

23



PATENTE DE INVENCION

Ref: FMC No. 4239.

42 1908

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para preparar haluros de 2-hidroxici-
clohexilamonio cuaternario.

Int. Cl.: C07C // A01N

Solicitante:

FMC CORPORATION, entidad norteamericana, residente
en 633 Third Avenue, New York, New York 10017. EE.
UU. de A.

=====

Esta invención se relaciona con un procedi-
miento para la obtención de reguladores de las plan-
tas, útiles en particular para controlar y regular
el crecimiento de las plantas estimulando o retardan-
do dicho crecimiento. En la publicación "Interpreta

5

421908

- 2 -



ción N^o 3 de las Normas para la Aplicación de la Ley Federal sobre Insecticidas, Fungicidas y Rodenticidas", del Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (Revisión 1, Noviembre de 1964) en la Sección 362 - 101 (a) (11).

5 Se sabe que los compuestos amónicos cuaternarios muestran actividad biológica y se ha informado de actividad reguladora de las plantas de los derivados de amonio cuaternario del limoneno, y derivados del trimetilamonio, conteniendo una mitad terpenoide. Previamente no se ha sugerido ni informado
10 de respuestas excepcionales de las plantas, tales como el elevado orden de actividad reguladora de las plantas, debido a los compuestos de 2-hidrox ciclohexilamonio que aquí se describen.

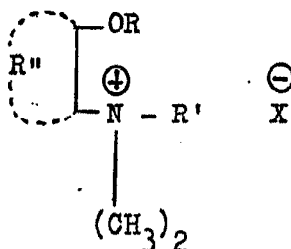
15 Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar un regulador del desarrollo de las plantas, consistente en una sal de alquil(2-hidrox cicloalquil) dimetilamonio en la que el grupo alquilo es C₆ a C₁₆, o bien un 2-éster correspondiente, teniendo dicho compuesto un grupo 2-alcancato, en lugar del grupo 2-hidroxi. Estos compuestos son muy eficaces como reguladores de las plantas, provocando importantes
20 retrasos del desarrollo, estimulación del desarrollo, abscisión de las hojas y los ápices en crecimiento, así como diversas anomalías del desarrollo en diversas clases de plantas, sin provocar la muerte de las mismas.

25 La invención se relaciona igualmente con la producción de ciertas sales de amonio cuaternario que son compuestos nuevos eficaces en la regulación del desarrollo de las plantas. La invención se refiere igualmente a la potenciación de la actividad de las composiciones, particularmente en términos de
30 efectos estimuladores, gracias a ciertos aditivos específicos



activadores de la dispersión.

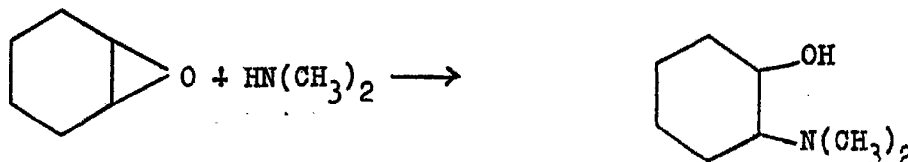
Los compuestos activos obtenidos por esta invención son miembros de la clase que tiene la fórmula general:



5
10
15
en la que R es H, alcancilo inferior, benzoilo, alcancilo inferior sustituido, benzoilo sustituido; R' es un radical alifático, saturado o insaturado, de cadena recta o ramificada de 6 a 16 átomos de carbono; R'' es un diradical alifático, saturado o insaturado de 3 a 6 átomos de carbono, formando un anillo de 5 a 8 carbonos con los átomos 1,2-carbono; y \ominus es cualquier anión agrícolamente aceptable que no sea fitotóxico cuya naturaleza no tiene importancia, como por ejemplo, haluro, sulfato, fosfato, sulfonato y alcancato de 1 a 8 átomos de carbono.

20
Los compuestos preferidos son aquellos en donde R es H, R' es un radical hidrocarburo de cadena recta de 10 a 14 átomos de carbono, y R'' es un radical tetrametileno, que con los átomos de carbono 1 y 2 forma un anillo ciclohexano.

25
El procedimiento de la invención para preparar los compuestos preferidos, comprende la secuencia de reacciones:

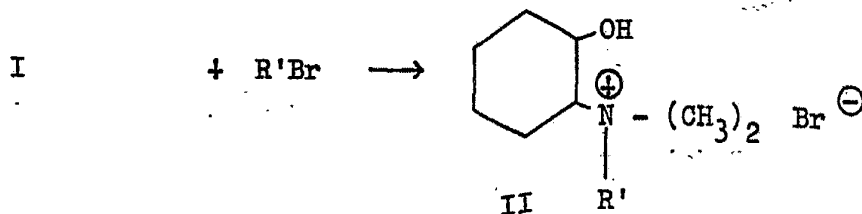


I

30

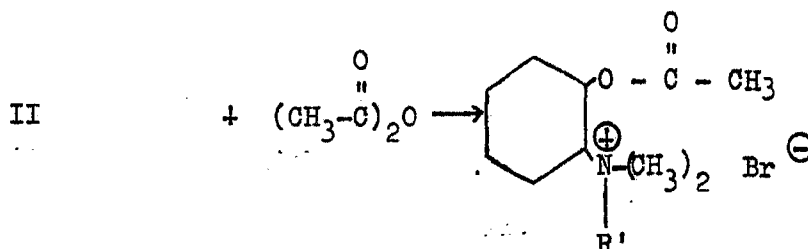
421908

- 4 -



5

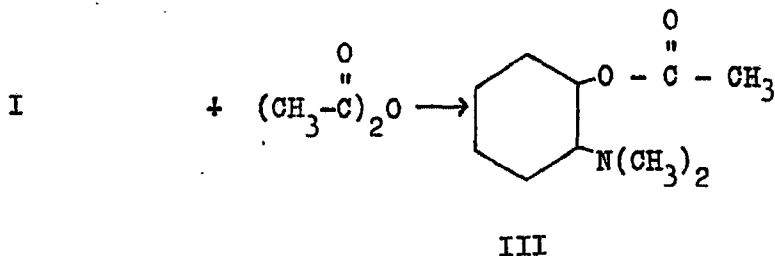
Los acetatos pueden prepararse por acilación de las sales cuaternarias:



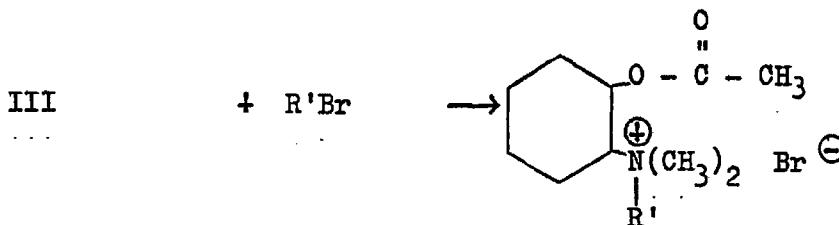
10

15

o por acilación de la amina, seguido por cuaternización:



20



25

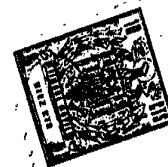
La síntesis de algunos compuestos representativos se da en los ejemplos que siguen. En los ejemplos, todas las temperaturas son en grados centígrados y todas las partes son en peso, a menos que se indique de otro modo.

30

421908

- 5 -

EJEMPLO I

Bromuro de (2-hidroxiciclohexil)(dimetil) octilamonioa. 2-Dimetilamonio-1-ciclohexanol

5 Se calentó una mezcla de 50,0 g de óxido de ciclohexe-
no y 100 ml de dimetilamina acuosa al 25 % con agitación a
145°, en un pequeño autoclave durante 8 horas. Mientras se
concentraba la mezcla hasta secarla a 50° en un evaporador
de película, se añadía periódicamente etanol absoluto para
ayudar a la eliminación del agua. El residuo se destiló a
10 través de una columna de banda giratoria Nester-Faust para
dar 53,0 g de 2-dimetilamino-1-ciclohexanol, temperatura de
ebullición 64,1-64,2/2,4 mm. El análisis espectrográfico
electromagnético infrarrojo se mostró de acuerdo con la es-
tructura asignada.

b. Bromuro de (2-hidroxiciclohexil)(dimetil) octilamonio

15 Una solución formada por 5 g de 2-dimetilamino-1-ciclo-
hexanol, 10 g de 1-bromooctano y 5 ml de dimetilformamida se
calentó en un frasco de vidrio a presión a 95° durante 16 ho-
ras. Se añadió para-xileno (25 ml) y la solución se concen-
20 tró a 60°, utilizándose un vaporizador de película para reti-
rar la dimetilformamida como su azeotropo con xileno. Se aña-
dió una segunda porción de 25 ml de para-xileno y se destiló
el azeotropo hasta que el residuo carecía de material volátil.
Este residuo se disolvió en agua y la solución acuosa se ex-
25 trajo 5 veces con éter dietílico. La solución acuosa se con-
centró a continuación a presión reducida para dar bromuro de
(2-hidroxiciclohexil)(dimetil) octilamonio, una goma amorfa
transparente.

Análisis: Calculado para $C_{16}H_{34}BrNO$: N 4,16

Hallado: N 4,23

30

421908

- 6 -



Las sales cuaternarias de los ejemplos 2 y 11 se prepararon de la misma forma, utilizándose el bromuro de alquilo adecuado.

EJEMPLO II

5 Bromuro de decil(2-hidroxíciclohexil) dimetilamonio

Cristales higroscópicos.

Análisis: Calculado para $C_{18}H_{38}BrNO$: N 3,84

Hallado: N 3,78

EJEMPLO III

10 Bromuro de dodecil(2-hidroxíciclohexil) dimetilamonio

Goma pesada en color.

Análisis: Calculado para $C_{20}H_{42}BrNO$: N 3,56

Hallado: N 3,64

EJEMPLO IV

15 Bromuro (2-hidroxíciclohexil)(dimetil)tetradecilamonio

Cristales de acetona. Temperatura de fusión $89-92^{\circ}$.

Análisis: Calculado para $C_{22}H_{46}BrNO$: N 3,33

Hallado: N 3,38

EJEMPLO V

20 Bromuro de Hexadecil(2-hidroxíciclohexil) dimetilamonio

Cristales de acetona. Temperatura de fusión $97-100^{\circ}$.

Análisis: Calculado para $C_{24}H_{50}BrNO$: N 3,12

Hallado: N 3,20

EJEMPLO VI

25 Bromuro de (2-hidroxíciclohexil)(dimetil) nonilamonio

Goma amorfa.

EJEMPLO VII

Bromuro de (2-hidroxíciclohexil)(dimetil)undecilamonio

Goma color ámbar claro.

EJEMPLO VIII

Bromuro de (2-hidroxíciclohexil)(dimetil)tridecilaonio

Sólido delicuescente.

EJEMPLO IX

5 Bromuro de (2-hidroxíciclohexil)(dimetil)pentadecilaonio

EJEMPLO X

Bromuro de 3-Hexil(2-hidroxíciclohexil)(dimetilaonio)

Goma amorfa.

EJEMPLO XI

10 Bromuro de Heptil(2-hidroxíciclohexil) dimetilaonio

Goma amorfa.

EJEMPLO XII

Bromuro de (2-acetoxiciclohexil)(dimetil)dodecilaonio

15 A la temperatura ambiente, y durante unas 16 horas, se dejó estar una mezcla de 1,0 g de bromuro de dodecil(2-hidroxíciclohexil)-dimetilaonio, preparado en el Ejemplo III, 5 ml de anhídrido acético y 5 ml de piridina seca. Se añadieron 25 ml de agua y la mezcla se dejó estar durante 1 hora. La solución se concentró a presión reducida a 50° utilizando un evaporador giratorio de película. Se añadieron sucesivamente 20 porciones de 20 ml de agua para ayudar a la eliminación de la piridina, seguido por etanol absoluto para el secado final. El residuo fué de 1,11 g de bromuro de (2-acetoxiciclohexil)(dimetil) dodecilaonio. El espectro electromagnético infrarrojo se mostró de acuerdo con la estructura asignada y mostró claramente que había ocurrido la esterificación del grupo hidroxil.

EJEMPLO XIII

Retraso en el desarrollo de las radículas de pepino

30 Diez semillas de pepino (Cucumis sativus L. var. Marke

421908

- 8 -



ter) fueron colocadas en un trozo de papel de filtro introducido en un disco Petri de 9 cm en el que se habían colocado previamente 4 ml de una solución acuosa del compuesto a concentraciones variables de 2×10^{-5} a 5×10^{-4} molar. El papel de filtro se mantuvo justamente lo suficientemente húmedo como para evitar que se secaran los tallos de las semillas. Los discos Petri se almacenaron en la oscuridad a 22-24°. A los tres días, se registró la longitud de las radículas, y se compararon con una serie de semillas que no habían sido tratadas. Los resultados resumidos en la Tabla I muestran que el desarrollo quedó retardado en un 80 % o más con 10 de los 11 compuestos al aplicarse a un nivel molar de 5×10^{-4} y por 6 de los 11 compuestos cuando se aplicó a un nivel molar de 2×10^{-4} .

TABLA I

Retraso en el desarrollo de las radículas de pepino

Compuesto	Concentración molar	Desarrollo total, mm (suma de 3 pruebas)	% de diferencia en el desarrollo total
Ejemplo 1	5×10^{-4}	68	- 87,3
	2×10^{-4}	315	- 41,2
	1×10^{-4}	417	- 22,2
	5×10^{-5}	533	- 0,5
	2×10^{-5}	505	- 0,7
	Sin tratar	555	-
Ejemplo 2	5×10^{-4}	60	- 88,8
	2×10^{-4}	89	- 83,4
	1×10^{-4}	138	- 74,3
	5×10^{-5}	282	- 47,4
	2×10^{-5}	401	- 25,2
	Sin tratar	516	-

421908



TABLA I (Continuación)

Compuesto	Concentración molar	Desarrollo total, mm (suma de 3 pruebas)	% de diferencia en el desarrollo total	
5	Ejemplo 3 ^{re}	5 x 10 ⁻⁴	58	- 90,8
		2 x 10 ⁻⁴	69	- 89,0
		1 x 10 ⁻⁴	173	- 72,5
		5 x 10 ⁻⁵	313	- 50,2
		2 x 10 ⁻⁵	596	- 5,2
		Sin tratar	629	-
10	Ejemplo 4 ^{re}	5 x 10 ⁻⁴	60	- 89,4
		2 x 10 ⁻⁴	115	- 79,6
		1 x 10 ⁻⁴	257	- 54,4
		5 x 10 ⁻⁵	511	- 9,4
		2 x 10 ⁻⁵	633	+ 12,2
		Sin tratar	564	-
15	Ejemplo 5 ^{re}	5 x 10 ⁻⁴	172	- 80,0
		2 x 10 ⁻⁴	420	- 51,1
		1 x 10 ⁻⁴	591	- 31,2
		5 x 10 ⁻⁵	755	- 12,1
		2 x 10 ⁻⁵	818	- 4,8
		Sin tratar	859	-
20	Ejemplo 6 ^{re}	5 x 10 ⁻⁴	54	- 96,4
		2 x 10 ⁻⁴	164	- 89,7
		1 x 10 ⁻⁴	356	- 76,2
		5 x 10 ⁻⁵	533	- 64,2
		2 x 10 ⁻⁵	984	- 34,1
		Sin tratar	1498	-
25				



TABLA I (Continuación)

Compuesto	Concentración molar	Desarrollo total, mm (suma de 3 pruebas)	% de diferencia en el desarrollo total
Ejemplo 12 ^{3F}	5×10^{-4}	56	- 92,8
	2×10^{-4}	60	- 92,3
	1×10^{-4}	169	- 78,3
	5×10^{-5}	419	- 46,3
	2×10^{-5}	668	- 14,4
	Sin tratar	780	-

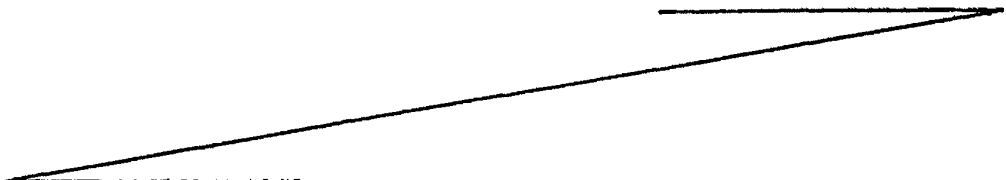
10 * Leído después de cuatro días.

EJEMPLO XIV

Retraso en el desarrollo de las semillas de alfalfa

15 Cien semillas de alfalfa (Medicago sativa L. var. Hai-ry Peruvian) fueron colocadas en un disco de Petri sobre papel de filtro humedecido con 2 ml de una solución acuosa de los compuestos de prueba, a concentraciones variables de 2×10^{-4} a 5×10^{-3} molar. Después de 48 horas a la luz, los tallos recién nacidos fueron comprimidos suavemente entre papeles de filtro secos y a continuación se pesaron. El retraso se calculó como porcentaje de reducción de peso en comparación con el peso de los tallos no tratados y los resultados se resumen en la Tabla II. A un nivel molar de tratamiento de 5×10^{-3} , los compuestos retrasaron el desarrollo de las semillas de un 32,6 a un 45,9 %.

25

TABLA IIRetraso en el desarrollo de la semilla de alfalfa

421908

- 12 -



	Compuesto	Concentración molar	Peso fresco, g (media de 3 pruebas)	% de diferencia en peso
5	Ejemplo 1	5×10^{-3}	0,6694	- 37,1
		2×10^{-3}	0,7220	- 32,2
		1×10^{-3}	0,7988	- 25,0
		5×10^{-4}	0,8980	- 15,7
		2×10^{-4}	0,9930	- 6,7
		Sin tratar	1,0648	-
10	Ejemplo 2	5×10^{-3}	0,6491	- 37,6
		2×10^{-3}	0,7025	- 32,5
		1×10^{-3}	0,7855	- 24,5
		5×10^{-4}	0,8808	- 15,4
		2×10^{-4}	1,0177	- 2,2
		Sin tratar	1,0410	-
15	Ejemplo 3	5×10^{-3}	0,6494	- 45,9
		2×10^{-3}	0,7481	- 37,7
		1×10^{-3}	0,8579	- 28,6
		5×10^{-4}	1,0048	- 16,3
		2×10^{-4}	1,1050	- 8,0
		sin tratar	1,2010	-
20	Ejemplo 4	5×10^{-3}	0,6848	- 34,1
		2×10^{-3}	0,8798	- 15,3
		1×10^{-3}	0,9501	- 8,5
		5×10^{-4}	1,0479	+ 0,9
		2×10^{-4}	1,0748	+ 3,5
		Sin tratar	1,0385	-
25				

421908

- 14 -



TABLA II (Continuación)

Compuesto	Concentración molar	Peso fresco, g (media de 3 pruebas)	% de diferencia en peso
Ejemplo 10	5×10^{-3}	0,6626	- 38,0
	2×10^{-3}	0,7316	- 32,7
	1×10^{-3}	0,8148	- 25,0
	5×10^{-4}	0,9933	- 8,6
	2×10^{-4}	1,0469	- 3,7
	Sin tratar	1,0868	-
Ejemplo 11	5×10^{-3}	0,7232	- 32,6
	2×10^{-3}	0,7546	- 29,7
	1×10^{-3}	0,8426	- 21,5
	5×10^{-4}	0,9813	- 8,6
	2×10^{-4}	1,0190	- 5,1
	Sin tratar	1,0737	-

EJEMPLO XV

Retraso en el desarrollo de la semilla de uva por el método de la semilla empapada.

Para cada tratamiento, se retiró ambas capas exterior e interior de la semilla de 10 semillas maduras de uva. Las semillas peladas se empaparon durante 16 horas en una solución acuosa que contenía el compuesto de prueba a una concentración especificada. A continuación se plantaron las semillas en botes metálicos del número 10, forrados con bolsas de plástico y conteniendo una mezcla al 1:1 de arena y mica esponjada. Los botes se cubrieron con placas de vidrio de manera que retuvieran toda su humedad mientras salían las plantas. Treinta días después de plantar las semillas, se recogieron las plantas y se determinaron los pesos frescos de las raíces laterales, la raíz pivotante y el tallo de la



planta. En la Tabla III se resumen estos valores. El peso de la raíz y el tallo de las plantas se redujo sustancialmente con el tratamiento de una solución molar de 1×10^{-3} de bromuro de decil(2-hidroxíciclohexil)dimetilamonio.

TABLA III

Retraso en el desarrollo de la semilla de uva por el método de la semilla empapada, utilizando el compuesto del Ejemplo II.

Concentración molar	<u>Laterales</u>		<u>Raíz Pivotante</u>		<u>Tallos</u>	
	Peso	% reducción	Peso	% reducción	Peso	% reducción
1×10^{-3}	0,108	80,8	0,898	43,6	1,773	44,7
5×10^{-4}	0,399	29,0	1,293	18,7	1,498	53,3
2×10^{-4}	0,456	18,9	1,421	10,7	3,031	5,5
1×10^{-4}	0,429	23,7	1,478	7,1	2,907	9,4
Sin tratar	0,562	-	1,591	-	3,209	-

EJEMPLO XVI

Retraso en el desarrollo de la semilla de uva por el método del desarrollo de la radícula.

Diez semillas de uva peladas fueron colocadas en papel de filtro que se humedeció añadiéndole 4 ml del compuesto de prueba a una concentración específica. Las semillas en germinación fueron mantenidas en la oscuridad a la temperatura del ambiente durante 14 días, añadiéndose durante dicho periodo 2 ml de agua en ocasiones distintas para impedir que se secaran los tallos recién nacidos. Al cabo de 14 días se midieron las radículas. Los resultados resumidos en la Tabla IV muestran un importante retraso en el desarrollo, de un 70 % o más para cada compuesto de un nivel molar de

1 x 10⁻³ 421908



TABLA IV
Retraso en el desarrollo de la radícula de uva

	Compuesto	Concentración molar	Desarrollo total mm	% de diferencia con las no tratadas
5	Ejemplo 1	2 x 10 ⁻³	52	- 94,5
		1 x 10 ⁻³	231	- 75,6
		5 x 10 ⁻⁴	693	- 26,6
		2 x 10 ⁻⁴	1235	+ 31,5
10		Sin tratar	939	-
	Ejemplo 2	2 x 10 ⁻³	17	- 98,0
		1 x 10 ⁻³	109	- 87,7
		5 x 10 ⁻⁴	241	- 72,8
		2 x 10 ⁻⁴	665	- 24,9
15		Sin tratar	885	-
	Ejemplo 3	4 x 10 ⁻⁴	148	- 79,7
		2 x 10 ⁻⁴	289	- 60,4
		1 x 10 ⁻⁴	433	- 40,6
20		Sin tratar	729	-
	Ejemplo 4	2 x 10 ⁻³	68	- 88,6
		1 x 10 ⁻³	92	- 84,6
		5 x 10 ⁻⁴	152	- 74,5
		2 x 10 ⁻⁴	277	- 53,5
25		Sin tratar	596	-
	Ejemplo 5	2 x 10 ⁻³	109	- 83,8
		1 x 10 ⁻³	200	- 70,3
		5 x 10 ⁻⁴	258	- 61,7
		2 x 10 ⁻⁴	453	- 32,8
30		Sin tratar	674	-



EJEMPLO XVII

Retraso en el desarrollo de los tallos recién nacidos de uva.

Cuarenta tallos recién nacidos de una seleccionados por la uniformidad en su desarrollo, fueron cortados uniformemente a 25 cm de la parte superior del recipiente donde crecían. Cada tallo fué tratado por pulverización sobre el mismo con exactamente 15 ml de una solución acuosa de un compuesto del Ejemplo II a una concentración especificada. Con cada concentración se trataron 10 tallos. Se colocó una protección sobre la tierra para impedir que la solución goteara en el suelo y fuese posteriormente ingerida por el sistema de las raíces de la planta. Se midió el nuevo desarrollo a las dos semanas y posteriormente a las 3 semanas para determinar el retraso en el desarrollo. Al terminar la 4ª semana, se cortó de la planta el material que se había desarrollado y se pesó. De nuevo se cortaron todas las plantas a 6 pulgadas. Cuatro semanas más tarde, se cortó de nuevo el desarrollo de las mismas y se pesó. En la Tabla V se resumen los resultados.

TABLA V

Retraso en el desarrollo de los tallos recién nacidos de uva.10 plantas por tratamiento

	Tratamiento, ppm del compuesto del Ejemplo II			
	<u>1.000</u>	<u>2.000</u>	<u>3.000</u>	<u>No tratada</u>
No. total de brotes				
15 días	19	31	16	29
21 días	⊗	⊗⊗	19	29
Desarrollo medio/brote, mm				
15 días	31,1	43,5	18,4	49,1
21 días	⊗	⊗⊗	99,0	140,4

421908

- 18 -



TABLA V (Continuación)

	<u>1.000</u>	<u>2.000</u>	<u>3.000</u>	<u>No tratada</u>
Diferencia del control, %				
15 días	-36,7	-11,4	-62,3	-
5 21 días	✱	✱✱	-29,5	-
Nuevo desarrollo, g				
0-28 días	96,5	110,6	87,2	129,1
28-56 días	65,1	53,2	77,4	69,0
0-56 días	161,6	163,8	164,6	198,1
10 Diferencia de control, %				
0-28 días	-25,3	-14,3	-32,5	-
28-56 días	- 5,7	-22,9	+12,2	-
0-56 días	-18,4	-17,3	-16,9	-
15 ✱ Similar a los tallos no tratados; no se midió.				
✱✱ El desarrollo pareció quedar estimulado; no se midió.				
20 Dentro de cada grupo de 10 plantas, se observó una considerable variación en el retraso del desarrollo. El grupo tratado con 2.000 ppm aparece anómalo en la lectura del día 15 debido a la contribución de dos plantas. Estas dos plantas produjeron 11 brotes con una media de 83 mm/brote. (Puede comprobarse con esto que los otros 20 brotes dieron como media aproximadamente 20 mm/brotes).				
25 <u>EJEMPLO XVIII</u>				
<u>Retraso en el desarrollo de los tallos jóvenes de uva.</u>				
30 Se cortaron 60 tallos jóvenes de una hasta una altura de 25 cm; después de que apareció el nuevo desarrollo se aplicaron pulverizaciones foliares al punto de salida. Cada 10 tallos fueron tratados con pulverización con 20 ml de una solución acuosa conteniendo 3.000 ppm del compuesto de prueba y				



un 1 % de Regulaid (un esparcidor-activador no iónico a base de polioxietileno-polipropoxipropanol). Se utilizó una cubierta en la tierra para impedir que las gotitas procedentes de la pulverización se pusieran en contacto con el suelo. Se midió el aumento de altura de las plantas a intervalos semanales resumiéndose los resultados en la Tabla VI, donde aparece el retraso o aceleración en el desarrollo en relación con los controles pulverizados con una solución al 1 % de Regulaid.

TABLA VI

Respuesta del desarrollo de tallos jóvenes de uva a 3.000 ppm del compuesto (+ 1 % de Regulaid)[⊗]

% de retraso (-) o % de aceleración (+) en comparación con los no tratados

Periodo	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
1 semana	- 6	- 69	- 82	- 36	- 38
2 semanas	- 15	- 76	- 94	- 42	- 40
3 semanas	- 16	- 76	- 95	- 40	- 40
4 semanas	- 8	- 59	- 59	- 22	- 9
5 semanas	0	- 53	0	0	0
6 semanas	- 6	- 32	+ 98	+ 52	+ 39
7 semanas	- 19	+ 8	+102	+ 54	+ 43
8 semanas	- 16	+ 61	+ 98	+ 48	+ 52
9 semanas	+ 5	+ 66	+ 72	+ 39	+ 49
10 semanas	+ 16	+ 20	+ 19	+ 12	+ 19

⊗ Respuesta media de 10 plantas por tratamiento.

Las observaciones de estos tallos jóvenes una semana después de la pulverización indicaron que la fitotoxicidad aumentaba con la longitud del grupo alquilo en el compuesto cuaternario. Los tallos tratados con el compuesto del Ejem-

421908

- 20 -



plo 1 que tiene un grupo alquilo de 8 átomos de carbono no mostraron esencialmente ningún efecto de fitotoxicidad, apareciendo solo un ligero rizamiento de la hoja en el punto de aplicación de la pulverización, pero con desarrollo normal.

5 El compuesto del Ejemplo 2 con una cadena de 10 átomos de carbono provocó también rizamiento en la hoja en el punto de aplicación de la pulverización, necrosis y alguna abscisión de las nuevas hojas. El compuesto del Ejemplo 3 con una cadena de 12 átomos de carbono produjo una abscisión general

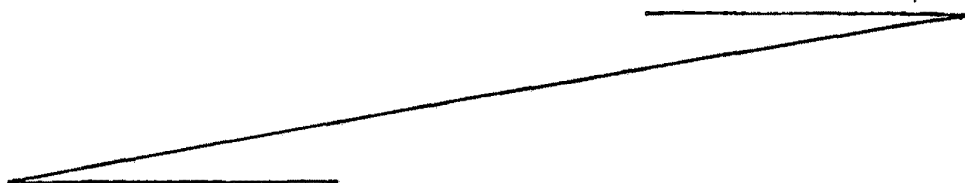
10 de las nuevas hojas finas, pero no en las antiguas, y abscisión de los 10 tallos en las puntas de crecimiento. Se trató de una auténtica abscisión y no de una enfermedad provocada por el hongo *Verticillium alboratum*, porque las puntas abscindidas estaban verdes en la base, y los pedestales donde

15 habían sido abscindidas estaban también verdes. Los compuestos del Ejemplo IV (C_{14}) y el Ejemplo V (C_{16}) provocaron abscisión y desarrollo anormal así como graves daños en las hojas, siendo el compuesto C_{16} el que más daños produjo.

Puede verse en la Tabla VI que el retraso disminuyó

20 después de la tercera semana y empezó a manifestarse en la sexta semana una aceleración del desarrollo en relación con el desarrollo de los tallos jóvenes no tratados. La inhibición original quedó superada y se estimuló el desarrollo. Dos de los compuestos (Ejemplos 2 y 3) fueron también tratados a

25 niveles de 2.000 y 4.000 ppm, resumiéndose los resultados en la Tabla VII.



421908

- 21 -



TABLA VII

Respuesta del desarrollo de tallos jóvenes de uva a 2.000 y 4.000 ppm de compuesto (+ 1 % de Regulaid).

	<u>Ejemplo 2</u>		<u>Ejemplo 3</u>	
	<u>2.000 ppm</u>	<u>4.000 ppm</u>	<u>2.000 ppm</u>	<u>4.000 ppm</u>
5. 1 semana	- 33	- 45	- 33	- 88
2 semanas	- 34	- 45	- 33	- 89*
3 semanas	- 36	- 40	- 21	- 95
4 semanas	- 22	- 9	+ 16	- 66
10 5 semanas	+ 9	+ 30	+ 65	- 43
6 semanas	+ 19	+ 26	+ 56	- 39
7 semanas	- 4	- 8	+ 21	- 51
8 semanas	0	- 11	+ 20	- 50
9 semanas	- 18	- 26	+ 5	- 56
15 10 semanas	- 23	- 31	- 2	- 56

* Las 10 plantas experimentaron abscisión apical

EJEMPLO XIXRetraso en el desarrollo de la judía "Black Valentine"

20 Unas plantas de judía "Black Valentine" (8 días) jóvenes y de rápido crecimiento, fueron colocadas en recipientes individuales y pulverizadas hasta escurrir en soluciones acuosas conteniendo el compuesto del Ejemplo II a concentraciones especificadas. Con cada concentración se trataron 10 plantas. Se hicieron mediciones de la longitud del segundo internodio y de la altura total de la planta siete días después del tratamiento. En la Tabla VIII se resumen los resultados, demostrando que la altura internodal quedó fuertemente acortada y que se redujo notablemente la altura total de la planta.

TABLA VIII

30 Retraso del desarrollo de la judía "Black Valentine" con el

421908

- 22 -

compuesto del Ejemplo II.

Concentración ppm	Altura internodal		Altura total de la planta	
	mm	% diferencia	mm	% diferencia
3.000	7,8	- 92,2	149,0	- 60,5
2.000	8,8	- 91,1	173,5	- 54,0
1.000	11,3	- 88,7	176,8	- 53,2
No tratada	99,7		377,4	

En la Tabla IX se resume un estudio similar, utilizando el compuesto del ejemplo 4 en 5 plantas. Se obtuvo un retraso similar al obtenido con el compuesto del ejemplo II a niveles inferiores de tratamiento con el compuesto del ejemplo IV.

TABLA IX

Retraso en el crecimiento de la judía "Black Valentine" con el compuesto del ejemplo IV.

Concentración ppm	Longitud del 2º internodio		Altura total de la planta		Diámetro de la hoja primaria	
	mm	Diferencia (%)	mm	Diferencia (%)	mm	Diferencia (%)
1.000	7,0	- 93,9	110,6	- 62,9	71,8	- 10,4
500	12,8	- 88,8	144,2	- 51,7	84,3	+ 5,9
250	14,6	- 87,2	131,4	- 56,0	81,4	+ 2,3
125	23,0	- 79,9	143,4	- 60,0	77,5	- 2,7
62	72,0	- 37,0	242,2	- 18,9	87,4	+ 10,2
31	91,8	- 19,7	263,6	- 11,7	89,2	+ 12,1
No tratada	114,3		298,5		79,6	

Para aplicación a las plantas, estas sales cuaternarias de amonio normalmente no se utilizan sin diluir, sino que se utilizan con una serie de adyuvantes y vehículos que



se emplean normalmente para facilitar la dispersión de los ingredientes activos para aplicaciones agrícolas, reconociendo el hecho de que la formulación y el modo de aplicación de un tóxico podría afectar a la actividad de dicho tóxico en una aplicación dada. Así, los cuaternarios pueden formularse como concentrados emulsionables, como soluciones, como polvos humectables, como pastas con fluidez, pastas resinosas, o como cualquiera de otros tipos de formulaciones conocidos, según el modo de aplicación deseado. Para regular el desarrollo de las plantas establecidas, generalmente se utilizan las pulverizaciones. Las formulaciones adecuadas para uso en estas aplicaciones pueden contener incluso algunas partes por millón o hasta un 95 % o más en peso de ingrediente activo.

Los concentrados emulsionables son líquidos homogéneos que pueden ser fluidos o muy viscosos, dispersibles en agua u otros dispersantes y que normalmente contienen también un vehículo líquido tal como el xileno, las naftas aromáticas pesadas, la isoforona, y otros disolventes orgánicos no volátiles. Los disolventes son composiciones homogéneas en las que el ingrediente activo es soluble en el vehículo activo inerte y la combinación es soluble en el dispersante final.

Los polvos humectables están en forma de partículas finamente divididas que se dispersan fácilmente en agua u otro dispersante. El polvo humectable se aplica finalmente a la parte en desarrollo de la planta como polvo seco o como emulsión en agua u otro líquido. Los vehículos típicos para polvos humectables incluyen la tierra de batán, las arcillas de caolín, los sílices y otros diluyentes inorgánicos muy absorbentes y fácilmente humectables. Los polvos humectables se preparan normalmente para contener de un 5 a un 80%

421908



aproximadamente de ingrediente activo, según la absorbencia del vehículo. Generalmente contienen también una pequeña cantidad de agente humectante, dispersante o emulsionante para facilitar la dispersión. Los agentes humectantes, dispersantes o emulsionantes típicos utilizados en las formulaciones agrícolas, incluyen, por ejemplo, los alquilos y alquil-arilsulfonatos y los sulfatos y sus sales sódicas; los condensados de polioxietileno; los copolímeros de polioxietileno y polioxipropileno; los aceites sulfonatados; los ésteres ácidos grasos; los alcoholes polihídricos; y otros tipos de agentes surfactantes que, en formulaciones en los que se utilizan, comprenden normalmente de un 1 % a un 15 % de la formulación.

Las formulaciones en pasta resinosa son mezclas que contienen el ingrediente activo dispersado o suspendido en una sustancia orgánica inerte, sólida o semisólida, obtenida como exudado de diversas materias animales o de plantas o bien preparada sintéticamente. Ejemplos típicos de sustancias orgánicas resinosas empleadas como vehículos para ingrediente activo incluyen la lanolina, el asfalto, el agar y la parafina. Estas formulaciones en pasta resinosa pueden contener entre un 0,01 y un 50 % de ingrediente activo. Para aplicación, estas aplicaciones en pasta resinosa se aplican a las plantas directamente al lugar de la aplicación deseada como formulación concentrada o primero pueden diluirse hasta una concentración deseada de ingrediente activo mezclándola con más sustancia portadora inerte.

Las formulaciones de pastas fluidas son mezclas de ingredientes activos divididos muy finamente, suspendidos en un agente emulsionante o agente surfactante en el caso de



pasta fluida muy concentrada o son suspensiones en mezclas de agua u otro líquido dispersante como el aceite emulsionante. Estas concentraciones de pasta fluida pueden contener entre un 10 y un 90 % de ingrediente activo.

5 Entre otras formulaciones útiles se incluyen los polvos que son mezcla del ingrediente activo con sólidos finamente divididos tales como el talco, arcillas de attapulgita, trípoli silícico, y otros sólidos orgánicos e inorgánicos que actúan como dispersantes y vehículos para los tóxicos; estos sólidos finamente divididos tienen un tamaño de partícula medio inferior a 50 micras de diámetro.

10 Para aplicación, estas formulaciones concentradas se suelen dispersar en agua u otro líquido y se aplican por pulverización a la planta que se quiere tratar. En el caso de formulaciones sólidas, la aplicación se puede realizar espolvoreando la formulación tóxica en la planta en desarrollo que se quiere controlar en un momento en que la superficie de la hoja está en una condición tal que las partículas de polvo se adhieran a la superficie de la hoja.

15 Debido a la excelente eficacia de las sales cuaternarias de amonio que aquí se describen para regular el desarrollo de las plantas sin provocar la muerte de las mismas, estos productos son de particular valor y utilidad siempre que se desea el retraso en el crecimiento y desarrollo vegetativo, sin eliminación total de la vegetación: por ejemplo, inhibición del crecimiento en las plántulas o plantas de árboles o arbustos ornamentales para proporcionar formar más convenientes o modelos más adecuados de floración, o para el tratamiento de maleza, arbustos y árboles bajo líneas eléctricas, en las carreteras y a lo largo de los ferrocarriles así como en

20

25

30

421908

- 26 -



pequeños parques, para reducir los costes del recorte y el podado.

5 Los compuestos de esta invención pueden combinarse con otros ingredientes activos. Por ejemplo: pueden utilizarse combinaciones con herbicidas sistémicos de acción prolongada para control de las hierbas malas y de los arbustos, en las que la sal cuaternaria del amonio retrasa el crecimiento de la planta mientras que el herbicida pasa a través de la planta para eventualmente matarla. Los compuestos de esta
10 invención pueden también formularse, aplicarse, o ámbos, con insecticidas, fungicidas, nematocidas, otros reguladores del desarrollo de las plantas, fertilizantes y otros productos químicos agrícolas. Al aplicar estos compuestos activos, formulados solos o con otros productos químicos agrícolas, se
15 emplea desde luego una cantidad de concentración efectiva del compuesto cuaternario de amonio.

Es evidente que pueden introducirse diversas modificaciones en la formulación y aplicación de los nuevos compuestos de esta invención, sin apartarse por ello del concepto
20 inventivo que se define en las siguientes reivindicaciones.

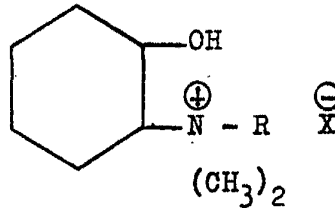
- N O T A -

25 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en
30 Norteamérica, con fecha 29 de diciembre de 1.972, bajo el número 319.126, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo



que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR HALUROS DE 2-HIDROXICICLOHEXILAMONIO CUATERNARIO; caracterizándose por lo siguiente:

5 1ª.- Procedimiento para preparar haluros de 2-hidroxiciclohexilamonio cuaternario, de fórmula general:



15 en la que R es una cadena de hidrocarburo saturado de 10 a 14 átomos de carbono y X⁻ es cloruro, bromuro o yoduro; caracterizado porque comprende hacer reaccionar 2-dimetilamino-1-ciclohexanol con un haluro de alquilo de fórmula RX, en donde R y X se definen como anteriormente, a temperaturas y presiones elevadas.

20 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como haluro de alquilo RX se hace reaccionar bromuro de tetradecilo.

3ª.- Procedimiento para preparar haluros de 2-hidroxiciclohexilamonio cuaternario, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

25 Esta Memoria consta de 27 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 23 MAR. 1974

EMC CORPORATION.

L. GOMEZ ACEDO Y MEDEI
 Por Firmado: L. GOMEZ ACEDO