

405798 12 872



405798

Int. Cl.<sup>a</sup> C07F, A01N

F.C. 21-5-75

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE BETA-HALOGENETIL-  
-METILSILANOS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG,  
residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos agentes y procedimientos para regular el crecimiento de las plantas, con el fin de mejorar la cosecha y facilitar la recolección de los productos agrícolas, forestales y hortícolas, con empleo de beta-halogenetilsilanos como materias activas, a nuevos beta-halogenetil-metilsilanos y al procedimiento para preparar estos silanos.

Se ha descubierto que los agentes de este invento y sus materias activas ejercen una acción sorprendentemente favorable sobre el crecimiento y la diferencia-

BAD ORIGINAL

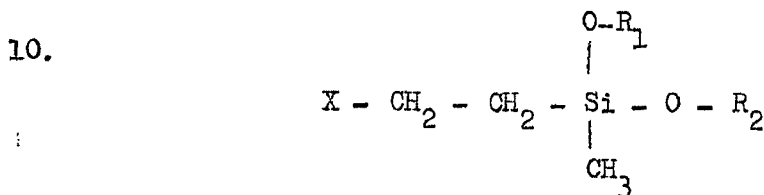
405798



12

ción de las partes y los tejidos aéreos y subterráneos de los vegetales. Son en muchos aspectos superiores al regulador del crecimiento vegetal ácido 2-cloroetan-fosfórico, conocido en la técnica actual, que es una materia activa afin en el tipo de acción, y por lo tanto constituyen un valioso enriquecimiento de la técnica.

Los beta-halogenetil-metilsilanos contenidos como materias activas en los nuevos agentes corresponden a la fórmula I



en la que

15. X significa cloro o bromo, mientras que

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, independientemente uno de otro, significan radicales alquílicos, radicales alquílicos substituidos por halógeno, alcoxilo, alquenoiloxilo, fenoxilo, cicloalquilo, alquiltio, alcoxycarbonilo, por un radical heterocíclico y/o por di- y tri-alquilamonio; alquenoilo o halogenalquenoilo, alquinoilo, cicloalquilo, radicales fenílicos (eventualmente substituidos una o más veces por ciano, nitro, alquilo, halogenalquilo, alcoxilo, alquiltio, alcanóilo y/o alcoxycarbonilo) o radicales bencílicos (eventualmente substituidos una o más veces por alquilo, alcoxilo y/o halógeno)

25.

o bien uno de los símbolos

30.

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, o ambos, puede representar también el grupo -COR<sub>3</sub>, en el que R<sub>3</sub> representa un radical

405798

12



- 5.
- 10.
- alquílico, alquenílico o alquinílico, un radical halogenalquílico o halogenalquenílico, un radical alquílico o alquenílico substituído por cicloalquilo o fenilo (donde fenilo puede estar substituído por alquilo, alcoxi-  
lo y/o halógeno, un radical alcoxialquílico, un radical alcoxicarbonilalquílico, un radical benzoilalquílico o un radical fenílico (este último, eventualmente, puede estar substituído por halógeno, alquilo inferior o alcoxi-  
lo inferior) y por último un radical heterocíclico pentagonal o hexagonal,

- 15.
- $R_1$  y  $R_2$ , también en el significado de  $-COR_3$ , pueden formar junto con los átomos vecinos asimismo un sistema cíclico heterocíclico, saturado o insaturado, que contiene silicio.

- 20.
- 25.
- 30.
- Por radicales alquílicos deben entenderse en la fórmula I los radicales, de cadena lineal o ramificados, con 1 a 18 átomos de carbono, como, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, butilo secundario, n-hexilo, n-octilo, n-dodecilo, n-octadecilo, etc. En particular se prefieren los radicales alquílicos, lineales y ramificados, con 1 a 8 átomos de carbono, los cuales forman también la porción alquílica de los substituyentes de alcoxi-  
lo, di- y tri-alquilamonio o alcoxicarbonilo de un radical alquílico o de un radical fenílico. Los radicales halogenalquílicos son radicales alquílicos con 1 a 6 átomos de carbono, los cuales pueden estar substituídos por flúor, cloro y/o bromo, como, por ejemplo, trifluorometilo, 2-cloroetilo, 6-clorohexilo, etc. Por radicales alquenílicos se entienden en la fórmula I los radicales, lineales o ramificados, con 3 a 18 átomos de carbono; por ejemplo, propenilo, butenilo,

405798

12 AGO



5. octenilo, decenilo y heptadecenilo. Estos radicales alqueni-  
licos pueden estar monosustituidos o polisustituidos por  
halógeno, como flúor, cloro, bromo y/o yodo. La porción al-  
queniílica de los radicales alqueniílicos está formada por  
10. radicales alqueniílicos con 3 a 6 átomos de carbono. Los radi-  
cales alqueniílicos presentan preferentemente de 3 a 8 átomos  
de carbono, en cadena lineal, como, por ejemplo, 2-propinilo,  
2-butinilo o 3-hexinilo. Por radicales cicloalifáticos se en-  
tenden los radicales cicloalquílicos o cicloalqueniílicos con  
3 a 12 átomos de carbono, mono- o poli-cíclicos, como, por  
ejemplo, ciclopropilo, ciclopentilo, ciclopentenilo, ciclohe-  
xenilo, bicicloheptilo, etc.

15. Los radicales heterocíclicos pentagonales o hexago-  
nales  $R_3$  o como sustituyentes de radicales alquílicos  $R_1$  y  
 $R_2$  pueden contener uno o dos heteroátomos, en particular ni-  
trógeno y/o oxígeno. Los sistemas cíclicos heterocíclicos que  
contienen átomos de Si formados por los radicales  $R_1$  y  $R_2$ ,  
con inclusión del tipo  $-COR_3$ , pueden ser saturados o insatura-  
dos, el puente hidrocarbúrico es también alquilenno o alqueni-  
20. leno.

25. En concepto de aniones de los radicales de di-  
y tri-alquilamonio (que pueden considerarse como formas sali-  
nas de un radical dialquilamínico) cabe señalar particular-  
mente los de ácidos halohídricos, ácidos alquilsulfónicos y  
ácidos alquilfosfóricos.

30. Los beta-halogenetilsilanos de la fórmula I influ-  
yen de diversa manera en el crecimiento de las partes aéreas  
y subterráneas de los vegetales, y en las concentraciones de  
empleo usuales tienen escasa toxicidad para los animales de  
sangre caliente. Estas materias activas no ocasionan en es-  
tas concentraciones ninguna alteración morfológica ni perjui-  
cio que tenga por consecuencia el perecimiento de la planta.

405798



1372

- Estos compuestos no son mutágenos. Su acción es distinta de la de una materia de actividad herbicida y de la de un abono. Esta acción corresponde más bien a los efectos que pueden observarse con la aplicación de etileno a diversas partes
5. de los vegetales. Se sabe que también la propia planta produce etileno en distinto grado en diversos estadios del desarrollo, particularmente antes del proceso de maduración de los frutos y durante él y al final del período de vegetación, al desprenderse los frutos y las hojas. Dado que la
10. influenciación de la madurez del desprendimiento de los frutos y del desprendimiento de las hojas por medio de sustancias químicas tiene grandísima importancia económica para el cultivo de frutas, de frutos cítricos, de ananás y de algodón, se ha intentado influir positivamente desde fuera
15. en el desarrollo de las plantas con agentes que desprendan etileno. De esta manera se han dado a conocer en el interin diversas clases de sustancias con las cuales pueden lograrse algunos de dichos efectos.

- Sin embargo, tales compuestos conocidos, son o
20. bien relativamente inestables frente a los efectos de la intemperie, por resultar muy sensibles a la hidrólisis, o bien fitotóxicos. En la patente sudafricana nº 68/1036 se describen derivados de ácido beta-halogenetilfosfónico como materias activas reguladoras del crecimiento vegetal.
25. Esos compuestos se descomponen en la planta y sobre la planta, con desprendimiento de etileno, y se asemejan por tanto al etileno en la acción y en la amplitud de la acción. Por causa de su reducidísima estabilidad, los derivados de ácido fosfónico no pueden pues satisfacer los requisitos que
30. se les exigen. Como únicamente son estables en medio ácido, más exactamente en campo de  $p_H$  inferior a 5, deben estabilizarse ya los concentrados de materia activa, mediante adición de ácidos. Esta adición de ácidos limita sin embargo

405798



el campo de aplicación de estas materias activas en virtud de los efectos fitotóxicos. Por otra parte, la conservación de concentrados de materia activa tan sensibles acarrea dificultades.

5.  
Se conocen además en calidad de materias activas herbicidas halogenoalquil-metil-silanos; veáanse las patentes norteamericanas nº 3 390 976 y 3 390 977 y J.K. Leasure y col., J. Med. Chem. 9, 949 (1 966), J.K. Leasure y Col. (loc. cit) han preparado el beta-cloroetil-(metil-dimetoxi)-silano, pero éste no tiene ninguna acción herbicida.

10.  
La patente norteamericana 3 183 076 describe alfa-cloroetil-metil-dialcoxi-silanos, que pueden utilizarse para promover la capacidad de germinación, el desprendimiento de las hojas, etc.

15.  
El invento que aquí se expone atañe a nuevos agentes que contienen como materias activas beta-halogenoetil-metil-silanos, agentes que actúan en los diversos estadios del desarrollo vegetal estimulando o retardando el crecimiento de las plantas. A causa de la buenísima estabilidad de las materias activas de la fórmula I, estos agentes, aparte de las materias usuales de vehículo, agentes de distribución, estabilizadores actínicos y estabilizadores de la oxidación, no contienen ninguna adición de ácido para estabilizar y por lo tanto son utilizables ilimitadamente. Los nuevos agentes inciden en los procesos fisiológicos del desarrollo vegetal y pueden emplearse para diversos fines que están relacionados con el incremento de la cosecha, la facilitación de la recolección y el ahorro de trabajo en las labores técnicas del cultivo. Las diferentes acciones de estas materias activas dependen fundamentalmente del momento del empleo referido

20.  
25.  
30.

405798



al estadio de desarrollo de la semilla o de la planta, y asimismo de las concentraciones que se utilicen.

- Mediante tratamiento apropiado con los compuestos conformes a este invento puede acelerarse el proceso de madurez de las plantas y lograr así también mejor y más uniforme maduración de los frutos u otras mieses, lo cual tiene gran importancia económica en diversos tipos de fruta, en las ananás, los tomates, el tabaco y también otros cultivos.
- 5.
10. Se ha descubierto que los compuestos de la fórmula I tienen extraordinaria aptitud para regular la caída del fruto (abscisión frutal). La recolección de los frutos, como por ejemplo aceitunas, frutos, cítricos, cerezas, manzanas, ciruelas, nueces y bayas (grosella, uva, uva espina, mirtilo, arándano encarnado, etc), se efectúa tradicionalmente a mano. En el curso de la racionalización de la agricultura se han seguido otros métodos para la recolección. Con este fin se han desarrollado dispositivos mecánicos muy diferentes. Sin embargo, estos dispositivos mecánicos perjudican normalmente las plantas y el género recolectado. En cambio, se ha descubierto que los frutos pueden hacerse caer y por lo tanto recolectarse más económicamente, sin ayuda mecánica o con sólo poca ayuda mecánica, si se tratan los árboles, los arbustos y las matas, antes de la madurez de los frutos con las materias activas conformes a este invento.
- 15.
- 20.
- 25.

La facilitación de la caída del fruto puede aprovecharse también consiguiendo, mediante la aplicación temprana de las materias activas, un enrarecimiento químico de los frutos jóvenes. Esto es deseable cuando existe una intensa acumulación natural de frutos, como suele ocurrir, por ejemplo, con las manzanas, los albaricoques

30.

405798



1372

y los frutos cítricos.

- Con los nuevos agentes se influye en el crecimiento vegetativo de las plantas y en la capacidad de germinación y se impulsa la formación de inflorescencia, el desarrollo de los frutos y la formación de tejidos de separación. Además, se refuerza en las plantas tratadas el tejido intersticial del período. Se reduce muchísimo la formación de pimpollos en diversos tipos de plantas (como, por ejemplo, en el tabaco y las azaleas) y se inhibe también el crecimiento vegetativo en las vides. Los nuevos compuestos actúan asimismo reforzando la secreción; por ejemplo, en la Hevea brasiliensis se refuerza el flujo de látex, un efecto que tiene gran importancia económica. Como han demostrado los ensayos, en las patatas se refuerza el enraizamiento de los plantones y los renuevos así como la formación de tubérculos. Por otra parte, se produce simultáneamente la brotación de los rizomas durmientes, lo cual es especialmente importante para diversas malas hierbas vivaces, como la grama, el Johnsongras y la juncia o Cyperus, que luego pueden aniquilarse o reprimirse con facilidad por medio de herbicidas. Con las concentraciones bajas se favorece la capacidad de germinación de las semillas, mientras que se la impide con las concentraciones altas. Tanto uno como otro efecto tiene importancia económica. Para muchas plantas de adorno y de cultivo es posible la regulación de la fecha de la floración y del número de flores. Para el ananá o piña de América, este efecto tiene un papel muy importante. Cuando todas las plantas florecen al mismo tiempo, la recolección puede efectuarse dentro de un período de tiempo comparativamente breve. Para las calabazas y otros frutos, se produce un desplazamiento de la diferenciación del sexo de las flores en favor de las flores femeninas. La influen-
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.

405798



5. ciación de la diferenciación del sexo de las flores puede en la práctica utilizarse potencialmente, por ejemplo como recurso auxiliar para la hibridización en el cultivo de semillas o para incrementar el rendimiento, por ejemplo en los cultivos de calabazas.

10. Por la influencia en la formación de las flores, el sexo de las flores y el crecimiento vegetativo, las materias activas empleadas según este invento pueden aumentar considerablemente el rendimiento de la cosecha de las plantas (por ejemplo, frutos, semillas y hojas).

15. El crecimiento de los brotes y las raíces pueden regularse por medio de estas materias activas en forma dependiente de la concentración. Así, es posible inhibir el crecimiento de las plantas. De interés económico es aquí, por ejemplo, la represión de las hierbas en los bordes de los caminos y las sendas <sup>en</sup> o las praderas, porque con ello, puede reducirse la frecuencia de los tuidos del césped.

20. La germinación de las semillas, la brotadura de botones y rizomas y la formación de vástagos laterales puede avivarse o reprimirse por medio de dichas materias activas en dependencia de la concentración que se emplee. Así, en las malas hierbas puede favorecerse la germinación de las semillas y la brotadura de rizomas durmientes, lo cual facilita la aniquilación de estas malas hierbas mediante herbicidas. Pero por otra parte puede impedirse la formación indeseada de pimpollos en las plantas de tabaco decapitadas.

25. Cabe destacar también la posibilidad de desencadenar con las materias de este invento la caída de las hojas en ciertas plantas. Así, se facilita considerablemente la recolección de las plantas de algodón si previamente se desfolian dichas plantas por medio de estos compuestos. En las plantas que han de ser transplantadas puede rebajarse por medio del deshoje la transpiración.

30.

405798

12



- Los ensayos han demostrado además que en los árboles frutales se produce un enrarecimiento de las flores y los frutos. Por otra parte, en las naranjas, los melones, los albaricoques, los melocotones, los tomates, las bananas, los arándanos, los higos, el café, la pimienta y los ananás, por ejemplo, se acelera y mejora la maduración de los frutos y la coloración de éstos. Asimismo se acelera y mejora la maduración de las hojas de tabaco. Mediante la formación de tejido intersticial, se facilita considerablemente el desprendimiento de los frutos. Esto tiene gran importancia económica para la recolección mecánica, por ejemplo de frutos cítricos (como naranjas y toronjas), de aceitunas o de fruta de hueso (como cerezas, ciruelas, melocotones y albaricoques), fruta de pepita (como manzanas y peras), fruta de baya (como grosellas, frambuesas y mirtilos), nueces (como la nuez de nogal y la nuez de Pecán) o frutos subtropicales (como café, higos y pimienta). Mediante la aplicación apropiada de las materias mencionadas antes, es posible en diversos cultivos, como los de algodón, judías verdes, guisantes, arbustos de adorno y asimismo plantas jóvenes, lograr una desfoliación, lo cual es igualmente de gran importancia económica.

- El grado y la naturaleza de la acción dependen de factores muy diversos, especialmente del momento de la aplicación, referido al estadio de desarrollo de la planta, y de la concentración de empleo. Pero estos factores son distintos a su vez según la naturaleza de la planta y el efecto que se desee. Así, por ejemplo, las praderas y los céspedes se tratarán durante todo el período de crecimiento; las plantas de adorno, en las cuales ha de aumentarse, por ejemplo, la intensidad y el número de las flores, se tratarán antes de formarse éstas; y las plantas cuyos frutos hayan de emplearse o respectivamente aprovecharse, se tra-

405798



- tarán a una distancia correspondiente antes de la cosecha. La aplicación de las materias activas se efectúa en forma de agentes sólidos o líquidos, tanto sobre las partes aéreas de los vegetales como dentro del terreno o sobre el terreno. Se prefiere la aplicación sobre las partes aéreas de los vegetales, para la cual lo más apropiado son las soluciones o bien las dispersiones acuosas. Para el tratamiento del substrato de crecimiento (o sea del terreno) sirven, además de las soluciones y las dispersiones, también los agentes de espolvoreo, los granulados y los agentes de esparcimiento.
- 5.
- 10.

- El considerable impulso que se da al desprendimiento de los frutos cítricos y de las hojas de las habichuelas con los agentes conformes a este invento se determinó mediante los ensayos siguientes:
- 15.

- Se rociaron las materias, en forma de soluciones y en concentraciones de 0,2 % y 0,4 %, sobre ramas bien cargadas de fruto de diversos naranjos. Al cabo de 14 días se evaluaron los ensayos por el método desarrollado por W. C. Wilson y C. H. Hendershott (Proc. Am. Soc. Hort. Sc. 90, 123-129 -1 967). En él se determina en kg la fuerza que se ha de emplear para el desprendimiento de un fruto.
- 20.

La metódica exacta del ensayo fue la siguiente:

- En naranjos de la clase que se indica más abajo, se rociaron con un agente en las dos concentraciones de materia activa de 0,4 % y 0,2 % ramas individuales que llevaban a lo menos de 15 a 20 frutos maduros. A los siete días de la aplicación se determinó, con ayuda de una balanza de resorte, la fuerza necesaria para el arranque en 10 frutos tratados de la misma manera y se sacó el promedio de 10 datos de medición.
- 25.
- 30.

405798



Los agentes con las materias activas de la fórmula I que se citan a continuación dieron en este ensayo las fuerzas de arranque en kg\* que se reseñan en la tabla junto con las reducciones porcentuales de la fuerza de arranque que comparativamente se comprobaron en frutos no tratados.

Materia activa nº	Concentración, %	Fuerza de arranque, en kg <sup>+</sup>	Reducción de la fuerza de arranque, en %	Clase de naranja
18	0,4	3,2	66%	Navel
	0,2	6,9	25%	
19	0,4	0	100% de caída de fruto	Hamlin
	0,2	0		
77	0,4	< 0,5	> 95%	Hamlin
	0,2	< 0,5	> 95%	
78	0,4	< 0,5	> 95%	Hamlin
	0,2	< 0,5	> 95%	
13	0,4	< 0,5	> 95%	Hamlin
	0,2	< 0,5	> 95%	
24	0,4	< 0,5	> 95%	Hamlin
	0,2	< 0,5	> 95%	
28	0,4	3,8	55%	Hamlin
184	0,4	0	100% de caída de fruto	Hamlin
	0,2	< 0,5	> 95%	

\*Fuerza de arranque < 0,5 kg significa : los frutos se dejan tomar con tanta facilidad que no puede efectuarse ya ninguna medición de la fuerza.

10. En los ensayos de abscisión de las hojas de la habichuela se sumergieron segmentos de hojas de habichuela de la clase "Tempo" en una solución de 0,002 % de materia activa y

405798



se dejaron en la solución, en condiciones controladas y durante 6 días, de 4 a 8 segmentos para cada materia activa. En días determinados después del inicio del tratamiento se averiguó el número de abscisiones producidas (desprendimiento del peciolo en la zona de abscisión del lado de la hoja).

5.

En estos ensayos dieron excelentes resultados agentes que contenían las materias activas siguientes:

- 2-cloroetil-(metil-dietoxi)-silano,
- 2-cloroetil-(metil-dioctiloxi)-silano,
- 10. 2-bromoetil-(metil-dioctiloxi)-silano,
- 2-cloroetil-(metil-dibenzoxi)-silano,
- 2-bromoetil-(metil-dibenzoxi)-silano,
- 2-cloroetil-(metil-dipropinil-(2')-oxi)-silano,
- 2-cloroetil-(metil-dibutenil-(2')-oxi)-silano
- 15. 2-cloroetil-(metil-di-4'-metoxibenzoxi)-silano,
- 2-cloroetil-(metil-diacetoxi)-silano,
- 2-cloroetil-(metil-di-4'-clorobenzoxi)-silano,
- 2-cloroetil-(metil-di-2'-cloroetoxi)-silano y
- 2-cloroetil-(metil-di-hexinil-(3')-oxi)-silano.

20.

La preparación de los agentes conformes a este invento se efectúa de manera ya conocida, por mezcla y molturación íntimas de materias activas de la fórmula general I con materias de vehículo apropiadas, eventualmente con adición de agentes dispersantes o disolventes inertes para las materias activas.

25.

- 30. Los concentrados de materia activa dispersables en agua, o sea los polvos para aspersiones (polvos humectables), las pastas y los concentrados de emulsión, constituyen agentes que pueden diluirse con agua hasta cualquier concentración que se desee. Constan de materia activa, materia de vehículo, eventuales aditivos que estabilicen la materia activa, sustancias tensioactivas y agentes antiespumantes y even-



405798

tualmente disolventes. La concentración de materia activa en estos agentes es de 0,5 a 80 %.

- Los polvos para aspersiones (polvos humectables) y las pastas se obtienen mezclando y moliendo hasta homogeneidad, en dispositivos apropiados, las materias activas con agentes dispersantes y materias de vehículo pulverulentas. En calidad de materias de vehículo entran en cuenta, por ejemplo, las siguientes: el caolín, el talco, el bol, el locs, la creta, 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 (feldospatos y vinica), los sulfatos de calcio y de magnesio, el óxido de magnesio, materias sintéticas molidas, abonos (como el sulfato amónico, el fosfato amónico, el nitrato amónico y la urea), productos vegetales molidos (como la harina de cereales, la harina de corteza de árbol, el aserrín de madera y la harina de cáscara de nuez), polvo de celulosa, residuos de las extracciones de vegetales, carbón activo, etc., por separado o en mezclas entre sí.

- En calidad de dispersantes pueden emplearse, por ejemplo: los productos de condensación de naftalina sulfonada y derivados sulfonados de naftalina con formaldehído, los productos de condensación de la naftalina o de ácidos naftalinsulfónicos con fenol y formaldehído, lo mismo que las sales alcalinas, amónicas y alcalinotérreas del ácido ligninsulfónico; los sulfonatos de alquilarilo, las sales alcalinas y alcalinotérreas del ácido dibutilsulfónico, los sulfatos de alcohol graso, como las sales de hexadecanoles sulfatados, heptadecanoles sulfatados y octadecanoles sulfatados y las sales de éteres glicólicos sulfatados de alcohol graso; la sal sódica de la oleilmetiltaurida, los acetilenglicoles dterciarios, el cloruro de dialquildilaurilamonio

405798



y las sales alcalinas y alcalinotérricas de ácidos grasos.

- A estas mezclas pueden agregarse 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 (fijadores y adhesivos) y/o aseguren mejor humectabilidad (humectantes). En calidad de adhesivos entran en cuenta, por ejemplo, los siguientes: mezcla de oleína y cal; derivados de la celulosa (metilcelulosa, carboximetilcelulosa, etc.), éteres hidroxietilenglicólicos de mono- y di-alquilfenoles con 5 a 15 radicales de óxido de etileno por molécula y 8 o 9 átomos de carbono en el radical alquílico; ácido ligninsulfónico y sus sales alcalinas y alcalinotérricas; éteres polietilenglicólicos ("Carbowax"); éteres poliglicólicos de alcohol graso con 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. Las materias activas se mezclan, muelen, criban y homogeneizan con los aditivos reseñados de modo que en los polvos para aspersiones la porción sólida no rebase de un tamaño granular de 0,02 a 0,04 mm y, en las pastas, de 0,03 mm.
25. Para preparar concentrados de emulsión y pastas se emplean 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; cetonas, benceno, xilenos, tolueno, sulfóxido de dimetilo y las fracciones de aceite mineral que hierven en el intervalo de 120° a 350°C. Los disolventes deben ser prácticamente inodoros, no fitotóxicos e inertes respecto a las materias activas.



405798

12

Los agentes conformes a 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 general I en disolventes orgánicos apropiados, mezclas de disolventes o agua. En concepto de disolventes orgánicos pueden emplearse, solos o con mezcla entre sí, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, sus derivados clorados, alquilnaftalinas o aceites minerales. Las soluciones deben contener las materias activas en un intervalo de concentración de 1 a 20 %.

5.  
10.

Las formas de elaboración sólida (como agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento y granulados) contienen materias de vehículo sólidas como las que se han reseñado precedentemente y, en ocasiones, suplementos estabilizadores de la materia activa. El tamaño granular de las materias activas alcanza convenientemente hasta 0,1 mm aproximadamente para los agentes de espolvoreo, mientras que para los agentes de esparcimiento es de 0,075 a 0,2 mm aproximadamente y para los granulados de 0,2 mm o más. Las concentraciones de materia activa en las formas de elaboración sólidas abarcan de 0,5 a 80%.

15.  
20.

Todos los concentrados de materia activa que se han expuesto pueden contener además estabilizadores actínicos y antioxidantes.

25.

GRANULADO

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

- 5 partes de 2-cloroetil-(metil-di-2'-cloroetoxi)-silano,
- 30. 0,25 partes de epiclorohidrina,
- 0,25 partes de éter cetilpoliglicólico,

405798



3,50 partes de polietilenglicol ("Carbowax") y  
91 partes de caolín (de tamaño granular 0,2 a  
0,8 mm).

5. Se mezcla la sustancia activa con la epíclorohidri-  
na y se disuelve con 6 partes de acetona; luego se añaden el  
polietilenglicol y el éter cetilpoliglicólico. La solución así  
obtenida se rocía sobre caolín y a continuación se evapora  
la acetona en vacío.

POLVOS PARA ASPERSIONES

10. Para la preparación de
- a) un polvo para aspersiones al 40 %,
  - b) un polvo para aspersiones al 50 %,
  - c) un polvo para aspersiones al 25 %, y
  - d) un polvo para aspersiones al 10 %,
15. se emplean los componentes siguientes:
- a) 40 partes de 2-cloroetil-(metil-dioctiloxi)-  
-silano,  
5 partes de sal sódica de ácido ligninsul-  
fónico,
20. 1 parte de sal sódica de ácido dibutil-naf-  
talinsulfónico y  
54 partes de ácido silícico;
- b) 50 partes de 2-cloroetil-(metil-di-dodeciloxi)-  
-silano,
25. 5 partes de sulfonato de alquilarilo ("Tino-  
vetin B"),  
10 partes de ligninsulfonato cálcico,  
1 parte de mezcla de creta de Champagne e hidroxie-  
tilcelulosa (1:1),
30. 20 partes de ácido silícico, y  
14 partes de caolín;

405798

12



5. c) 25 partes de 2-cloroetil-(metil-di-4'-metoxi-benzoxi)-silano,  
5 partes de sal sódica de oleilmetiltaurida,  
2,5 partes de condensado de ácido naftalinsulfónico y formaldehido,  
0,5 partes de carboximetilcellosolve,  
5 partes de silicato neutro de potasio y aluminio y  
62 partes de caolín;
10. d) 10 partes de 2-cloroetil-(metil-di-4'-cloro-benzoxi)-silano,  
3 partes de mezcla de sales sódicas de sulfatos saturados de alcohol graso,  
5 partes de condensado de ácido naftalinsulfónico y formaldehido y  
15. 82 partes de caolín.

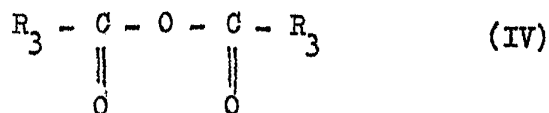
20. Las materias activas se mezclan íntimamente con las materias suplementarias en mezcladoras apropiadas y se muelen en molinos y calandrias a propósito. Se obtienen polvos para aspersiones que pueden diluirse con agua para formar suspensiones de cualquier concentración que se desee. Tales suspensiones hallan empleo, por ejemplo, para excluir los pimpollos indeseados, para el macullamiento de los céspedes, para el enraizamiento de los plantones y los renuevos, etc.

CONCENTRADO DE EMULSION

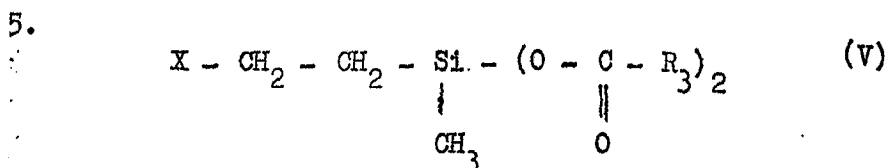
Para preparar concentrados de emulsión al 25% se mezclan entre sí:

30. a) 25 partes de 2-cloroetil-(metil-di-benzoxi)-silano,  
5 partes de mezcla de nonilfenolpolioxietileno y dodecibencensulfonato cálcico y

405798

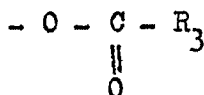


para formar un compuesto de la fórmula V



y, si se quiere, cambiando por etapas uno o dos de los radicales

10.



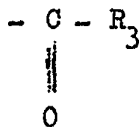
por radicales de alcoholes de las fórmulas VI ó VII

15.



Cuando los radicales  $R_1$  y  $R_2$  son desemejantes a

20.



la preparación de los beta-halogenetil-metil-silanos de la fórmula I puede efectuarse según una variante del procedimiento en la que se hace reaccionar un beta-halogenetil-metil-dicloro-silano de la fórmula II con uno o dos equivalentes cada vez de uno de los alcoholes de las fórmulas VI o VII.

25.

30.

En la fórmula II de las materias de partida, X significa cloro o bromo;  $R_3$ , en las fórmulas III y IV, y  $R_1$  y  $R_2$ , en las fórmulas VI y VII, tienen el significado que se les ha atribuido en la fórmula I.



405798

- El procedimiento se lleva a cabo preferentemente en presencia de disolventes y/o dispersantes neutros para los participantes de la reacción. Particularmente aptos son los disolventes apróticos, como, por ejemplo, los hidrocarburos alifáticos y aromáticos (como hexano, diclohexano, benceno, tolueno y xileno), los hidrocarburos halogenados (como el etileno clorado, el tetracloruro de carbono, el cloroformo y el clorobenceno) y además los éteres y los compuestos etéreos (como el éter dietílico, el tetrahidrofurano, etc.):
- 5.
10. Para lograr una reacción completa, los alcoholes, ácidos carboxílicos y anhídridos carboxílicos empleados como componentes de la reacción pueden, introducidos en exceso, servir también de disolventes o diluentes.
- Además, en muchos casos puede ser necesario añadir a la mezcla reaccional un agente aceptor de ácido. Como tales entran en cuenta particularmente las aminas terciarias, como las trialquilaminas (por ejemplo, trietilamina, piridina y bases piridínicas), las dialquilanilinas, etc.
- 15.
20. Las temperaturas para la reacción se hallan en el intervalo de 0 a 100°C y los tiempos de reacción pueden oscilar entre algunos minutos y varios días. Estos tiempos dependen en gran medida de la capacidad de reacción de los alcoholes utilizados.
- De las dos materias de partida, de la fórmula II, el compuesto de cloro, en el que por tanto X significa cloro, es conocido y puede prepararse por reacción de etil-(metil-dicloro)-silano con cloro (véase J.K. Leasure y col., loc. cit.).
- 25.
30. La materia de partida de la fórmula II en que X significa bromo no ha sido todavía descrita en la literatura. Este beta-bromo-etil-metil-dicloro-silano se prepara por mé-



# 405798

- todos ya conocidos, mediante reacción de etil-(metil-dicloro)-silano con bromo según el procedimiento descrito por K.W. Michael (J. org. Chem. 34, 2832 - 1969-) para la preparación de beta-bromotil-tricloro-silano o mediante adición de HBr a vinil-metil-dicloro-silano de manera análoga a una modalidad de reacción indicada por A.I. Bourne (J. Chem. Soc., Sect. C, 1970, 1740). En calidad de catalizador para estas reacciones de adición pueden servir la luz ultravioleta, los peróxidos y los iniciadores radicálicos.
5. Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar el procedimiento de este invento. En las tablas que los acompañan están compendiados los beta-halogen-otil-metil-silanos de la fórmula I preparados de acuerdo con los ejemplos y asimismo otros beta-halogenetil-metil-silanos de la fórmula preparados por la vía que se describe en dichos ejemplos.
- 15.

Las temperaturas están expresadas en grados centígrados, y la presión, en grados Torricelli.

Ejemplo 1

20. Se disuelven 43 g de 2-cloroetil-(metil-dicloro)-silano en 56 g de anhídrido acético y se deja reposar la solución, cerrada, durante 21 horas a la temperatura del ambiente. Se concentra en vacío el producto de la reacción y se obtienen así 36,5 g de 2-cloroetil-(metil-diacetiloxi)-silano, de punto de ebullición 71°-73°/0,8 Torr,  $n_D^{20} = 1,4369$ .
- 25.

	<u>Calc.:</u>	<u>Hall.:</u>
C	37,5	37,2
H	5,8	5,7

Ejemplo 2

30. Se disuelven 19,3 g de 2-cloroetil-(metil-diaceti-

40579



- loxi)-silano en 40 cc de benceno absoluto, y a 50°, se añaden 10,8 g de alcohol bencílico en 20 cc de benceno absoluto, en el curso de 60 minutos. Se agita por 4 1/2 horas a 50°-55° y luego se concentra la mezcla reaccional en vacío. Se obtienen 11,0 g de 2-cloroetil-(metil-acetiloxi)-benciloxi)-silano, de punto de ebullición 105°-110°/0,03 Torr,  $n_D^{20} = 1,4963$ .

	<u>Calc.:</u>	<u>Hall.:</u>
C	52,8	52,8
H	6,3	6,4

10. Ejemplo 3

- Se disuelven 35,5 g de 2-cloroetil-(metil-dicloro)-silano en 350 cc de éter dietílico absoluto. A temperatura de -5° a -10° y en el curso de 5 minutos se añaden 43,2 g de alcohol bencílico y a continuación, en el curso de 30 minutos, 31,6 g de piridina absoluta disueltos en 100 cc de éter absoluto. Se agita por una hora todavía, a 0°, y luego por 18 horas, en reflujo.

- Se filtra la mezcla reaccional, se lava el filtrado rápidamente con agua helada, se le seca y se le concentra en vacío. Se obtienen 52,9 g de 2-cloro-etil-(metil-dibenzoxi)-silano, de punto de ebullición 138°-141°/0,005 Torr,  $n_D^{20} = 1,5339$ .

	<u>Calc.:</u>	<u>Hall.:</u>
C	63,5	63,5
H	6,6	6,55
Cl	11,0	11,1
Si	9,1	9,1

Ejemplo 4

- Se disuelven 19,6 g de 3-hexin-1-ol en 200 cc de éter dietílico absoluto. Se enfría hasta temperatura de -10°

405798



- a -5°, se añaden 15,8 g de piridina absoluta y, a la misma temperatura, se instila en el curso de una hora una solución de 17,7 g de 2-cloroetil-(metil-dicloro)-silano en 50 cc de éter dietílico absoluto. Se agita la mezcla una hora a 0°,
5. 2 horas a la temperatura del ambiente y 18 horas en reflujo, se filtra, se lava el filtrado rápidamente con agua helada, se seca y se concentra en vacío. Se obtienen 22,5 g de 2-cloroetil-(metil-dihexinil-(3')-oxi)-silano, de punto de ebullición 190°-195°/0,005 Torr,  $n_D^{20} = 1,4695$

10.

Ejemplo 5

(Preparación de una materia de partida)

- Se enfrían 42,3 g de vinilmetildiclorosilano hasta temperatura de -5° a 0° y, a esta temperatura, se introduce durante 30 a 45 minutos y bajo irradiación ultravioleta ácido bromhídrico. Terminada la absorción de HBr, se deja la solución en reposo durante la noche, bajo atmósfera de nitrógeno y a la temperatura del ambiente. Se obtienen 61,6 g del nuevo compuesto 2-bromoetil-(metil-dicloro)-silano, de punto de ebullición 94°-96°/57 Torr.
- 15.

20.

	<u>Calc.:</u>	<u>Hall.:</u>
C	16,2	16,2
H	3,2	3,2
Cl	31,9	31,0
Si	12,6	13,0

25.

Ejemplo 6

(Preparación de una materia de partida)

- Se enfría hasta temperatura de -5° a 0° una mezcla de 142,3 g de vinilmetildiclorosilano y 1 g de AlCl<sub>3</sub> anhidro y, a dicha temperatura y bajo irradiación ultravioleta, se introduce ácido clorhídrico durante 90 minutos. Ter-
- 30.

405798

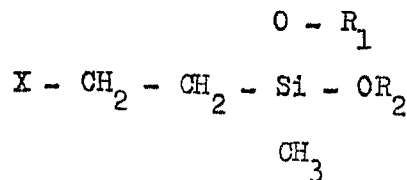


minada la absorción de HCl, se destila el producto a 0,1 Torr y con una temperatura del baño de 15° a lo sumo, en unamatriz refrigerado con hielo seco. Se obtienen 177,5 g del conocido 2-cloroetil-(metil-dicloro)-silano, de punto de ebullición 82° - 84°/68 Torr.

5.

	Calc.:	Hall.:
	C 20,3	20,8
	H 3,9	3,9
	Cl 60,0	59,0
10.	Si 15,8	16,4

Compuesto de la fórmula I



15.

Tabla I

Nº	R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub>	X	Datos físicos p.f.; p.e./Torr, n <sub>D</sub>
20.	1 metilo	Cl	P. e: 77°/25
	2 metilo	Br	P. e. 90-91°/25
	3 etilo	Cl	P. e. 84-86°/16
	4 etilo	Br	P. e. 94-96°/20
	5 isopropilo	Cl	P. e. 88-90°/14
	6 propilo	Cl	
25.	7 butilo	Cl	P. e. 92-95°/0,3
	8 2-metilpropilo	Cl	
	9 1-metilpropilo	Cl	P. e. 72°/0,3
	10 pentilo	Cl	P. e. 135°/0,5
	11 2-metilbutilo	Cl	
30.	12 3-metilbutilo	Cl	
	13 hexilo	Cl	P. e. 135-140°/0,05

405798



Tabla I (Continuación)

Nº	R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub>	X	Datos físicos p.f.; p.e./Torr, n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
5.	14	hexilo	Br n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,4484
	15	heptilo	Cl P.e. 155-160 <sup>o</sup> /0,05
	16	2-etilhexilo	Cl n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,4441
	17	1-metilheptilo	Cl n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,4408
	18	octilo	Cl P.e. 134 <sup>o</sup> /0,001
10.	19	octilo	Br P.e. 146 <sup>o</sup> /0,001
	20	nonilo	Cl n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,4446
	21	1-metil-4-etilhexilo	Cl
	22	decilo	Cl n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,4446
	23	undecilo	Cl
15.	24	dodecilo	Cl n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,4517
	25	dodecilo	Br n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,4592
	26	tetradecilo	Cl
	27	hexadecilo	Cl P.f. 26-31 <sup>o</sup>
	28	octadecilo	Cl P.f. 26-30 <sup>o</sup>
20.	29	octadecilo	Br P.f. 30 <sup>o</sup>
	30	2-cloroetilo	Cl P.e. 121-125 <sup>o</sup> /0,001
	31	6-clorohexilo	Cl P.e. 150-156 <sup>o</sup> /0,001
	32	2-metoxietilo	Cl P.e. 100-105 <sup>o</sup> /0,001
	33	2-etoxietilo	Cl P.e. 104-106/0,001
25.	34	2-butiloxietilo	Cl P.e. n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,4411
	35	2-aliloxietilo	Cl P.e. 125-130 <sup>o</sup> /0,001
	36	2-(1-metiletenoiloxi)-etilo	Cl n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,4578
	37	2-propiloxietilo	Cl
	38	2-isopropiloxietilo	Cl
30.	39	2-nexiloxietilo	Cl
	40	2-(2-butiloxietoxi)-etilo	Cl

405798



Tabla I (Continuación)

Nº	R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub>	X	Datos físicos p.f.; p.e./Torr, n <sub>D</sub>
5. 41	2-(2-(1-undecil carboxi)-eto- xi)-etilo	Cl	
42	2-(2-(1-heptadecil carboxi)- etoxi)-etilo	Cl	
43	2-(2-etoxietoxi)-etilo	Cl	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,4442
44	2-fenoxietilo	Cl	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5311
45	2-etiltioetilo	Cl	P. e. 160-165°/0,001
10. 46	2-octiltioetilo	Cl	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,4822
47	1-feniletilo	Cl	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5179
48	3-fenilpropilo	Cl	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5211
49	2-propenilo	Cl	P. e. 50-54°/0,15
50	2-butenilo	Cl	P. e. 100-107°/0,55
15. 51	2-butenilo	Br	P. e. 94-96°/0,005
52	3,7-dimetil-6-octenilo	Cl	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,4647
53	3,7-dimetil-2,6-octadienilo	Cl	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,4797
54	10-undecenilo	Cl	
55	9-octadecenilo	Cl	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,4644
20. 56	2-propinilo	Cl	P. e. 64-70°/0,1
57	2-propinilo	Br	P. e. 98-100°/0,005
58	2-butinilo	Cl	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,4762
59	3-hexinilo	Cl	P. e. 190-195°/0,005
60	1-etinilbutilo	Cl	
25. 61	3-cloro-2-butenilo	Cl	P. e. 105-110°/0,001
62	3-fenil-2-propenilo	Cl	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5632
63	3-fenil-2-propenilo	Br	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5741
64	2-cianoetilo	Cl	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,4598
65	etoxi carbonilmetilo	Cl	
30. 66	butoxi carbonilmetilo	Cl	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,4478
67	1-etoxi carbonil(1-metil)- metilo	Cl	

405798



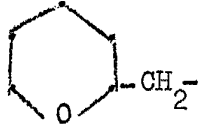
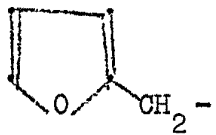
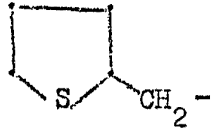
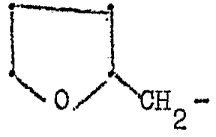
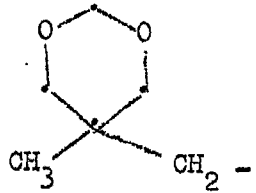
Tabla I (Continuación)

Nº	R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub>	X	Datos físicos p.f.; p.e./Torr, n <sub>D</sub>
	68	ciclohexilo	Cl P. e. 120-125 <sup>o</sup> /0,001
5.	69	ciclohexilmetilo	Cl P. e. 118-123 <sup>o</sup> /0,001
	70	ciclohexilmetilo	Br n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,4845
	71	3-ciclohexilpropilo	Cl n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,4634
	72	3,4-dimetilciclohexilo	Cl n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,4707
	73	3,5-dimetilciclohexilo	Cl n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,4647
10.	74	4-terci butil ciclohexilo	Br
	75	(-)-borneilo	Cl P. f. 55-58 <sup>o</sup>
	76	6,6-dimetilbicyclo-3.1.1- -hept-2-en-2-etilo	Cl
	77	bencilo	Cl P. e. 138-141 <sup>o</sup> /0,005
15.	78	bencilo	Br P. e. 150-154 <sup>o</sup> /0,01
	79	4-clorobencilo	Cl n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5434
	80	4-clorobencilo	Br n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5554
	81	4-metoxibencilo	Cl n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5375
	82	2,4-diclorobencilo	Cl n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5604
20.	83	4-metilbencilo	Cl n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5291
	84	fenilo	Cl n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5393
	85	4-clorofenilo	Cl n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5503
	86	3-clorofenilo	Cl n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5506
	87	3,4-diclorofenilo	Cl P. f. 43-47 <sup>o</sup>
25.	88	3,5-diclorofenilo	Cl P. f. 54-56 <sup>o</sup>
	89	4-bromofenilo	Cl n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5760
	90	4-metoxifenilo	Cl n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5436
	91	3-metoxifenilo	Br n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5528
	92	3-metoxifenilo	Cl n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5425
30.	93	4-butiloxifenilo	Cl n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5212
	94	3-terci butilfenilo	Cl n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5230
	95	3-metilfenilo	Cl n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5300

405798<sup>12</sup>



Tabla I (Continuación)

Nº	R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub>	X	Datos físicos p.f.; p.e./Torr n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
	3-metilfenilo	Br	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5461
5.	3,4-dimetilfenilo	Cl	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5346
	3-formilfenilo	Cl	P.f. 91-93°
	4-cianofenilo	Cl	P.f. 90-93°
	4-etoxycarbonilfenilo	Cl	P.f. 94-96°
	3-etoxycarbonilfenilo	Cl	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5275
10.	3-trifluorometilfenilo	Cl	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,4676
		Cl	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,4710
15.			
		Cl	
20.			
		Cl	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5490
25.			
		Cl	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,4670
30.			
		Cl	

405798



Tabla I (Continuación)

Nº	$R_1 = R_2$	X	Datos físicos p.f.; p.e./Torr $n_D^{20}$
5. 10. 108		Cl	$n_D^{20} = 1,4510$

Tabla II

Nº	$R_1 = R_2 = -CO-R_3$ $R_3$ es:	X	Datos físicos
15.			
109	metilo	Cl	P.e. 71-73º/0,8
110	metilo	Br	P.e. 80-81º/0,3
111	etilo	Cl	P.e. 81-82º/0,2
112	etilo	Br	P.e. 93-96º/0,01
20.	113 isopropilo	Cl	P.e. 75º/0,08
114	pentilo	Cl	$n_D^{20} = 1,4302$
115	1-metilpentilo	Br	
116	1-etilpentilo	Cl	
117	heptilo	Cl	$n_D^{20} = 1,4340$
25.	118 octilo	Cl	
119	undecilo	Cl	P.f. 37º
120	undecilo	Br	P.f. 37-39º
121	tridecilo	Br	
122	pentadecilo	Cl	
123	heptadecilo	Cl	P.f. 64º
30.	124 2-propenilo	Cl	$n_D^{20} = 1,4540$
125	1-propenilo	Cl	P.f. 46-48º
126	2-propenilo	Br	$n_D^{20} = 1,4401$

405798



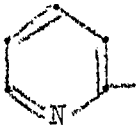


Tabla II (Continuación)

Nº	$R_1 = R_2 = -CO-R_3$ $R_3$ es:	X	Datos físicos	
5.	127	1,3-pentadienilo	Cl	P.F. 125-127º
	128	9-decenilo	Cl	$n_D^{20} = 1,4640$
	129	8,11-heptadecadienilo	Cl	$n_D^{20} = 1,4700$
	130	clorometilo	Cl	P.f. 43-45º
	131	yodometilo	Cl	P.f. 35-38º
10.	132	2-cloroetilo	Cl	$n_D^{20} = 1,4550$
	133	1-bromopentilo	Cl	$n_D^{20} = 1,4690$
	134	10-bromodecilo	Cl	P.f. 42-45º
	135	10-bromodecilo	Br	P.f. 37-39º
	136	<u>cis</u> -2-cloroetenilo	Cl	
15.	137	<u>cis</u> -2-cloroetenilo	Br	
	138	bencilo	Cl	P.f. 39-41º
	139	bencilo	Br	P.f. 68-70º
	140	4-clorobencilo	Cl	P.f. 96-102º
	141	3-metilbencilo	Cl	P.f. 45-51º
20.	142	2-feniletilo	Cl	P.f. 67-68º
	143	3-(4'-metoxifenil)-etilo	Cl	P.f. 97-100º
	144	4-etoxicarbonilbutilo	Cl	$n_D^{20} = 1,$
	145	3-oxobutilo	Cl	
	146	3-oxobutilo	Br	
25.	147	5-fenil-5-oxopentilo	Cl	P.f. 75-77º
	148	2-etoxietilo	Cl	$n_D^{20} = 1,4440$
	149	3-fenoxipropilo	Cl	
	150	2,4-diclorofenóximetilo	Cl	P.f. 125-127º
	151	2,4-diclorofenoximetilo	Br	P.f. 129-131º
30.	152	2-(4'-clorofenil)-1-etenilo	Cl	
	153	2-fenil-1-etenilo	Cl	P.f. 123-124º

405798



Tabla II (Continuación)

Nº	$R_1 = R_2 = -CO-R_3$ $R_3$ es:	X	Datos físicos
5.	154 2-fenil-1-etenilo	Br	P.f. 119-122 <sup>a</sup>
	155 2-(3',4'-diclorofenil)- -1-etenilo	Cl	
	156 2-(4'-metoxifenil)-1-etenilo	Cl	P.f. 168-169 <sup>a</sup>
	157 ciclohexilmetilo	Cl	$n_D^{20} = 1,4530$
10.	158 ciclohexilmetilo	Br	$n_D^{20} = 1,4888$
	159 ciclohexilo	Cl	$n_D^{20} = 1,4620$
	160 ciclopropilo	Cl	$n_D^{20} = 1,4502$
	161 3-ciclohexenilo	Cl	$n_D^{20} = 1,4385$
	162 3-ciclohexenilo	Br	$n_D^{20} = 1,4748$
15.	163 2-ciclopentenil-1-metilo	Cl	$n_D^{20} = 1,4652$
	164 2-ciclopentenil-1-metilo	Br	$n_D^{20} = 1,5084$
	165 fenilo	Cl	
	166 4-clorofenilo	Br	
	167 4-metoxifenilo	Cl	
20.	168 4-metilfenilo	Br	
	169 	Cl	
25.	170 	Br	
30.	171 	Br	

405798



TABLA III

Nº	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub> = -CO-R <sub>3</sub> R <sub>3</sub> es	X	Datos físicos
5. 172	bencilo	metilo	Cl	P. e. 105-110º/ 0,03
173	bencilo	metilo	Br	P. e. 140-147º/ 0,01
174	etilo	metilo	Cl	P. e. 42º/0,5
175	pentilo	metilo	Br	P. e. 87º/0,001
10. 176	octilo	metilo	Cl	P. e. 105-110º/ 0,005
177	2-butinilo	metilo	Cl	P. e. 76-80º/0,02
178	2-butenilo	metilo	Cl	P. e. 78-80º/0,02
179	4-clorobencilo	etilo	Cl	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,4974
180	4-clorobencilo	etilo	Br	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5155
15. 181	3,7-dimetil-6-octenilo	etilo	Cl	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,4532
182	4-metoxibencilo	etilo	Cl	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,4762

Tabla IV

Nº	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X	Anión	Datos físicos
20. 183	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	hexilo	Cl	Cl <sup>-</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,4690
25. 184	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	bencilo	Cl	Cl <sup>-</sup>	P. f. 33-40º
30.					



405798

Tabla IV (Continuación)

Nº	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X	Anión	Datos físicos
5. 185	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{CH}_3-\text{N}^{\oplus}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	etilo	Cl	Cl <sup>-</sup>	P.f. 38-42
10. 185a	$\begin{array}{c} \oplus \\   \\ (\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \end{array}$	etilo	Cl	Cl <sup>-</sup>	
15.					

Tabla V

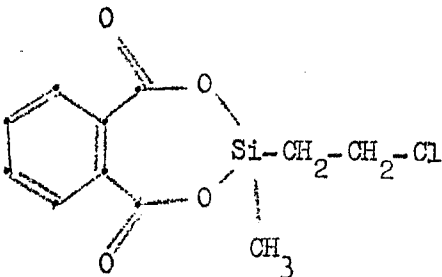
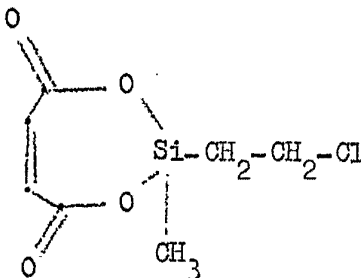
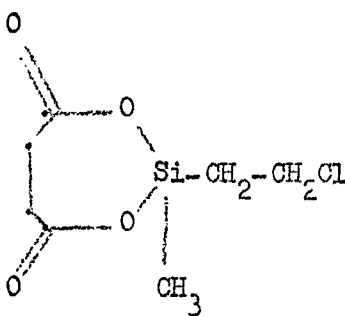
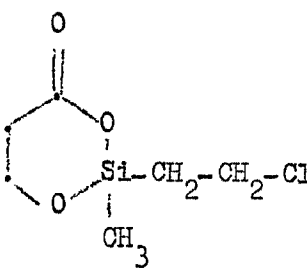
Compuestos en los que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, junto con los átomos vecinos, formar un heterociclo que contiene Si:

Nº	Compuesto	Datos físicos
25. 186		P.e. 155-160 <sup>a</sup> /0,1
30. 187		P.f. 108 <sup>a</sup>



405798

Tabla V (Continuación)

Nº	Compuesto	Datos físicos
5.	<p>188</p> 	$n_D^{20} = 1,4711$
10.	<p>189</p> 	
15.	<p>190</p> 	
20.	<p>191</p> 	
25.		
30.		

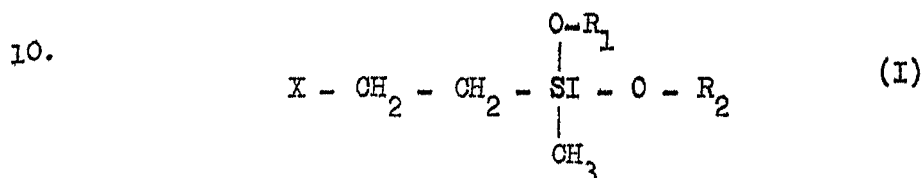


405798

REIVINDICACIONES

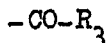
5. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 11943/71 del 13 de Agosto de 1971.

1.- Procedimiento para la preparación de beta-halogenetil-metil-silanos, utilizables como materia activa en agentes para regular el crecimiento de las plantas, de la fórmula I



en la que

- X significa cloro o bromo;
15.  $R_1$  y  $R_2$ , independientemente uno de otro, significan radicales alquílicos, radicales alquílicos substituidos por halógeno, alcoxilo, alquinoxilo, fenoxilo, cicloalquilo, alquiltio, alcoxicarbonilo, por radicales heterocíclicos y/o por di- y tri-alquilamonio; radicales alquénílicos, halogenalquílicos, alquínílicos, cicloalquílicos; radicales fenólicos, eventualmente mono- o poli-substituidos por ciano, nitro, alquilo, halogenalquilo, alcoxilo, alquiltio, alcanofilo y/o alcoxicarbonilo, radicales bencílicos, eventualmente mono- o poli-substituidos por alquilo, alcoxilo y/o halógeno; o por el grupo



- 20.
- 25.
30. (donde  $R_3$  representa un radical alquílico,

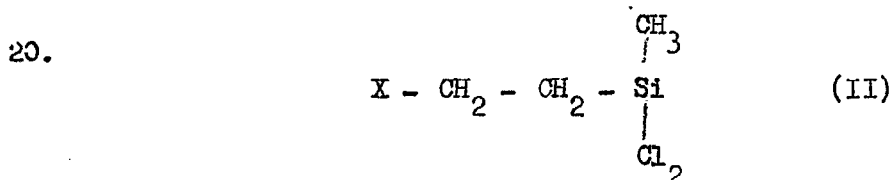
me



5. alquénfilico o alquinílico, un radical halo-  
 genalquénfilico o halogenalquénfilico, un radi-  
 cal alquílico o alquénfilico substituído por  
 cicloalquilo o fenilo y en el que fenilo  
 puede estar substituído por alquilo, alcoxilo  
 y/o halógeno; un radical alcoxialquílico, un  
 radical alcoxicarbonilalquílico, un radical  
 benzoilalquílico o un radical (eventualmente  
 substituído por halógeno, alquilo inferior  
 10, o alcoxilo inferior) fenílico; y por último  
 un radical heterocíclico pentagonal o hexa-  
 gonal;

y además

15,  $R_1$  y  $R_2$ , también en el significado de  $-COR_3$ , junto  
 con los átomos vecinos pueden formar un sis-  
 tema de anillo heterocíclico, saturado o in-  
 saturado, que contiene Si,  
 caracterizado por hacerse reaccionar un beta-halogenetil-  
 (metil-dicloro)-silano de la fórmula II

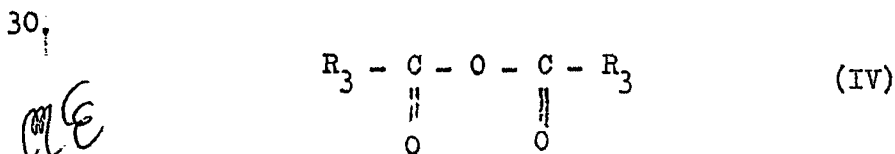


en la que

25. X significa cloro o bromo,  
 con 2 equivalentes de un ácido de la fórmula III

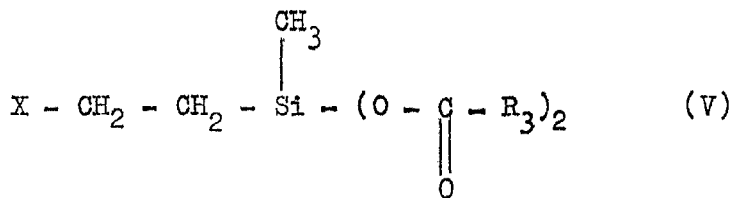


o un anhídrido carboxílico de la fórmula IV



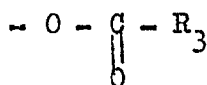


para formar un compuesto de la fórmula V



5.

y, eventualmente, cambiarse por etapas uno de los radicales



10.

o ambos por radicales de alcoholes de las fórmulas VI o VII



en las que

$R_1$  y  $R_2$  tienen el significado que se ha definido en la fórmula I, pero con la salvedad de que no significan ambos el radical metílico en el caso de que X sea cloro.

15.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque cuando en los beta-halogenetil-metil-silanos de la fórmula definida en la reivindicación 1,  $R_1$  y  $R_2$  son desemejantes de  $-CO-R_3$ , se hace reaccionar un beta-halogenetil-metil-dicloro-silano de la fórmula II con uno o dos equivalentes cada vez de uno de los alcoholes de las fórmulas VI o VII definidas en la reivindicación 1.

20.

3.- Procedimiento para la preparación de beta-halogenetil-metilsilanos.

25.

Según se describe y reivindica en la presente memoria de criptiva compuesta de 38 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 12 de Agosto de 1972.

P.a.

JAMES IZERN

R. P.

Firmado: JOSÉ L. MORÁ

ME