificación de las soluciones acuosas de sal y extracción consecutiva del ácido con un disolvente apropiado, como el éter dietílico o el cloroformo. Después de excluir el disolvente, aparece el ácido libre, el cual puede purificarse por recristalización.

20. Los ésteres de ácido l-alcoxicarboxílico de la fórmula Ia en los que X denota un radical alcoxílico con 1 a 6 átomos de carbono pueden obtenerse por métodos conocidos; por ejemplo, mediante esterificación de los ácidos carboxílicos libres con alcoholes correspondientes y adición de ácido, como ácido sulfúrico concentrado. Las amidas de ácido l-alcoxicarboxílico pueden prepararse a partir de estos ésteres por ejemplo, mediante reacción con amoníaco o una amina de la fórmula  $\text{HN} \begin{matrix} \diagup \text{Y}_1 \\ \diagdown \text{Y}_2 \end{matrix}$ .

405431



5. Otra posibilidad para la síntesis de los ésteres de la fórmula Ia conformes a este invento consiste en tratar los productos de partida, en medio anhidro, con un alcóxido de metal alcalino (como el metilato sódico, el etilato potásico o el amilato sódico) y a continuación poner en libertad los ésteres respectivos de la manera ordinaria. En concepto de medio anhidro se utiliza de preferencia el alcohol correspondiente al alcóxido de metal alcalino que se emplee.

10. Los compuestos de la fórmula Ia o Ib conformes a este invento constituyen en forma de sus ácidos carboxílicos libres, ésteres y amidas por lo general sustancias incoloras, líquidas a la temperatura del ambiente o bien cerosas o cristalinas, las cuales son prácticamente insolubles en agua y en cambio tienen buena solubilidad en los disolventes orgánicos usuales, como metanol, etanol, éter dietílico, dioxano y cloroformo. Las sales respectivas son sustancias cristalinas, normalmente solubles en agua.

15. Los ejemplos que siguen ilustran el procedimiento de este invento. Las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

#### Ejemplo 1

Preparación de ácido 1-metoxi-3-metilbut-3-en-carboxílico  
( = Compuesto nº 1 ).

20. Agitando, se añaden a gotas 40,6 g (0,2 moles) de 1,1,1-tricloro-2-hidroxi-4-metil-penteno-4- a una suspensión de 49 g (0,88 moles) de hidróxido potásico en polvo en 500 cc de metanol. A continuación se calienta la mezcla reaccional hasta débil ebullición y se la mantiene a esta temperatura por dos horas. Luego se separa por succión la

2 AGO, 1972  
2 AGO 1972

405431

- sal potásica precipitada y se elimina en el evaporador giratorio el metanol sobrante. Se disuelve el residuo en 160 cc de agua y la solución acuosa que se obtiene se extrae dos veces con 100 cc de éter dietílico cada vez. Se desecha el extracto y se acidifica la fase acuosa con 17 cc de ácido clorhídrico concentrado. Luego se extrae por tres veces el ácido carboxílico precipitado, con 100 cc de éter dietílico cada vez, se le seca sobre sulfato sódico y se elimina por evaporación el éter dietílico. Mediante destilación del residuo a 70<sup>o</sup>/0,003 Torr, se obtienen 20 g (71 % de la teoría) de ácido 1-metoxi-3-metilbut-3-en-carboxílico;  $n_{20}^D = 1,4503$ .

El 1,1,1-tricloro-2-hidroxi-4-metilpenteno-4 empleado en el párrafo anterior se preparó de la manera siguiente:

- Se suspendieron 20 g de cloruro de aluminio finamente pulverizado en 2000 cc de sulfuro de carbono y se enfrió la suspensión hasta -10<sup>o</sup>. Luego, a -10<sup>o</sup> y agitando, se instaló una mezcla, enfriada hasta -40<sup>o</sup>, de 224 g (4 moles) de isobutileno y 588 g (4 moles) de cloral. Terminada la instalación, se prosiguió agitando por 2 horas todavía, a 0<sup>o</sup>. A continuación se añadió una mezcla de 288 cc de ácido clorhídrico concentrado a 2400 cc de agua, se agitó durante 10 minutos y se separaron las fases. La fase acuosa se extrajo con 200 cc de sulfuro de carbono, y luego se reunieron ambas fases orgánicas y se purificaron sobre sulfato de magnesio. Por último, se excluyó el disolvente y se destiló el residuo a 92-93<sup>o</sup>/12 Torr. Rendimiento: 563,7 g (69 % de la teoría).

Análisis: calculado	C 35,41	H 4,46	Cl 52,27
hallado	C 35,67	H 4,76	Cl 52,09.

= 10 =

405431



Ejemplo 2

Preparación de ácido 1-metoxi-eicos-3-en-carboxílico (=  
Compuesto nº 24).

5. Se disuelven en 125 cc de metanol 107 g (0,26 moles) de 1,1,1-tricloro-2-hidroxi-heneicoseno-4 y se instila esta solución, agitando, en una suspensión de 61 g (1,1 moles) de hidróxido potásico en 625 cc de metanol. A continuación se calienta en reflujo la mezcla reaccional durante 6 horas, se excluye en el evaporador giratorio el metanol sobrante y se
10. disuelve el residuo en 1,2 litros de agua caliente. La solución resultante se extrae con 500 cc de éter dietílico y se desecha el extracto etéreo. Se acidifica la fase acuosa con ácido clorhídrico concentrado y luego se la extrae por tres veces con 100 cc de éter dietílico cada vez.
15. Se reúnen los extractos y se secan sobre sulfato sódico. Luego se excluye el disolvente y se destila el residuo a 203-205<sup>o</sup>/0,05 Torr. Se obtienen 42,4 g (49,4 % de la teoría) de un producto céreo, que después de recristalización por tres veces en n-pentano presenta un punto de fusión de
20. 48-51<sup>o</sup>.

Ejemplo 4

Preparación de ácido 1-metoxi-hept-3-en-carboxílico (= Com-  
puesto nº 7).

25. a) Se calientan hasta ebullición en 300 cc de metanol 23,2 g (0,1 mol) de 1,1,1-tricloro-2-hidroxi-octeno-4 y 33,0 g (0,445 moles) de hidróxido cálcico y se mantiene la mezcla a dicha temperatura durante cuatro días. Luego se excluye en el evaporador giratorio el metanol sobrante y se recoge el residuo en 350 cc de agua. La solución alcalina obtenida se



- extrae tres veces con éter dietílico. Se acidifica la fase acuosa con ácido clorhídrico concentrado, se extrae con éter dietílico el ácido carboxílico segregado, se le seca sobre sulfato de magnesio y se evapora el éter dietílico. Rendimiento: 6,7 g (39 % de la teoría), de punto de ebullición  $81^{\circ}/0,003$  Torr.
5. b) Se calientan en ebullición en 600 cc de metanol 46 g (0,2 moles) de 1,1,1-tricloro-2-hidroxi-octeno-4 y 94,2 g (0,89 moles) de carbonato sódico y se mantiene la mezcla a dicha temperatura durante 4 días. Luego se excluye en el evaporador giratorio el metanol sobrante y se recoge el residuo en 700 cc de agua. La solución alcalina resultante se extrae tres veces con éter dietílico. Se acidifica la fase acuosa con ácido clorhídrico concentrado, se extrae con éter dietílico el ácido carboxílico segregado, se le seca sobre sulfato de magnesio y se evapora el éter dietílico.
10. 15.

Rendimiento: 17,5 g (50,9 % de la teoría).

#### Ejemplo 4

20. Preparación de éster metílico de ácido 1-metoxi-dec-3-en-  
-carboxílico ( = Compuesto nº 28 )

- Se disuelven en 250 cc de metanol 27,4 g (0,1 mol) de 1,1,1-tricloro-2-hidroxi-undeceno-4 y la solución resultante se instila en una suspensión de 29,9 g (0,44 moles) de metóxido potásico en polvo en 250 cc de metanol absoluto.
25. Terminada la instilación, se calienta la mezcla en reflujo durante 7 horas y a continuación se la enfría hasta unos  $25^{\circ}$ . Se separa por filtración el cloruro potásico precipitado y en la solución reaccional, refrigerada con hielo, se introduce cloruro de hidrógeno hasta la saturación. Luego se de-

405431

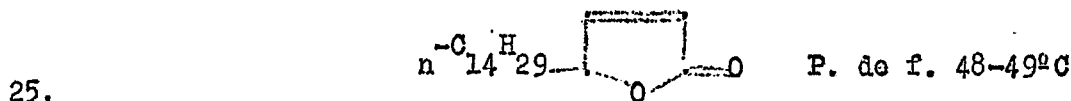


- ja reposar la mezcla reaccional durante 12 horas, se elimina el metanol en el evaporador giratorio, se vierte el residuo en 500 cc de agua y se extrae con éter dietílico el aceite segregado. A continuación se lava neutramente la solución éterea con solución de bicarbonato sódico y, después de la evaporación del éter dietílico, se destila el producto de la reacción a 88-90°/0,8 Torr. Rendimiento: 9,8 g (43 % de la teoría);  $n_{20}^D = 1,444$ ; punto de ebullición: 70-72°/0,002 Torr. La comparación (entre otros aspectos, por el espectro infrarrojo) del éster obtenido con el éster metílico que se obtiene mediante esterificación del ácido 1-metoxi-dec-3-en-carboxílico muestra que ambos productos son idénticos.

Ejemplo 5

15. Preparación de N,N-dietilamida (Compuesto nº 40) y de éster n-propílico (Compuesto nº 41) de ácido 1 metoxi-heptadec-3-en-carboxílico.

Por reacción con cloruro de tionilo del compuesto ácido 1-metoxi-heptadec-3-en-carboxílico, preparado de manera análoga a la de los ejemplos anteriores, se origina, también del mismo modo que para otros compuestos de la fórmula I, el respectivo cloruro de ácido carboxílico separable destilativamente, junto con un butenólido de la fórmula



El cloruro de ácido 1-metoxi-heptadec-3-en-carboxílico deseado puede luego ser convertido de la manera ordinaria, con dietilamina en la dietilamida semicristalina de ácido carboxílico, y con n-propanol en el éster n-propílico de

405431



ácido carboxílico, de punto de fusión 48-49°.

Ejemplo 6

Preparación de N-etilamida de ácido 1-metoxi-dec-3-en-carboxílico (Compuesto nº 45).

5. Por reacción según los métodos tradicionales de ácido 1-metoxi-dec-3-en-carboxílico, obtenido de manera análoga, con cloruro de tionilo se prepara el respectivo cloruro de ácido y éste, después de separación destilativa de un butenólido formado simultáneamente, se convierte por tratamiento con N-etilamina en la N-etilamida de ácido 1-metoxi-dec-3-en-carboxílico, de punto de ebullición alrededor de 120°/0,002 Torr;  $n_{26}^D = 1,643$ .

Ejemplo 7

A) Preparación de una sal sódica

15. Se disuelven en 150 cc de etanol absoluto 21,43 g de ácido 1-metoxi-dec-3-en-carboxílico y se añade esta solución a una solución de 4,0 g de hidróxido sódico sólido en 150 cc de etanol. Después de 5 horas de agitación a la temperatura del ambiente, se concentra en el evaporador giratorio. Quedan 22,2 g de una masa de color amarillo claro, muy viscosa y muy higroscópica, que se seca todavía a 60° y 14 Torr sobre NaOH. (Compuesto nº 43).

B) Preparación de una sal amónica

25. Se disuelven en 150 cc de etanol absoluto 21,43 g de ácido 1-metoxi-dec-3-en-carboxílico y se añade esta solución a una solución de 22,5 g de 1-dimetilamino-dodecano al 95 % en 150 cc de etanol. Después de agitar durante 5 horas y de concentrar en el evaporador giratorio, quedan 43,8 g de un aceite de color amarillo claro. (Compuesto nº 50).

405431

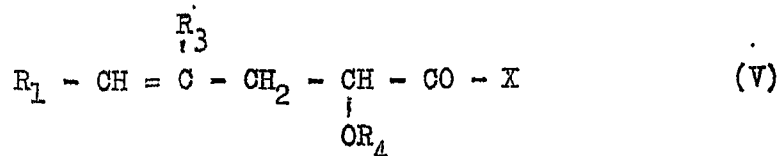


G) Preparación de una sal cálcica

5. Se disuelven en 150 cc de éter absoluto 14,3 g de ácido 1-metoxi-undec-3-en-carboxílico y, a la temperatura del ambiente, se introduce esta solución en una suspensión constituida por 1,31 g de hidróxido cálcico y 100 cc de éter absoluto. Se instila luego despacio en la suspensión 1 cc de agua y al cabo de 2 horas se concentra hasta sequedad, en el evaporador giratorio, la solución, que se ha vuelto límpida. Se obtienen 14,5 g de sal cálcica del ácido 1-metoxi-undec-3-en-carboxílico, de punto de fusión 170° C. (Compuesto nº 42).

Por uno de los procedimientos que se han descrito en los Ejemplos 1 a 7 se preparan los compuestos de la fórmula V siguiente:

15.



20.

Nº	R <sub>1</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	X	Punto de ebullición °C/Torr
1	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-OH	70/0.003
2	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OH	75/0.003
3	H	CH <sub>3</sub>	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-OH	85/0.003
4	H	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-OH	78-80/0.015
5	H	CH <sub>3</sub>	ciclohexilo	-OH	85-88/<0.003
6	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-OH	125-130/0.04
7	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-OH	81/0.003
8	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OH	90/0.012
9	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-OH	112/0.015

25.

405431



1972

Nº	R <sub>1</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	X	Punto de ebullición °C/Torr	
10	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-OH	95/0.003	
11	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-OH	110-113/0.001	
5.	12	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OH	114/0.01
13	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-OH	116/0.04	
14	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-OH	127/0.003	
15	n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-OH	142/0.015	
16	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-OH	134/0.001	
10.	17	n-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-OH	140-142/0.006
18	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-OH	145-147/0,03	
19	n-C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-OH	152-153/0.01	
20	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-OH	175-178/0.05	
21	n-C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-OH	p.de f.: 63°	
15.	22	n-C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-OH	194-200°/0.001
					<u>Caracterización física</u>	
23	n-C <sub>15</sub> H <sub>31</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-OH	P.de f.: 68-70°	
24	n-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-OH	P.de f.: 48-51°	
25	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-NH-c.C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	P.de eb. 98-100°/12	
20.	26	n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	p.de eb.: 130-132°/0.001
27	n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	p.de eb. 88°/0.8	
28	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	p.de eb. 70-72°/0.002	
29	n-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	p.de eb. 200°/0,001	
25.	30	n-C <sub>15</sub> H <sub>31</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-NH <sub>2</sub>	
31	n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-NH <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.4767	
32	n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.4802	

405431



Nº	R <sub>1</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	X	Caracterización física	
					20	
5.	33	n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-NH-nC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.4733
	34	n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-O-nC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	p.de eb. 110° /0.001
	35	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	p.de eb. 158° /1,2
	36	n-C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p.de eb. 155° /0.2
	37	n-C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.4772
10.	38	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-NH-iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.4608
	39	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-O-ciclo- hoxilo	p.de eb. 135° /0.3
	40	n-C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	semicristalino
	41	n-C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-O-nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	p.de f. 48-49°
15.	42	n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-O[Ca 1/2]	p.de f. 170°
	43	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-ONa	resina
	44	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-OK	aceito
	45	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	CH <sub>3</sub>	-NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p.de eb. 120° /0.002
20.	46	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	CH <sub>3</sub>	(-OH) (+)N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	aceite

Lo mismo que los compuestos

	Nº 47	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -CH=CH- $\underset{\text{CH}_3\text{OCH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}$ - $\underset{\text{CH}_3\text{OCH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}$ -CON(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>			n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.4648
25.	Nº 48	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -CH=CH- $\underset{\text{CH}_3\text{OCH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}$ - $\underset{\text{CH}_3\text{OCH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}$ -COOH			n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.4521
	Nº 49	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -CH=CH- $\underset{\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CH}}}$ - $\underset{\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CH}}}$ -COOH			p.de eb. 96° /0.00/ n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.4564
	Nº 50	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -CH=CH- $\underset{\text{OCH}_3}{\underset{ }{\text{CH}_2}}$ - $\underset{\text{OCH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}$ -COOH $\overset{\text{CH}_3}{\oplus}$ -N-CH <sub>3</sub>			aceite nC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>

405431



- Los nuevos compuestos de las fórmulas Ia y Ib influyen de diversa manera en el crecimiento de las partes aéreas y las subterráneas de los vegetales. Son eficaces tanto en la forma cis como en la forma trans, pero por lo general, por
5. motivos de técnica preparatoria, se emplean en forma de mezclas cis/trans. Además, en las concentraciones usuales de empleo no son fitotóxicos y tienen escasa toxicidad para los animales de sangre caliente. Estas materias activas no suscitan alteraciones morfológicas ni daños que ocasionen el
10. perecimiento de las plantas. Tampoco son mutágenas. Su acción es distinta de la de una materia de actividad herbicida y de la de un abono.

- Los nuevos compuestos de las fórmulas Ia y Ib influyen particularmente en el crecimiento vegetativo de las plantas y el desarrollo de los frutos, lo mismo que en la formación de tejidos de separación entre el peciolo y la hoja y respectivamente entre el peciolo y el fruto. En virtud de
15. ello pueden desprenderse sin gran esfuerzo, a mano o mediante máquinas creadas para tal fin, frutos de toda clase, como,
20. por ejemplo, frutos cítricos, fruta de hueso, fruta de pepita, nueces, bayas, uvas o frutos oleosos.

- Se evitan así ampliamente las lesiones de los árboles y los arbustos en el follaje y el ramaje que se producen habitualmente en la recolección mediante fuerte sacudimiento
25. de los árboles o los arbustos y al arrancar los frutos.

El ensayo que sigue demuestra la eficacia de los nuevos compuestos como agentes para el desprendimiento de los frutos cítricos.

#### Ensayo biológico I

405431



Se comprobó en los frutos cítricos (naranjas HAMLIN) que el desprendimiento de los frutos resulta notablemente más fácil después de la aplicación de estas materias activas. Sobre ramas bien cargadas de naranjas Hamlin se rociaron diversas materias activas en forma de soluciones de 2000 y respectivamente 4000 ppm. Al cabo de 7 días se evaluaron los ensayos por el método desarrollado por W.C. Wilson y C.H. Hendershott (véase Proc. Am. Soc. Hort. Sc. 90, 123-129 -1967-). En él se determina en kg la fuerza que debe ejercerse para el desprendimiento de un fruto.

10.

15.

20.

25.

Compues- to númº.	Concentración	Fuerza en kg.
8	2000 ppm	7.9
	4000 ppm	2.4
5	2000 ppm	6.6
	4000 ppm	6.0
11	2000 ppm	3.5
	4000 ppm	1.7
17	2000 ppm	6.4
	4000 ppm	5.6
7	2000 ppm	5.2
	4000 ppm	4.9
2	2000 ppm	6.1
	4000 ppm	6.5
9	2000 ppm	6.8
	4000 ppm	5.1
49	2000 ppm	8.2
	4000 ppm	7.4
10	2000 ppm	9.1
	4000 ppm	9.4
12	2000 ppm	6.2
	4000 ppm	5.9
13	2000 ppm	11.2
	4000 ppm	6.5

405431



Compues- to núm.	Concentración	Fuerza en kg.
14	4000 ppm	6.1
44	4000 ppm	4.5
5. Controles no tratados	-	11.7

Los frutos no presentaron ningún deterioro. No se desprendieron frutos inmaduros ni hojas o sólo se desprendieron pocas de éstas.

10. Por otra parte, empleando las materias activas en concentración determinada puede desencadenarse también la caída de las hojas de ciertas plantas de cultivo, como algodón, soja, arbustos ornamentales, judías verdes y guisantes, lo cual tiene asimismo importancia económica.

15. Los ensayos han demostrado además que en los frutales se produce el enrarecimiento de las flores y los frutos.

20. Los compuestos conformes a este invento regulan también el crecimiento de las plantas. En las monocotiledóneas se ha comprobado un aumento del macollamiento al mismo tiempo que disminuye el crecimiento longitudinal.

25. En las dicotiledóneas, dichos compuestos producen una inhibición del crecimiento terminal, sin perjudicar por ello el follaje de las plantas. Esto tiene importancia práctica, por ejemplo, para combatir los pimpollos indeseados en el tabaco. Estos brotes laterales deben según la práctica separarse o excluirse para evitar mermas de calidad y cantidad en la cosecha de hojas. Diversas plan-

405431



tas ornamentales (por ejemplo, las azaleas y los crisantemos) son desmochadas a mano (es decir, se les corta o rompe el brote principal) para que la planta se ramifique. También para este fin pueden utilizarse los

5. compuestos en cuestión, que inhiben o matan los botones terminales todavía jóvenes.

#### Ensayo biológico II

El ensayo que sigue muestra la eficacia de los nuevos compuestos como agentes para inhibir los brotes laterales indeseados en el tabaco (Sucker-Control):

10.

Se cultivaron en campo abierto plantas de tabaco de la especie Sota-27. Cinco plantas para cada tratamiento se rociaron, inmediatamente después del corte de las inflorescencias conforme a la práctica, con soluciones de 5000 ppm de las materias activas citadas.

15. Al cabo de 17 días se evaluó el ensayo. En comparación con las plantas no tratadas, los compuestos nº 11 y nº 12 produjeron la inhibición de los brotes laterales indeseados en una medida tal que sólo se ha logrado

20. con 20.000 ppm de la mezcla de materias activas conocida con el nombre comercial de "Off-Shoot T"<sup>(R)</sup>, la cual está constituida principalmente por octanol, decanol y otros alcoholes de longitud mediana de cadena.

#### Ensayo biológico III

25. Se cultivaron en el invernadero a 20-21°C, 70 % de humedad relativa del aire y con 12 horas por día de actuación de la luz unas azaleas de la especie "Collestin". Se rociaron hasta chorrear, con soluciones de materia activa de concentración determinada,

405431



5 retoños cada vez, bien enraizados. Al cabo de 9 semanas se averiguó el número de brotes laterales que se habían formado en las plantas.

5.	Compuesto nº	Concentración [ppm]	Número de brotes laterales
	11	10 000 5 000	2 1
	12	10 000 5 000	2 0
10.	14	10 000 5 000	1 1
	Off-Shoot (R)	30 000 10 000	3 0
15.	Controles no tratados	-	0

Con las materias activas nº 11 y nº 12 se hicieron además perecer los botones terminales de las plantas tratadas.

20. El grado y la naturaleza de la acción dependen de factores muy diversos, que varían según el tipo de planta, particularmente de la concentración de empleo, del momento de empleo en relación al estadio de desarrollo de la planta y asimismo de los frutos. Así, por ejemplo, las plantas cuyos frutos han de utilizarse o transformarse se tratan inmediatamente después de la floración o a una distancia correspondiente antes de la cosecha. La aplicación de las materias activas se realiza en forma de agentes sólidos o líquidos, tanto sobre las partes aéreas de los vegeta-

25.

405431



les, para la cual lo más apto son las soluciones o bien las dispersiones acuosas. Para el tratamiento del substrato de crecimiento (o sea el suelo) son aptos, además de las soluciones y dispersiones, también los agentes de espolvoreo, los granulados y los agentes de esparcimiento.

5.

Algunos de los nuevos compuesto de la fórmula Ia y de la fórmula Ib, como el ácido 1-metoxi-nadec-3-en-carboxílico y el ácido 1-metoxi-eicos-3-en-carboxílico, lo mismo que algunos de los productos de partida de la fórmula II, como

10.

el 1,1,1-tricloro-2-hidroxi-tetradeceno-4,

el 1,1,1-tricloro-2-hidroxi-pentadeceno-4,

el 1,1,1-tricloro-2-hidroxi-undeceno-4 y

15.

el 1,1,1-tricloro-2-hidroxi-trideceno-4,

presentan además propiedades insecticidas y acaricidas y pueden utilizarse, por ejemplo, para combatir a los parásitos de la higiene y los insectos fitófagos.

20.

La preparación de agentes conformes a este invento se realiza de manera conocida, mediante mezcla y molturación íntimas de las materias activas de las fórmulas Ia o Ib con las materias de vehículo apropiadas, eventualmente con adición de dispersantes o disolventes que sean inertes respecto a las materias

25.

activas. Estas pueden hallarse en las formas de elaboración siguientes:

- preparaciones sólidas: agentes de espolvoreo,
- agentes de esparcimiento,
- granulados,

405431



granulados de envoltura,  
granulados de impregnación  
y granulados homogéneos;

- concentrados de materia

5. activa dispersables en

agua: polvos para aspersiones  
(povos humectables),  
pastas y emulsiones;

- preparaciones líquidas: soluciones.

10. Para la composición de preparaciones sólidas (agentes de espolvoreo, granulados, etc.) se mezclan las materias activas con materias de vehículo inertes. En calidad de materias de vehículo entran en cuenta, por ejemplo, el caolín, el talco, el bol, el loes, la creta,
15. la piedra caliza, la calcita, la atapulgita, la dolomita, la tierra fósil, el ácido silícico precipitado, los silicatos alcalinotérreos, los silicatos de aluminio sódicos y potásicos (feldespatos y mica), los sulfatos de calcio y de magnesio, el óxido de magnesio,
20. materias sintéticas molidas, abonos (como el sulfato amónico, el fosfato amónico, el nitrato amónico y la urea), productos vegetales molidos (como harina de cereales, harina de corteza de árbol, aserrín de madera y harina de cáscara de nuez), polvo de celulosa,
25. residuos de las extracciones de vegetales, carbón activo, etc., por separado o en mezclas entre sí.

El tamaño granular de las materias de vehículo es convenientemente de 0,1 a lo sumo, aproximadamente, para los agentes de espolvoreo; de 0,075 a 0,2

405431



mm aproximadamente para los agentes de esparcimiento; y de 0,2 mm o más para los granulados.

Las concentraciones de la materia activa en las preparaciones sólidas son de 0,5 a 80 %.

5. A estas mezclas pueden añadirse además suplementos estabilizadores de la materia activa y/o materias no iónicas, anionactivas y cationactivas, que mejoren, por ejemplo, la adherencia de las materias activas a las plantas y a las partes de los vegetales
10. (fijadores y adhesivos) y/o aseguren mejor humectabilidad (humectantes) y mejor dispersabilidad (dispersantes). A título de adhesivos entran en consideración, por ejemplo, los siguientes: mezclas de oleina y cal; derivados de la celulosa (metilcelulosa, carboximetilcelulosa, etc.); éteres hidroxietilenglicólicos de mono- y di-alcuifencoles con 5 a 15 radicales de óxido de etileno por molécula y 8 ó 9 átomos de carbono en el radical alquílico; ácido ligninsulfónico y sus sales alcalinas y alcalinotérreas; éteres polietilenglicólicos ("carbowax"); éteres poliglicólicos de alcohol graso con
15. 5 a 20 radicales de óxido de etileno por molécula y 8 a 18 átomos de carbono en la parte de alcohol graso; productos de condensación de óxido de etileno con óxido de propileno; polivinilpirrolidonas; alcoholes polivinílicos; productos de condensación de urea/formaldehído; y productos de látex.
- 20.
- 25.

Los concentrados de materia activa dispersables en agua, o sea los polvos para aspersiones (polvos humectables), las pastas y los concentrados de emul-



- sión, constituyen agentes que pueden diluirse con agua hasta cualquier concentración que se desee. Constan de materia activa, material de vehículo, eventuales aditivos que estabilicen la materia activa, sustancias tensioactivas y agentes antiespumantes y eventualmente disolventes. La concentración de materia activa en estos agentes es de 5 a 80%.
5. 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. En calidad de materias de vehículo entran en consideración, por ejemplo, las que se han mencionado antes para las preparaciones sólidas.
10. En muchos casos es ventajoso emplear mezclas de diversas materias de vehículo. A título de dispersantes pueden utilizarse, por ejemplo: productos de condensación de naftalina sulfonada y derivados de naftalina sulfonada con formaldehído; productos de condensación de la naftalina o de los ácidos naftalinsulfónicos con fenol y formaldehído; sales alcalinas, amónicas y alcalinotérricas del ácido ligninsulfónico; sulfonatos de alquil-arilo; sales alcalinas y alcalinotérricas del ácido dibutilnaftalinsulfónico; sulfatos de alcohol graso, como las sales de hexadecanoles, heptadecanoles y octadecanoles sulfatados y las sales de éter poliglicólico sulfatado de alcohol graso; la sal sódica de la oleilmetiltaurida; los acetilenglicoles dterciarios, el cloruro de dialquildilaurilamonio y las sales alca-
- 15.
- 20.
- 25.

405431



linas y alcalinotérreas de ácido graso.

En concepto de agentes antiespumantes entran en cuenta, por ejemplo, las siliconas.

Las materias activas se mezclan, muelen,

5. criban y homogeneizan con los suplementos reseñados antes de manera que en los polvos para aspersiones la porción sólida no sobrepase 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
10. agentes dispersantes como los que se han señalado en los párrafos anteriores, disolventes orgánicos y agua. En calidad de disolventes están indicados, por ejemplo, los siguientes: los alcoholes, el benceno, los xilenos, el tolueno, el sulfóxido de dimetilo, las amidas N,N-dialquiladas, los N-óxidos de aminas (en particular, de trialquilaminas) y las fracciones de aceite mineral que hierven en el intervalo de 120° a 350°. Los disolventes deben ser practicamente inodoros, no fitotóxicos, inertes respecto a las materias activas y no
20. fácilmente combustibles.

Los agentes de 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 Ia o Ib en disolventes orgánicos apropiados, mezclas de disolventes, agua o

25. mezclas de disolventes orgánicos con agua. En concepto de disolventes orgánicos pueden emplearse, solos o en mezclas entre sí, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, sus derivados clorados, alquilnaftalinas o aceites mi-

405431



nerales. Las soluciones deben contener las materias activas en un intervalo de concentración de 1 a 20 %.

Estas soluciones pueden aplicarse, o bien valiéndose de un gas propulsor (como spray), o bien con rociadores especiales (como aerosol).

5.

A los agentes de este invento que se han descrito pueden añadirse otras materias activas biocidas u otros agentes. Así, además de los compuestos de las fórmulas Ia y Ib citados antes los nuevos agentes pueden contener, por ejemplo, insecticidas, fungicidas, bactericidas, fungistáticos, bacteriostáticos o nematocidas, para ensanchar el espectro de acción.

10.

Los agentes de este invento pueden además contener todavía abonos para las plantas, microelementos, etcétera.

15.

A continuación se describen formas de elaboración de las nuevas materias activas de las fórmulas Ia y Ib. Las partes significan partes en peso.

#### Granulado

20.

Para preparar un granulado al 5 %, se emplean las materias siguientes:

5 partes de ácido 1-metoxi-decen-3-carboxílico,  
0,25 partes de epiclorohidrina,  
0,25 partes de éter cetilpoliglicólico,

25.

3,50 partes de polietilenglicol y  
91 partes de caolín (de tamaño granular 0,3 a 0,8 mm).

Se mezcla la substancia activa con la epiclorohidrina y se disuelve la mezcla en 6 partes de acetona. Se añaden luego el polietilenglicol y el éter

405431 - 2 ABB.



cetilpoliglicólico. La solución así obtenida se rocía sobre el caolín y a continuación se evapora la acetona en vacío.

Polvos para aspersiones

5. Para preparar un polvo para aspersiones
  - a) al 40 %,
  - b) al 50 %,
  - c) al 25 % y
  - d) al 10 %,
  
10. se emplean los ingredientes siguientes:
  - a) 40 partes de ácido 1-metoxi-decen-3-carboxílico,  
5 partes de sal sódica del ácido ligninsulfónico,
  
15. 1 parte de sal sódica de ácido dibutil-naftalinsulfónico y  
54 partes de ácido silícico;
  - b) 50 partes de ácido 1-metoxi-decen-3-carboxílico,  
5 partes de sulfonato de alquilarilo ("Tinove-tin B"),
  
20. 10 partes de ligninsulfonato cálcico,  
1 partes de mezcla de creta de Champagne e hidroxietilcelulosa (1:1),  
20 partes de ácido silícico y
  
25. 14 partes de caolín;
  - c) 25 partes de ácido 1-etoxi-hepten-3-carboxílico,  
5 partes de sal sódica de la oleilmetiltaurida,  
2,5 partes de condensado de ácido naftalinsulfó-

405431



- nico y formaldehido,  
0,5 partes de carboximetilcelulosa,  
5 partes de silicato neutro de potasio-alu-  
minio y
5. 62 partes de caolín;
- d) 10 partes de ácido 1-metoxi-decen-3-carboxílico,  
3 partes de mezcla de sales sódicas de sul-  
fatos de alcohol graso saturados,  
5 partes de condensado de ácido naftalinsulfó-  
nico y formaldehido y
10. 82 partes de caolín.

- Se mezclan íntimamente las materias activas,  
en mezcladoras apropiadas, con las materias suplementa-  
rias y luego se muele la mezcla en molinos y calandrias
15. convenientes. Se obtienen polvos para aspersiones que  
pueden diluirse con agua para formar suspensiones de  
cualquier concentración que se desee. Tales suspen-  
siones hallan empleo, por ejemplo, para excluir los  
pimpollos indeseados, para el macollamiento de los
20. céspedes, para la enraización de los plantones y re-  
nuevos, etc.

Concentrado de emulsión

Para preparar concentrados de emulsión al  
25% se mezclan entre sí:

25. a) 25 partes de ácido 1-etoxi-hepten-3-carboxí-  
lico,  
5 partes de una mezcla de nonilfenolpoli-  
oxietileno y dodecilmencensulfonato cálcico y



- 70 partes de xileno
- b) 25 partes de ácido 1-metoxi-decen-3-carboxílico,
- 10 partes de una mezcla de nonilfenolpolioxi-etileno y dodecilbencensulfonato cálcico y
- 5. 65 partes de ciclohexanona.

Este concentrado puede diluirse con agua para formar emulsiones de concentración apropiada. Tales emulsiones son aptas para el enrarecimiento de las flores y los frutos y para facilitar el desprendimiento de los frutos y de las hojas.

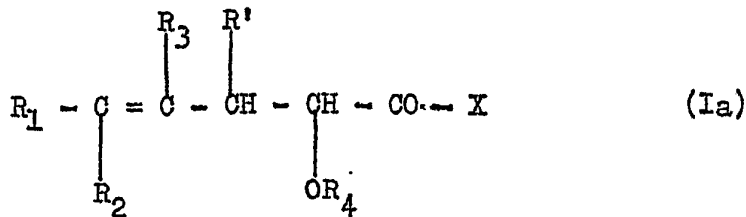
= . =

REIVINDICACIONES

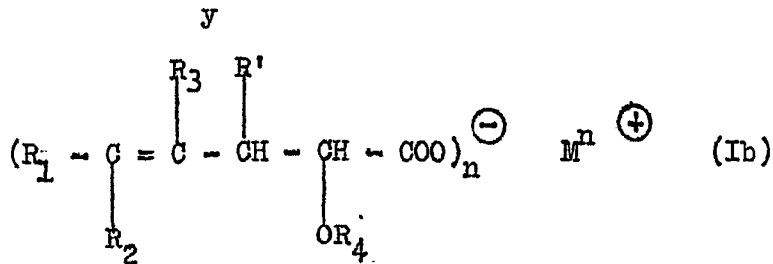
- 15. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de patentes suizas n<sup>ms</sup>: 11.390/71 del 3-8-71 y 10771/72 del 18-7-72.

1.- Procedimiento para la preparación de ácidos

- 20. 1-alcoxycarboxílicos y sus derivados de las fórmulas Ia y Ib



- 25.



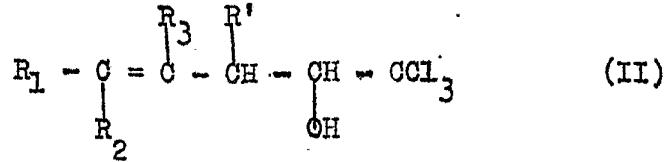
*me*



donde

- $R^i$  es hidrógeno o un radical metílico
- $R_1$  y  $R_2$ , independientemente uno de otro, denotan hidrógeno o un radical alquílico,
5.  $R_3$  significa hidrógeno o un radical alquílico con 1 a 3 átomos de carbono;
- $R_4$  significa un radical alquílico con 1 a 5 átomos de carbono o un radical cicloalquílico, aralquílico o arílico;
10.  $n$  significa el número 1 ó 2
- $M^n +$  significa un ión de metal alcalino o alcalinotérreo o el ión de amonio  $-N(R_5)_4$ , el cual lleva cuatro substituyentes  $R_5$  independientes, los cuales pueden significar hidrógeno o un radical alquílico con 1 a 3 átomos de carbono a lo sumo;
15.  $X$  significa hidroxilo, un radical alcoxílico con 1 a 6 átomos de carbono, el radical ciclohexílico o un radical  $-N \begin{matrix} / Y_1 \\ \backslash Y_2 \end{matrix}$  (donde  $Y_1$  e  $Y_2$ , independientemente uno de otro denotan hidrógeno o un radical alquílico con 1 a 5 átomos de carbono cada vez);
20.  $y$
- $R_1, R_2$  y  $R_3$ , juntos, pueden presentar hasta 16 átomos de carbono, que constituyen materia activa en agentes para regir el crecimiento de los vegetales, caracterizado por someterse a tratamiento desdoblador de halógeno un 1,1,1-tricloro-2-hidroxi-alqueno-4 de la fórmula II
- 25.

*m/e*



5. en la que

R', R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> tienen el mismo significado ya expuesto en medio alcalino y en presencia de un exceso de un alcohol de la fórmula III

10.



en la que

R<sub>4</sub> tiene el mismo significado ya indicado antes conduciéndose el tratamiento preferentemente a la temperatura de ebullición de la masa reaccional y a continuación, si se desea, convertirse el producto de reacción salino en el ácido carboxílico libre o respectivamente, en sales, ésteres o amidas.

15.

2.- Procedimiento para la preparación de ácidos l-alcooxicarboxílicos y sus derivados.

15.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 32 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 2 de Agosto de 1972

p.a.

p. p.

*Handwritten signature of Jose L. MORA*

Firmado: JOSE L. MORA

*m/e*