

426586



F.C. 27-1-76

CO7C, CO7D, CO7F /
A01N

PATENTE DE INVENCIÓN
B - 1173 E.

Int. Cl. (CO7) 233/78 (A01N 43/50)

426586

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE NUEVOS DERIVADOS
DE LA HIDANTOINA.

=====

Solicitante:

PEPRO, Société pour le Développement et la Vente de
Spécialités Chimiques, entidad francesa, residente
en Quartier de la Dargoire, 59 LYON 9, Francia.

=====

La presente invención se refiere a un
procedimiento de fabricación de nuevos derivados de
hidantoina, obteniéndose composiciones que poseen unida-
des reguladoras del crecimiento de las plantas a base
de derivados de la metionina.



mente sustituido;

- R_1 y R_3 , idénticos o diferentes, son hidrógeno, un radical alquilo conteniendo de 1 a 5 átomos de carbono;

5 - R_2 es hidrógeno, alquilo (eventualmente halogenado o sustituido por un hidroxilo), formilo, acilo, carbamoilo mono o disustituido en nitrógeno;

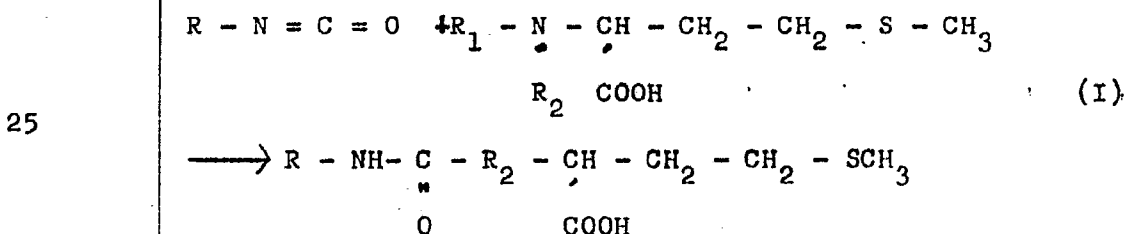
10 - R_4 es el radical ácido carboxílico o uno de sus derivados éster, amida, nitrilo o una sal de un metal alcalino, alcalinotérreo o metal más pesado en cuyo caso varias moléculas de (I) pueden ir asociadas a un átomo de metal;

- X es oxígeno o azufre.

Algunos de estos productos han sido ya descrito en la literatura, pero ninguno de ellos lo ha sido por sus propiedades reguladoras del crecimiento de las plantas.

15 Los compuestos según la invención pueden prepararse de la forma siguiente:

Se efectúa la síntesis de los compuestos (I) en los que R_4 es un radical ácido carboxílico COOH, según un procedimiento conocido para la fabricación de las ureas, por ejemplo por reacción de un alquil-, aril- o aralquil(tio) isocianato en metiodina o uno de sus derivados N-sustituidos, según la reacción:



30 El isocianato, en solución en un disolvente, por ejemplo el dioxano, se vierte lentamente en una solución acuosa de (DL) metionina en medio alcalino, con energética

426586

-4-



5 agitación. Durante la adición, se enfría el medio con el fin de mantener una temperatura como máximo de 30°C. A continuación, se agitan los reactivos a la temperatura ambiente durante algunas horas. Se filtra y después se acidifica el medio, quedando la temperatura como máximo igual a 10°C. Se precipita la urea. Se escurre, se lava y se seca. Esta urea puede a continuación ser esterificada o salificada con metales alcalinos o más pesados, por procedimientos habituales.

10 Según este procedimiento, se han preparado los compuestos siguientes:

- 1 - (DL) N-fenil N' (1-carboxi, 3-metiltio) propil urea
- 2 - (DL) sal de cobre (II) de la N-fenil N' (1-carboxi, 3-metiltio) propil urea.
- 15 3 - (DL) N(2-clorofenil) N' (1-carboxi, 3-metiltio) propil urea.
- 4 - (DL) N(3-clorofenil) N' (1-carboxi, 3-metiltio) propil urea.
- 5 - (DL) N(4-clorofenil) N' (1-carboxi, 3-metiltio) propil urea.
- 20 6 - (DL) N(2,3-diclorofenil) N' (1-carboxi, 3-metiltio) propil urea.
- 7 - (DL) N(2,4-diclorofenil) N' (1-carboxi, 3-metiltio) propil urea.
- 8 - (DL) N(2,5-diclorofenil) N' (1-carboxi, 3-metiltio) propil urea.
- 25 9 - (DL) N(2,6-diclorofenil) N' (1-carboxi, 3-metiltio) propil urea.
- 10 - (DL) N(3,4-diclorofenil) N' (1-carboxi, 3-metiltio) propil urea.
- 30 11 - (DL) N(3,5-diclorofenil) N' (1-carboxi, 3-metiltio) propil urea.



urea.

- 12- Sal de cobre (II) de la N (3,5-diclorofenil) N' (1-carboxi, 3-metiltio) propil urea.
- 5 13- (DL) N(4,nitrofenil) N' (1-carboxi, 3-metiltio) propil urea.
- 14- (DL) N(4-cianofenil) N' (1-carboxi, 3-metiltio) propil urea.
- 15- (DL) N(3-trifluorometilfenil) N' (1-carboxi, 3-metiltio) propil urea.
- 10 16- (DL) N(2-metilfenil) N' (1-carboxi, 3-metiltio) propil urea.
- 17- (DL) N(3, metilfenil) N' (1-carboxi, 3-metiltio) propil urea.
- 18- (DL) N(4-metilfenil) N' (1-carboxi, 3-metiltio) propil urea.
- 15 19- (DL) N(4-isopropilfenil) N' (1-carboxi, 3-metiltio) propil urea.
- 20--(DL) N(4-terc.butilfenil) N' (1-carboxi, 3-metiltio) propil urea.
- 20 21- (DL) N(4-metoxifenil) N' (1-carboxi, 3-metiltio) propil urea.
- 22- (DL) N(1-naftil) N' (1-carboxi, 3-metiltio) propil urea.
- 23- (DL) N(estiril) N' (1-carboxi, 3-metiltio) propil urea.
- 24- (DL) N(2,4-diclorobencil) N' (1-carboxi, 3-metiltio) propil urea.
- 25 25- (DL) N(ciclohexil) N' (1-carboxi, 3-metiltio) propil urea.
- 26- (DL) N(1-carboxi, 3-metiltio) propil urea.

Los compuestos de fórmula II pueden obtenerse en dos etapas y según dos vías distintas.

30 La primera consiste en ciclicar una urea (I)

426568

-6-



por simple ebullición durante varias horas en ácido clorhídrico; la hidantoína se precipita al enfriamiento; el precipitado se lava y se seca a continuación.

Según este procedimiento, se han preparado

- 5 los compuestos siguientes:
- 27 - 3-fenil, 5-(metiltioetil) hidantoína
 - 28 - 3-(2-clorofenil) 5-(metiltioetil) hidantoína
 - 29 - 3-(3-clorofenil) 5-(metiltioetil) hidantoína
 - 30 - 3-(4-clorofenil) 5-(metiltioetil) hidantoína
 - 10 31 - 3-(2,3-diclorofenil) 5-(metiltioetil) hidantoína
 - 32 - 3-(2,4-diclorofenil) 5-(metiltioetil) hidantoína)
 - 33 - 3-(2,5-diclorofenil) 5-(metiltioetil) hidantoína
 - 34 - 3-(2,6-diclorofenil) 5-(metiltioetil) hidantoína
 - 35 - 3-(3,4-diclorofenil) 5-(metiltioetil) hidantoína
 - 15 36 - 3-(3,5-diclorofenil) 5-(metiltioetil) hidantoína
 - 37 - 3-(4,nitrofenil) 5-(metiltioetil)hidantoína
 - 38 - 3-(4-carboxigenil) 5-(metiltioetil) hidantoína
 - 39 - 3-(3-trifluorometil fenil) 5-(metiltioetil) hidantoína
 - 40 - 3-(2-metilfenil) 5-(metiltioetil) hidantoína
 - 20 41 - 3-(3-metil fenil) 5-(metiltioetil) hidantoína
 - 42 - 3-(4-metil fenil) 5-(metiltioetil) hidantoína
 - 43 - 3-(4-isopropil fenil) 5-(metiltioetil) hidantoína
 - 44 - 3-(4-terciobutil fenil) 5-(metiltioetil) hidantoína
 - 45 - 3-(4-metoxi fenil) 5-(metiltioetil) hidantoína
 - 25 46 - 3-(1-naftil) 5-(metiltioetil) hidantoína
 - 47 - 3-metil, 5-(metiltioetil) hidantoína
 - 48 - 3-(2,4 diclorobencil) 5-(metiltioetil) hidantoína
 - 49 - 3-ciclohexil, 5-(metiltioetil) hidantoína
 - 50 - 5-(metiltioetil) hidantoína

30

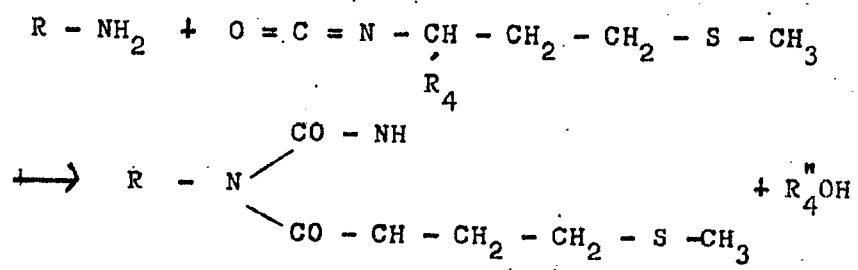
Según una vía de síntesis de estos compues-

426386



tos (II) en la que R₂ es hidrógeno, se hace reaccionar una amina en isocianato derivado de un éster de la metionina según el esquema siguiente:

5



10

El isocianato se añade lentamente a una solución orgánica, por ejemplo piridínica, de la amina. La reacción se efectúa espontáneamente con eliminación de alcohol. El medio reaccional se concentra entonces en seco a presión reducida y el residuo se purifica por cristalización fraccional.

15

Con ayuda de este procedimiento, se obtuvieron los compuestos siguientes:

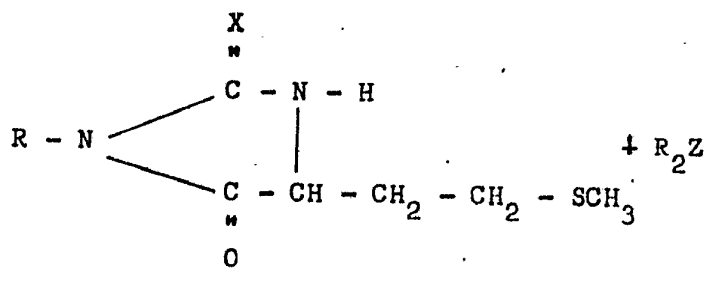
20

- 51 - 3-carboxietil 5-metiltioetil hidantoína
- 52 - 3-(3-piridil) 5-metiltioetil hidantoína
- 53 - 3-furfuril 5-metiltioetil hidantoína
- 54 - 3-(4-piridil) 5-metiltioetil hidantoína

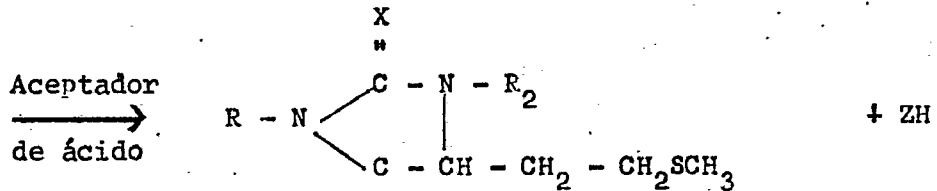
25

Los compuestos de fórmula general (II) en los que R₂ es un sustituyente, pueden obtenerse por la reacción de un compuesto (II) obtenido anteriormente con un reactivo R₂Z, en el que Z representa un anión mineral u orgánico, en caliente y en presencia de un aceptador de ácido.

30



1426536



5

Con ayuda de este procedimiento, se obtuvieron los compuestos siguientes:

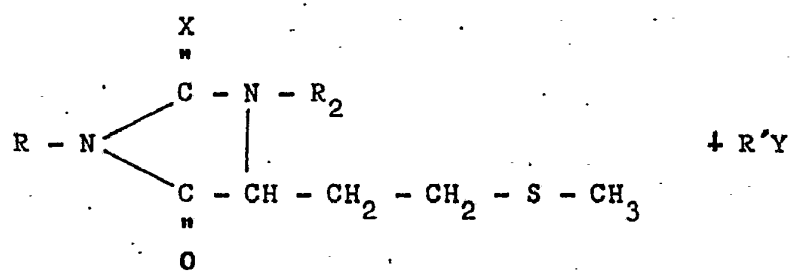
- 55 - 1-metil, 3-fenil, 5-metiltioetil hidantoina
- 56 - 1-acetil, 3-fenil, 5-metiltioetil hidantoina
- 57 - 1-(3-cloro etoxi carbonil) 3-fenil, 5-metiltioetil hidantoina
- 58 - 1-(n-propil carbamoil) 3-fenil, 5-metiltioetil hidantoina.

10

15

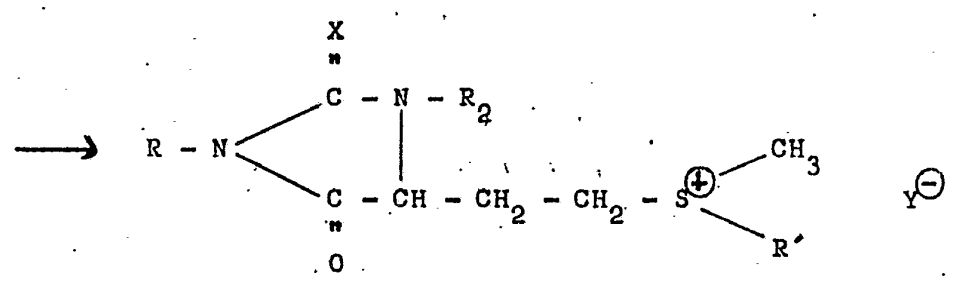
También forman parte de la invención las sales de sulfonio de los compuestos de fórmula (II). Estas sales pueden obtenerse por mezcla, bajo agitación durante 2 a 10 horas a la temperatura ambiente en un disolvente polar, por ejemplo la acetona, y sin aceptor de ácido, de un compuesto de fórmula (II) con un compuesto R'Y, en el que R' es un alquilo, que contiene de 1 a 5 átomos de carbono e Y un átomo de halógeno. La reacción puede escribirse del siguiente modo:

20



25

30



420708



Por este procedimiento se ha preparado los compuestos siguientes:

- 59 - Yoduro de dimetil (3-fenilhidantoinil) etilsulfonio
- 60 - Bromuro de dimetil (3-fenilhidantoinil- etilsulfonio
- 5 61 - Yoduro de dimetil 3-(3,5-diclorofenil) hidantoinil-etil-sulfonio
- 62 - Bromuro de dimetil 3-(3,5-diclorofenil) hidantoinil-etil-sulfonio

10 Los ejemplos siguientes se dan a título no limitativo para ilustrar la preparación de los compuestos según la invención y sus propiedades reguladoras del crecimiento de las plantas.

Ejemplos 1 a 26: Preparación de compuestos de fórmula (I)

15 Ejemplo I: Preparación de la N-fenil N' (1-carboxi, 3-metiltio) propil urea

20 Se vierte gota a gota una solución de 119 g (1 mol) de isocianato de fenilo en 100 ml de dioxano en una solución acuosa de (DL) metionina (149 g, 1 mol) en presencia de un equivalente de sosa. Una vez terminada la adición, se agitan los reactivos a la temperatura ambiente durante 2 horas. Por filtración, se elimina la difenilurea simétrica (subproducto de reacción) a continuación el medio de reacidifica hasta 1 pH de 2, sin superar la temperatura
25 los 10°C. La N-fenil N' (1-carboxi, 3-metiltio) propil urea se precipita. Se escurre, se lava y se seca.

Rendimiento: 72% (en producto recristalizado en metanol)

Temperatura de fusión: 139°C

30 Análisis centesimal para $C_{12}H_{16}N_2O_3S = 268$

42800



	C%	H%	N%
Calculado	53,73	5,97	10,45
Hallado	53,82	5,98	10,47

5 Ejemplo 2: Preparación de la sal de cobre (II) de la N-fenil N' (1-carboxi, e-metiltio) propil urea

Se disuelven 20 g (0,075 mol) de N-fenil N' (1-carboxi, 3-metiltio) propil urea en una solución alcalina normal de sosa. A la solución obtenida se añade una solución de 9,4 g (0,075 mol) de sulfato de cobre (II) que contiene un semiequivalente de la sal. La sal de cobre de la urea se precipita; se escurre, se lava en agua y se seca..

Rendimiento: 60%

Temperatura de fusión: superior a 300°C

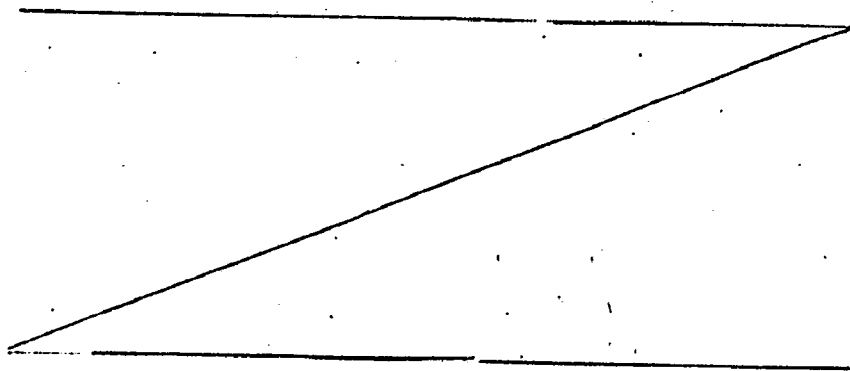
15 Análisis centesimal para $C_{24}H_{30}N_4O_6S_2Cu$

	C%	H%	N%	Cu%
Calculado	48,20	5,02	9,37	10,62
Hallado	48,16	5,10	9,23	10,49

20 Esta sal se disuelve en amoniaco dando un color azul.

Ejemplos 3 a 11 y 13 a 16

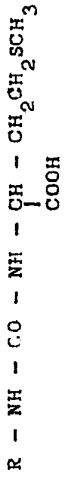
Se actúa como en el ejemplo 1. Las características de los productos obtenidos, así como los rendimientos, se dan en la tabla siguiente.





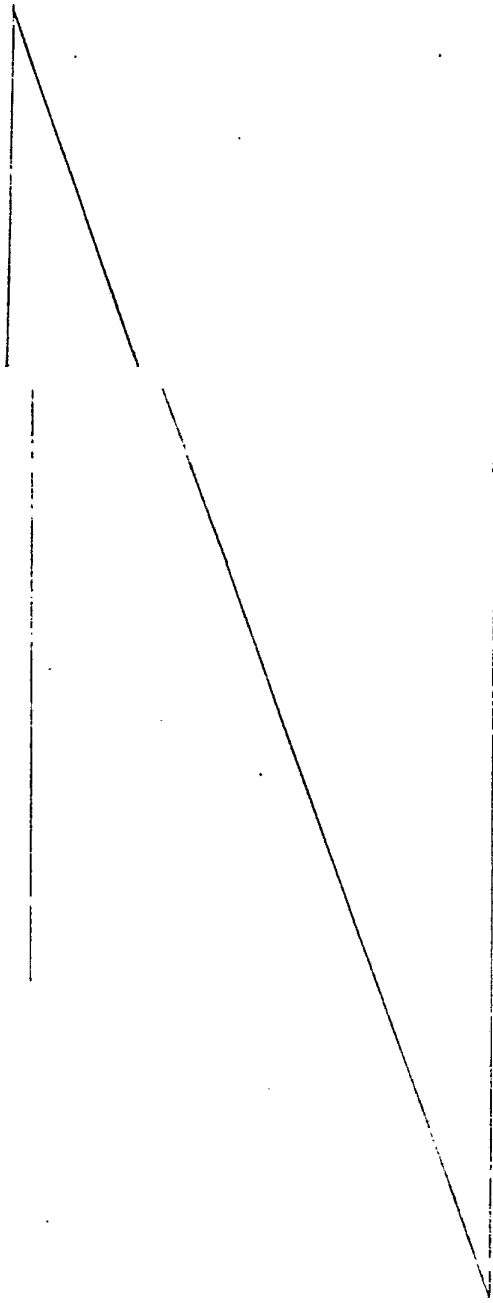
426593

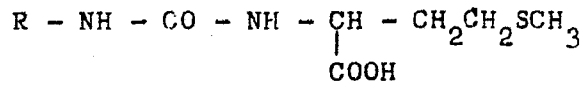
-11-


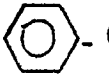
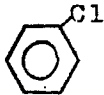
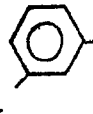
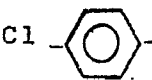
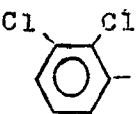


Compuesto Nº	R	Estructura obtenida			Rendimiento to
		Fórmula bruta	P.M.	Constante física	
1		C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₃ S	268	F 138,89C	72 %
2	sel de Cu 	C ₂₄ H ₃₀ N ₂ O ₄ S ₂ Cu	597,5	F 300 9C	60 %
3		C ₁₂ H ₁₅ ClN ₂ O ₃ S	302,5	F 1739C	76,6 %
4		C ₁₂ H ₁₅ ClN ₂ O ₃ S	302,5	F 129,29C	77,3 %
5		C ₁₂ H ₁₅ ClN ₂ O ₃ S	302,5	F 1799C	75,8 %
6		C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O ₃ S	337	F 1639C	90 %

Análisis centesimal					
	C%	H%	N%	Cu%	
C :	53,73	5,97	10,45		
T :	53,82	5,98	10,47		
C :	48,20	5,02	9,37	10,62	
T :	48,16	5,10	9,23	10,49	
C :	47,60	4,96	9,26		
T :	47,73	5,09	9,17		
C :	47,60	4,96	9,26		
T :	47,60	4,98	9,23		
C :	47,60	4,96	9,26		
T :	47,63	4,99	9,23		
C :	42,73	4,15	8,31		
T :	42,65	4,13	8,28		





Compuesto Nº	R	Estructura obtenida			
		Fórmula bruta	P.M.	Constante física	Rendimiento
1		$C_{12}H_{16}N_2O_3S$	268	F 138,8°C	72 %
2	sel de Cu  (II)	$C_{24}H_{30}N_4O_6S_2Cu$	597,5	F 300 °C	60 %
3		$C_{12}H_{15}ClN_2O_3S$	302,5	F 173°C	76,6 %
4		$C_{12}H_{15}ClN_2O_3S$	302,5	F 129,2°C	77,3 %
5		$C_{12}H_{15}ClN_2O_3S$	302,5	F 179°C	75,8 %
6		$C_{12}H_{14}Cl_2N_2O_3S$	337	F 163°C	90 %

Anál:

C : 53,
T : 53,

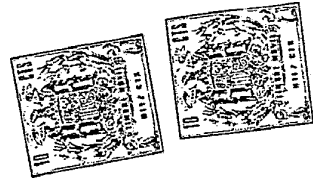
C : 48,
T : 48,

C : 47,
T : 47,

C : 47,
T : 47,

C : 47,
T : 47,

C : 42,
T : 42,



Análisis centesimal

	C%	H%	N%
C :	53,73	5,97	10,45
T :	53,82	5,98	10,47

	C%	H%	N%	Cu%
C :	48,20	5,02	9,37	10,62
T :	48,16	5,10	9,23	10,49

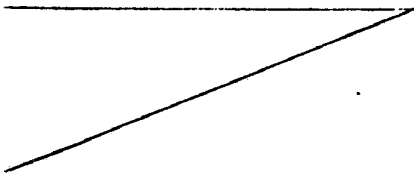
	C%	H%	N%
C :	47,60	4,96	9,26
T :	47,73	5,09	9,17

	C%	H%	N%
C :	47,60	4,96	9,26
T :	47,60	4,98	9,23

	C%	H%	N%
C :	47,60	4,96	9,26
T :	47,63	4,99	9,23

	C%	H%	N%
C :	42,73	4,15	8,31
T :	42,65	4,13	8,28

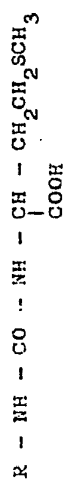
426598





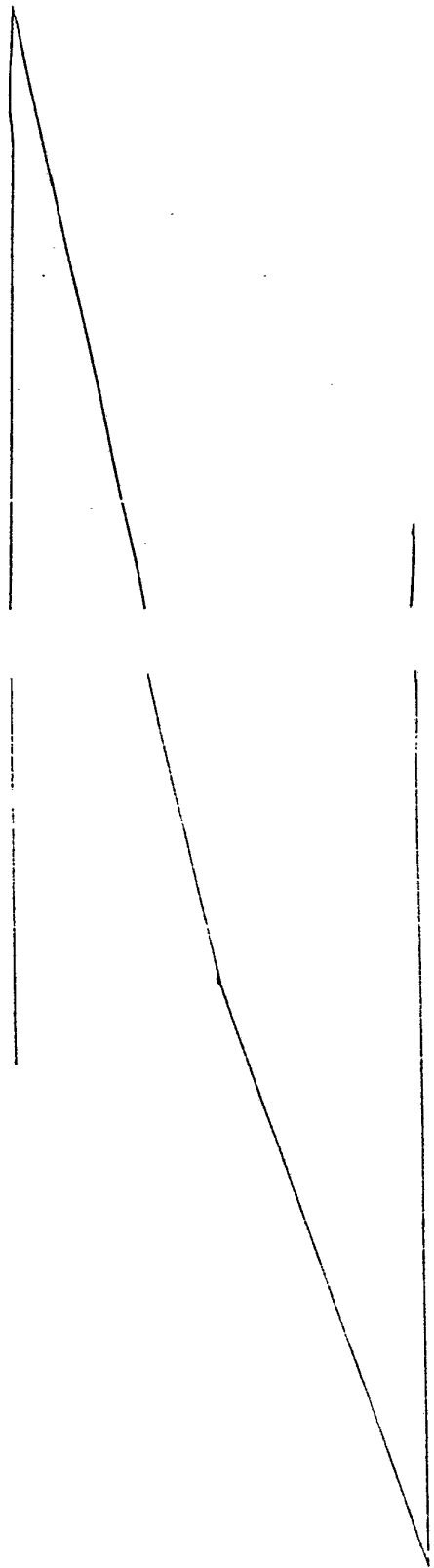
1420

-12-



Compuesto No	R	Estructura obtenida			Rendimiento %
		Fórmula Bruta	P.M.	Constante física	
7		C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O ₃ S	337	F 1750C	80,4 %
8		C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O ₃ S	337	F 1740C	94 %
9		C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O ₃ S	337	F 156,30C	83 %
10		C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O ₃ S	337	F 164,10C	92,5 %
11		C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O ₃ S	337	F 178,20C	83,2 %
12	sel de Cu 	C ₂₄ H ₂₆ Cl ₄ N ₄ O ₆ S ₂ Cu	735,5	F 3000C	93 %
13		C ₁₂ H ₁₅ N ₂ O ₅ S	313	F 180,10C	59 %

Análisis centesimal				
	C%	H%	N%	
C :	42,73	4,15	8,31	
T :	42,80	4,18	8,28	
C :	42,73	4,15	8,31	
T :	42,70	4,17	8,33	
C :	42,73	4,15	8,31	
T :	42,89	4,20	8,32	
C :	42,73	4,15	8,31	
T :	42,40	4,15	8,40	
	C%	H%	N%	Cu%
C :	39,15	3,53	7,61	8,63
T :	39,16	3,90	7,60	8,60
	C%	H%	N%	
C :	46,01	4,79	13,42	
T :	45,97	4,92	13,19	





426

Análisis centesimal

	C%	H%	N%
C :	42,73	4,15	8,31
T :	42,80	4,18	8,28

C :	42,73	4,15	8,31
T :	42,56	4,09	8,27

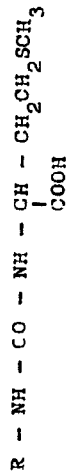
C :	42,73	4,15	8,31
T :	42,70	4,17	8,33

C :	42,73	4,15	8,31
T :	42,89	4,20	8,32

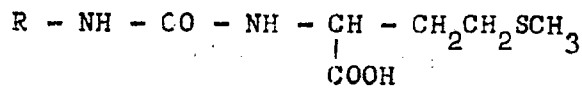
C :	42,73	4,15	8,31
T :	42,40	4,15	8,40

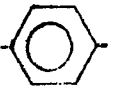
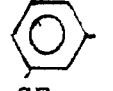
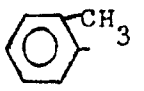
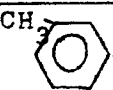
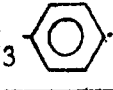
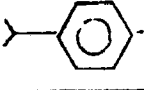
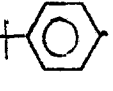
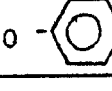
	C%	H%	N%	Cu%
C :	39,15	3,53	7,61	8,63
T :	39,16	3,90	7,60	8,60

	C%	H%	N%
C :	46,01	4,79	13,42
T :	45,97	4,92	13,19



Compuesto N°	R	Estructura obtenida			Rendimiento		Análisis centesimal	
		Fórmula bruta	P.M.	Constante Física	%	C%	H%	N%
14		$C_{13}H_{15}N_2O_3S$	293	F 163,19C	81,5 %	C : 53,24 T : 53,12	5,12 5,23	14,33 14,20
15		$C_{13}H_{15}F_3N_2O_3S$	336	F 153	85	C : 46,43 T : 46,40	4,46 4,37	8,33 8,28
16		$C_{13}H_{18}N_2O_3S$	282	F 156,9C	82,5 %	C : 55,32 T : 55,29	6,38 6,39	9,93 10,09
17		$C_{13}H_{18}N_2O_3S$	282	F 140,59C	83,6 %	C : 55,32 T : 55,38	6,38 5,96	9,93 10,0
18		$C_{13}H_{18}N_2O_3S$	282	F 155,9C	83,5 %	C : 55,32 T : 55,35	6,38 6,09	9,93 10,12
19		$C_{15}H_{22}N_2O_3S$	310	F 135,19C	86,2 %	C : 58,06 T : 58,08	7,10 7,09	9,03 9,08
20		$C_{16}H_{24}N_2O_3S$	324	F 149,59C	78,5 %	C : 59,26 T : 59,33	7,41 7,39	8,64 8,70
21		$C_{13}H_{18}N_2O_4S$	298	F 174,9C	76,4 %	C : 52,35 T : 52,22	6,04 6,04	9,40 9,41



Compuesto Nº	R	Estructura obtenida				Análisis
		Fórmula bruta	P.M.	Constante física	Rendimiento	
14	NC- 	$C_{13}H_{15}N_3O_3S$	293	F 163,1°C	81,5 %	C : 53 T : 53
15	 CF ₃	$C_{13}H_{15}F_3N_3O_3S$	336	F 153	85	C : 46 T : 46
16	 CH ₃	$C_{13}H_{18}N_3O_3S$	282	F 156 °C	82,5 %	C : 55 T : 55
17	 CH ₃	$C_{13}H_{18}N_3O_3S$	282	F 140,5°C	83,6 %	C : 55 T : 55
18	CH ₃ - 	$C_{13}H_{18}N_3O_3S$	282	F 155, °C	83,5 %	C : 55 T : 55
19		$C_{15}H_{22}N_3O_3S$	310	F 135,1°C	86,2 %	C : 58 T : 58
20		$C_{16}H_{24}N_3O_3S$	324	F 149,5°C	78,5 %	C : 59 T : 59
21	CH ₃ O- 	$C_{13}H_{18}N_3O_4S$	298	F 174 °C	76,4 %	C : 52 T : 52

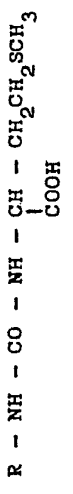




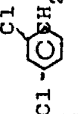

tc Análisis centesimal

	C%	H%	N%
C :	53,24	5,12	14,33
T :	53,12	5,23	14,20
C :	46,43	4,46	8,33
T :	46,40	4,37	8,28
C :	55,32	6,38	9,93
T :	55,29	6,39	10,09
C :	55,32	6,38	9,93
T :	55,38	5,96	10,0
C :	55,32	6,38	9,93
T :	55,35	6,09	10,12
C :	58,06	7,10	9,03
T :	58,08	7,09	9,08
C :	59,26	7,41	8,64
T :	59,33	7,39	8,70
C :	52,35	6,04	9,40
T :	52,22	6,04	9,41

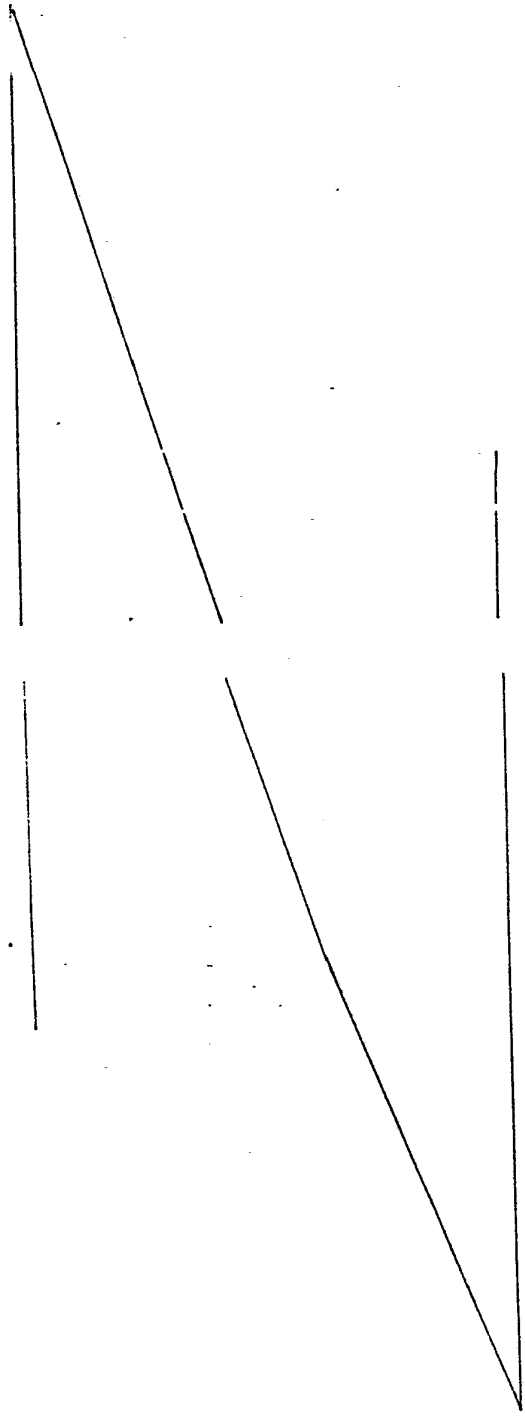


420

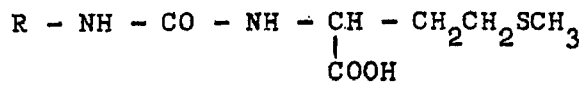


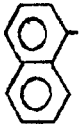
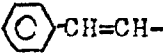
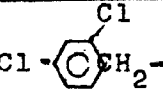

Compuesto No	R	Estructura obtenida			Rendimiento
		Fórmula bruta	P.M.	Constante física	
22		$C_{16}H_{18}N_2O_3S$	318	F 140,59C	70 %
23		$C_{14}H_{18}N_2O_3S$	294	F 1369C	70 %
24		$C_{13}H_{16}N_2O_3S$	351	F 145,89C	76 %
25		$C_{12}H_{22}N_2O_3S$	274	F 142,79C	93,5 %
26	H	$C_6H_{12}N_2O_3S$	192	F 1439C	76,5 %

Cx	Hx	Nx
C : 60,38	5,66	8,81
T : 60,35	6,05	8,89
C : 57,14	6,12	9,52
T : 57,13	5,93	9,56
C : 44,44	4,56	7,98
T : 44,25	4,38	7,79
C : 52,55	8,03	10,22
T : 54,01	8,20	9,65
C : 37,50	6,25	14,58
T : 37,34	6,35	14,55



1420



Compuesto N°	R	Estructura obtenida			
		Fórmula bruta	P.M.	Constante física	Rendimiento
22		$C_{16}H_{18}N_2O_3S$	318	F 140,5°C	70 %
23	 -CH=CH-	$C_{14}H_{18}N_2O_3S$	294	F 136°C	70 %
24		$C_{13}H_{16}N_2O_3SCl_2$	351	F 145,8°C	76 %
25		$C_{12}H_{22}N_2O_3S$	274	F 142,7°C	93,5 %
26	H	$C_6H_{12}N_2O_3S$	192	F 143°C	76,5 %

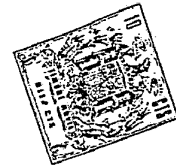
C :
T :

C :
T :

C :
T :

C :
T :

C :
T :



426703

	C%	H%	N%
C :	60,38	5,66	8,81
T :	60,35	6,05	8,89
<hr/>			
C :	57,14	6,12	9,52
T :	57,13	5,93	9,56
<hr/>			
C :	44,44	4,56	7,98
T :	44,25	4,38	7,79
<hr/>			
C :	52,55	8,03	10,22
T :	54,01	8,20	9,65
<hr/>			
C :	37,50	6,25	14,58
T :	37,34	6,35	14,55
<hr/>			
<hr/>			

428586



-15-

Ejemplo 12: Preparación de la sal de cobre (II) del compuesto del ejemplo 11.

Se actúa como en el ejemplo 2 en la N(3,5-diclorofenil) N* (1-carboxi 3-metiltio) propil urea.

Rendimiento: 93%

Temperatura de fusión: superior a 300°C

Análisis centesimal para $C_{24}H_{26}Cl_4N_4O_6S_2Cu$

	C	H	N	Cu
Calculado	39,15	3,53	7,61	8,63
Hallado	39,16	3,90	7,60	8,60

Ejemplos 27 a 50

Preparación de los compuestos de fórmula (II) en la que R_2 es hidrógeno, por ciclización de la urea de partida.

Ejemplo 27: Preparación de la 3-fenil, 5-metiltioetil hisantofina.

Se lleva a ebullición prolongada en ácido clorhídrico concentrado a 21° Bè, 268 g (1 mol) del compuesto 1. La hidantofina se precipita cuando se enfría. Se escurre, se lava en agua y se seca.

Después de recristalización en metanol, funde a 110,5°C.

Rendimiento: 86%

Análisis centesimal para $C_{12}H_{14}N_2O_2S$

	C	H	N
Calculado	57,60	5,60	10,20
Hallado	57,64	5,68	10,22

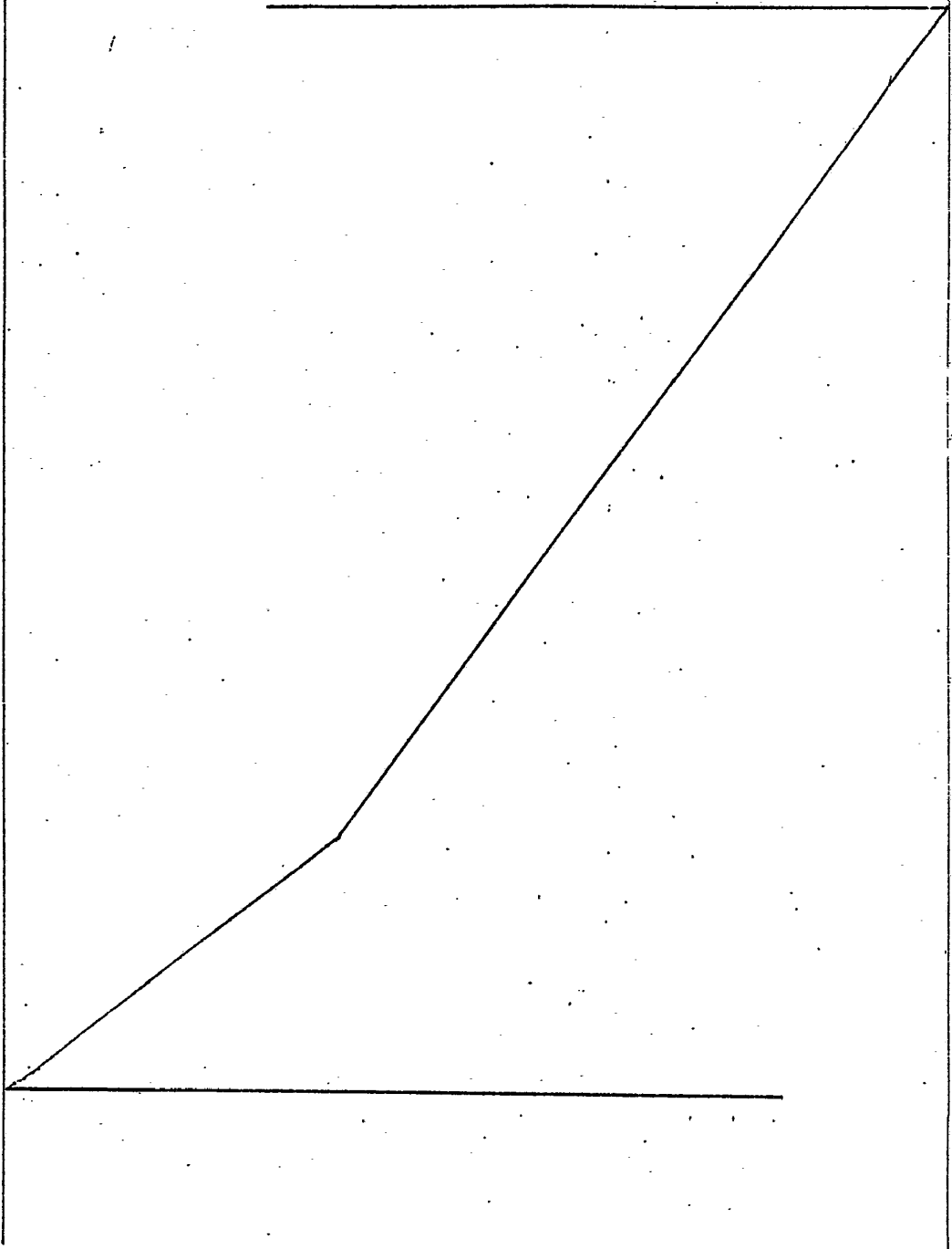
Ejemplos 28 a 50

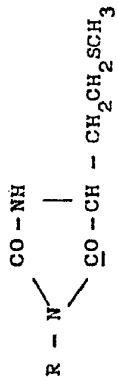
Se actúa como en el ejemplo 27. Las características de los compuestos obtenidos y los rendimientos se








426586



indican en la tabla siguiente:

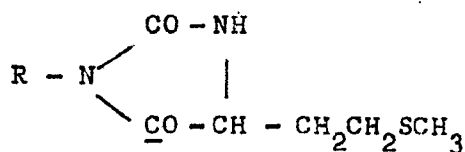











Compues to N ^o	R	Estructura obtenida			Rendimien-to
		Fórmula bruta	P.M.	Constante física	
27		C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	250	F 110,59C	86 %
28		C ₁₂ H ₁₃ ClN ₂ O ₂ S	284,4	F 1379C	89,2 %
29		C ₁₂ H ₁₃ ClN ₂ O ₂ S	284,5	F 94,19C	90,7 %
30		C ₁₂ H ₁₃ ClN ₂ O ₂ S	284,5	F 1299C	89 %
31		C ₁₂ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O ₂ S	319	F 121,59C	71 %
32		C ₁₂ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O ₂ S	319	F 1209C	83,5 %
33		C ₁₂ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O ₂ S	319	F 1179C	74 %

Analysis Centesimal	
C%	H% N%
C : 57,60	5,69 11,20
T : 57,64	6,58 11,22
C : 50,62	4,57 9,84
T : 50,95	4,56 10,07
C : 50,62	4,57 9,84
T : 50,59	4,61 9,84
C : 50,62	4,57 9,84
T : 50,62	4,62 9,83
C : 45,14	3,76 8,78
T : 45,22	3,89 8,70
C : 45,14	3,76 8,78
T :	
C : 45,14	3,76 8,78
T : 45,09	3,77 8,83

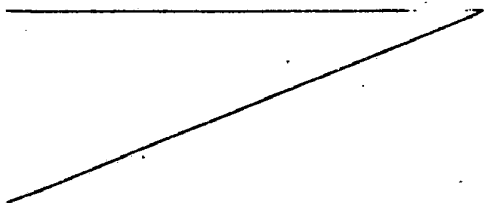
420000



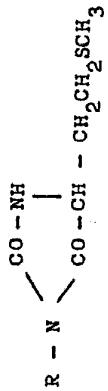
Compuesto N°	R	Estructura obtenida				Anali
		Fórmula bruta	P.M.	Constante física	Rendimiento	
27		$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	250	F 110,5°C	86 %	C : T :
28		$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}$	284,4	F 137°C	89,2 %	C : T :
29		$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}$	284,5	F 94,1°C	90,7 %	C : T :
30		$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}$	284,5	F 129°C	89 %	C : T :
31		$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	319	F 121,5°C	71 %	C : T :
32		$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	319	F 120°C	83,5 %	C : T :
33		$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	319	F 117°C	74 %	C : T :



Analysis Centesimal			
	C%	H%	N%
C :	57,60	5,60	11,20
T :	57,64	6,58	11,22
C :	50,62	4,57	9,84
T :	50,95	4,56	10,07
C :	50,62	4,57	9,84
T :	50,59	4,61	9,84
C :	50,62	4,57	9,84
T :	50,62	4,62	9,83
C :	45,14	3,76	8,78
T :	45,22	3,89	8,70
C :	45,14	3,76	8,78
T :			
C :	45,14	3,76	8,78
T :	45,09	3,77	8,83

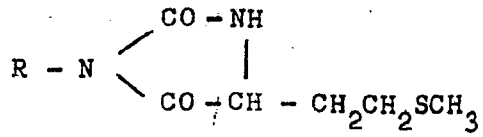


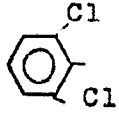
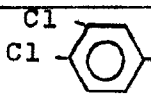
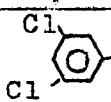
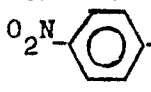
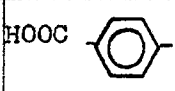
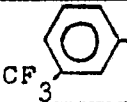
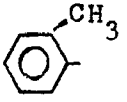
426



Compuesto No.	R	Estructura obtenida			Análisis centesimal			
		Fórmula bruta	P.M.	Constante física	Rendimiento.	C%	H%	N%
34		C ₁₂ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O ₂ S	319	F 1369C	60 %	C : 45,14 T : 44,99	H : 3,76 3,68	N : 8,78 8,73
35		C ₁₂ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O ₂ S	319	F 109,29C	73,3 %	C : 45,14 T : 45,05	H : 3,76 4,09	N : 8,78 8,81
36		C ₁₂ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O ₂ S	319	F 1269C	78,5 %	C : 45,14 T : 45,08	H : 3,76 3,82	N : 8,78 8,84
37		C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O ₄ S	295	F 153,49C	65 %	C : 48,81 T : 49,05	H : 4,41 4,17	N : 14,24 14,24
38		C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₄ S	294	F 2509C	53 %	C : 53,1 T : 53,26	H : 4,76 4,93	N : 9,52 9,53
39		C ₁₃ H ₁₃ F ₃ N ₂ O ₂ S	318	F 1009C	76 %	C : 49,06 T : 48,97	H : 4,09 4,05	N : 8,81 8,75
40		C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₂ S	264	F 1249C	83,4 %	C : 59,09 T : 59,17	H : 6,06 6,08	N : 10,61 10,58

426325



Compuesto N°	R	Estructura obtenida				Análisis
		Fórmula bruta	P.M.	Constante física	Rendimiento.	
34		$C_{12}H_{12}Cl_2N_2O_2S$	319	F 136°C	60 %	C : T :
35		$C_{12}H_{12}Cl_2N_2O_2S$	319	F 109,2°C	73,3 %	C : T :
36		$C_{12}H_{12}Cl_3N_2O_2S$	319	F 126°C	78,5 %	C : T :
37		$C_{12}H_{13}N_3O_4S$	295	F 153,4°C	65 %	C : T :
38		$C_{13}H_{14}N_2O_4S$	294	F 250°C	53 %	C : T :
39		$C_{13}H_{13}F_3N_2O_2S$	318	F 100°C	76 %	C : T :
40		$C_{13}H_{16}N_2O_2S$	264	F 124°C	83,4 %	C : T :



169

Análisis centesimal

	C%	H%	N%
C :	45,14	3,76	8,78
T :	44,99	3,68	8,73

C :	45,14	3,76	8,78
T :	45,05	4,09	8,81

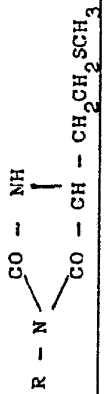
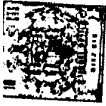
C.:	45,14	3,76	8,78
T.:	45,08	3,82	8,84

C :	48,81	4,41	14,24
T :	49,05	4,17	14,24

C :	53,1	4,76	9,52
T :	53,26	4,93	9,53

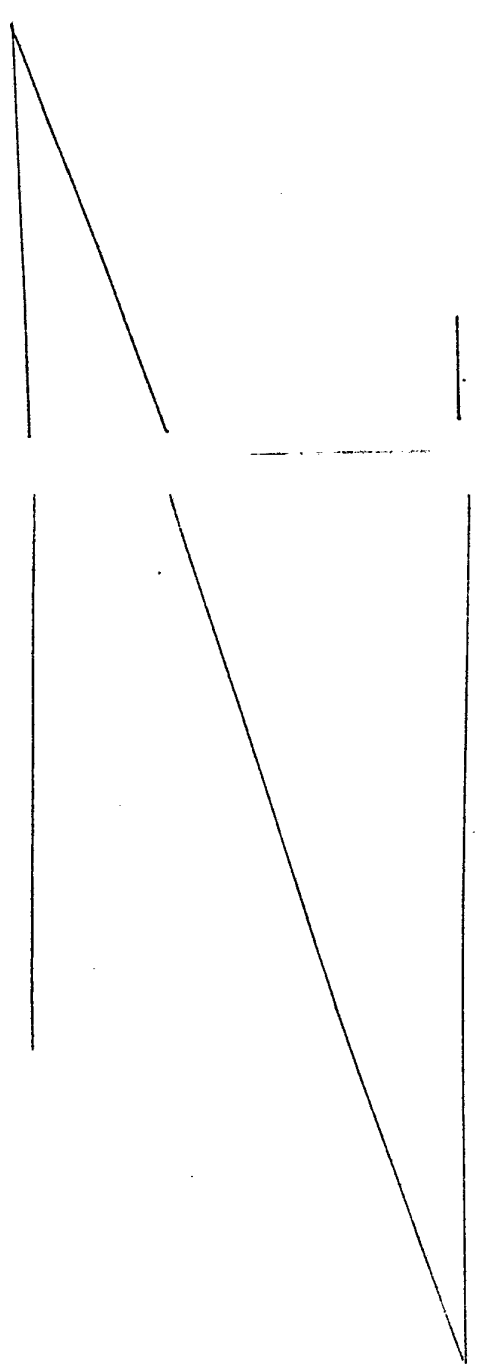
C :	49,06	4,09	8,81
T :	48,97	4,05	8,75

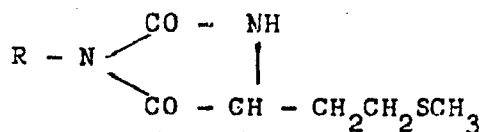
C :	59,09	6,06	10,61
T :	59,17	6,08	10,58

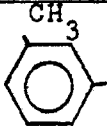
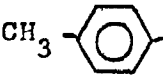
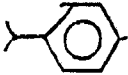
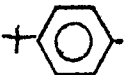
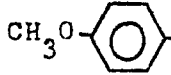
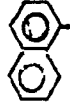


Compuesto No	R	Estructura obtenida			Rendimiento
		Fórmula Bruta	P.M.	Constante física	
41		C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₂ S	264	F 97 ^o C	89,4 %
42		C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₂ S	264	131 ^o C	85 %
43		C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O ₂ S	292	F 127,4 ^o C	77 %
44		C ₁₆ H ₂₂ N ₂ O ₂ S	306	F 149,3 ^o C	85,7 %
45		C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₃ S	280	F 128,10	85 %
46		C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂ S	300	F 121 ^o C	73 %
47	CH ₃ -	C ₇ H ₁₂ N ₂ O ₂ S	188	F 104 ^o C	90,5 %

Análisis Centesimal	
C%	H%
C : 59,09	6,06
T : 59,10	6,14
C : 59,09	6,06
T : 59,26	5,73
C : 61,64	6,85
T : 61,58	6,86
C : 62,75	7,19
T : 62,88	7,01
C : 55,71	5,71
T : 55,67	5,76
C : 64,0	5,33
T : 64,09	5,30
C : 44,68	6,38
T : 44,71	6,42



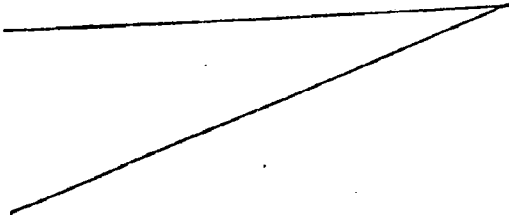


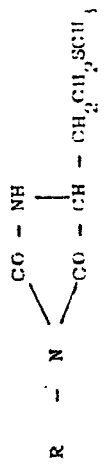
Compuesto N°	R	Estructura obtenida				Análisis
		Fórmula Bruta	P.M.	Constante física	Rendimiento	
41		$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	264	F 97°C	89,4 %	C : 5 T : 5
42		$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	264	F 131°C	85 %	C : 5 T : 5
43		$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	292	F 127,4°C	77 %	C : 6 T : 6
44		$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	306	F 149,3°C	85,7 %	C : 6 T : 6
45		$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$	280	F 128,10	85 %	C : 5 T : 5
46		$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	300	F 121°C	73 %	C : 5 T : 5
47	CH_3-	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	188	F 104°C	90,5 %	C : 5 T : 5



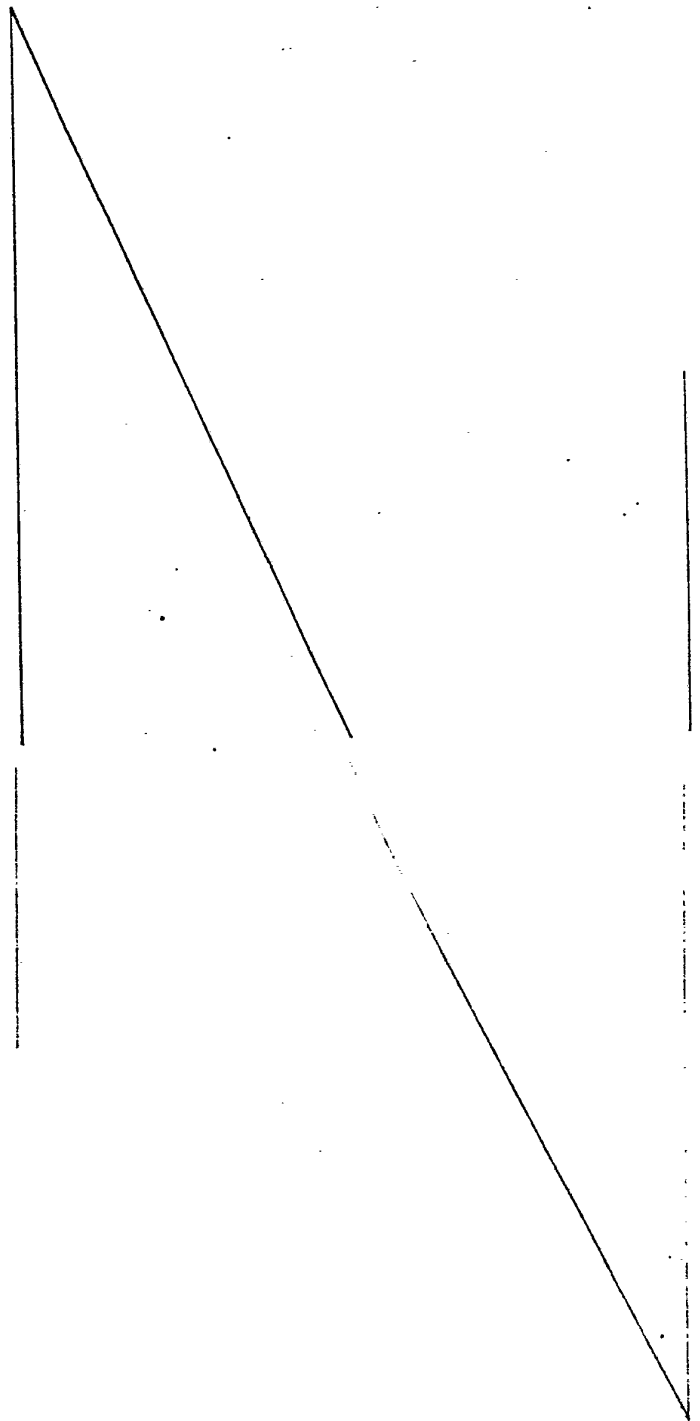
Analisis Centesimal

	C%	H%	N%
C :	59,09	6,06	10,61
T :	59,10	6,14	10,43
C :	59,09	6,06	10,61
T :	59,26	5,73	10,50
C :	61,64	6,85	9,59
T :	61,58	6,86	9,59
C :	62,75	7,19	9,15
T :	62,88	7,01	9,16
C :	55,71	5,71	10,00
T :	55,67	5,76	10,02
C :	64,0	5,33	9,33
T :	64,09	5,30	9,22
C :	44,68	6,38	14,89
T :	44,71	6,42	14,89

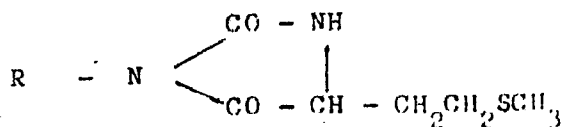


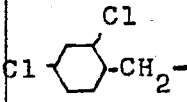



Compuesto No	R	Estructura obtenida			Análisis Centesimal			
		Fórmula bruta	P.M.	Constante física	Rendimiento	C%	H%	N%
48		$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2\text{S}$	333	F 154,6 °C	86 %	C : 46,85 T : 46,90	H : 4,20 T : 4,23	N : 8,41 T : 8,38
49		$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	256	F 110,8 °C	74 %	C : 56,25 T : 56,26	H : 7,81 T : 7,79	N : 10,94 T : 10,80
50	H	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	174	F 105 °C	41,3 %	C : 41,34 T : 41,15	H : 5,75 T : 5,73	N : 16,09 T : 15,91



420000



Compuesto N°	R	Estructura obtenida			
		Fórmula bruta	P.M.	Constante física	Rendimiento
48		$C_{13}H_{14}N_2O_2Cl_2S$	333	F 154,6 °C	86 %
49		$C_{12}H_{20}N_2O_2S$	256	F 110,8 °C	74 %
50	H	$C_6H_{10}N_2O_2S$	174	F 105 °C	41,3 %

Análisis

C :
T :

C :
T :

C :
T :



Análisis Centesimal

	C%	H%	N%
C :	46,85	4,20	8,41
T :	46,90	4,23	8,38

C :	56,25	7,81	10,94
T :	56,26	7,79	10,80

C :	41,34	5,75	16,09
T :	41,15	5,73	15,91



423

5 Se vierten lentamente 189 g (1 mol) del isocianato derivado del éster metílico de la (DL) metionina en una solución piridínica de β -alanina (89 g, 1 mol). La reacción se efectúa espontáneamente con eliminación de metanol. El medio reaccional se concentra entonces en seco a presión reducida. Se purifica el residuo por recristalización en dicloroetano.

Rendimiento: 39%

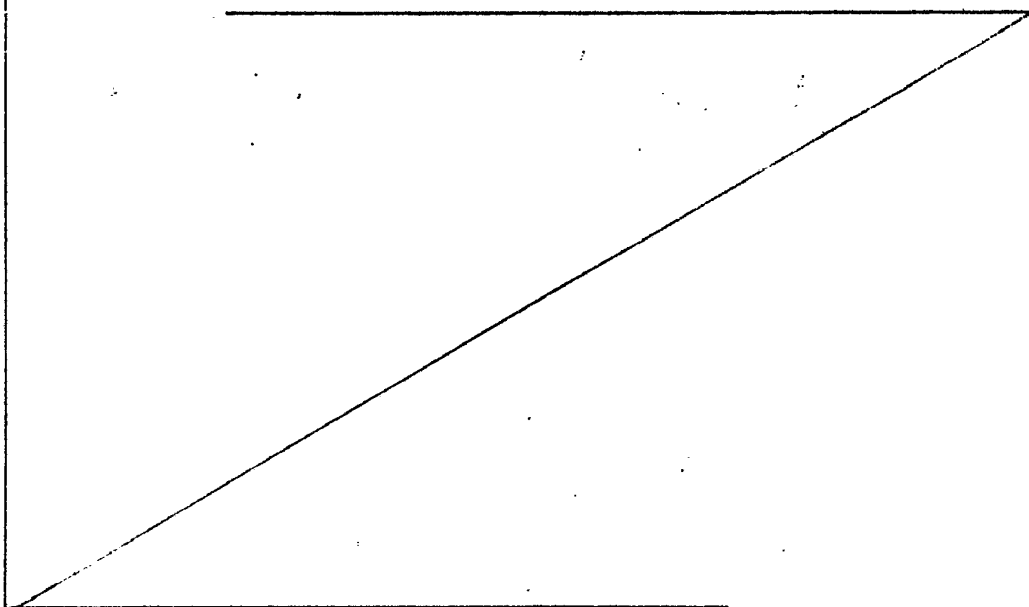
Temperatura de fusión: 113°C

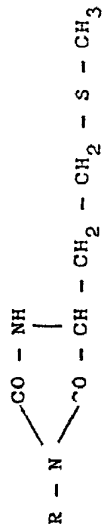
10 Análisis centesimal para $C_9H_{14}N_2O_4S$

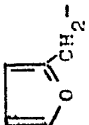


	C	N	N	S
Calculado	43,80	5,58	11,36	13,01
Hallado	43,66	6,08	11,34	13,03

Ejemplos 52 a 54

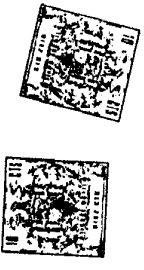
15 Se actúa como en el ejemplo anterior, pero utilizando una amina apropiada. Las características de los productos obtenidos y los rendimientos se consignan en la tabla siguiente:

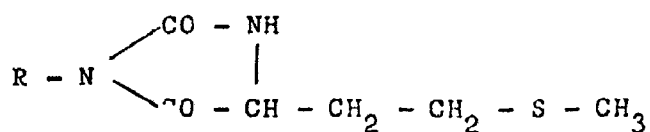


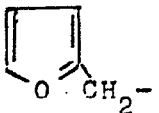
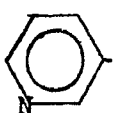
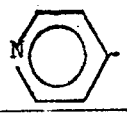


Compuesto No	R	Estructura Obtenida			Rendimiento
		Fórmula bruta	P.M.	Constante física	
52		C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O ₃ S	254	F 103,7°C	39,5 %
53		C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₃ S	251	F 140,2°C	72 %
54		C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₃ S	251	F 157,3°C	62,5 %

Análisis centesimal		
	C%	N%
C :	51,97	5,51
T :	52,12	5,13
C :	52,59	5,18
T :	52,59	5,19
C :	52,59	5,18
T :	52,80	5,00





Coripues- to Nº	R	Estructura Obtenida				Análi
		Fórmula bruta	P.M.	Constante física	Rendimien- to	
52		$C_{11}H_{14}N_2O_3S$	254	F 103,7°C	39,5 %	C : T :
53		$C_{11}H_{13}N_3O_2S$	251	F 140,2°C	72 %	C : T :
54		$C_{11}H_{13}N_3O_2S$	251	F 157,3°C	62,5 %	C : T :



Análisis centesimal

	C%	H%	N%
C :	51,97	5,51	11,02
T :	52,12	5,13	10,99
C :	52,59	5,18	16,73
T :	52,59	5,19	16,70
C :	52,59	5,18	16,73
T :	52,80	5,00	16,79



Ejemplo 55: Preparación de la 1-metil, 3-fenil, 5-(metiltioetil) hidantofina

Se calienta en reflujo durante ocho horas una solución acetónica de 250 g (1 mol) de 3-fenil, 5-metiltioetil hidantofina (compuesto 27) y 126 g (1 mol) de sulfato de metilo a la que se añade, bajo agitación, 138 g (1 mol) de carbonato potásico. La concentración de la solución acetónica está incluida entre 0,5 y 1 mol/litro. Al terminar la reacción, se separan por filtración las sales de potasio y la acetona se elimina por evaporación. Al enfriamiento, el residuo cristaliza. Este último puede recrystalizarse en metanol.

Rendimiento: 55%

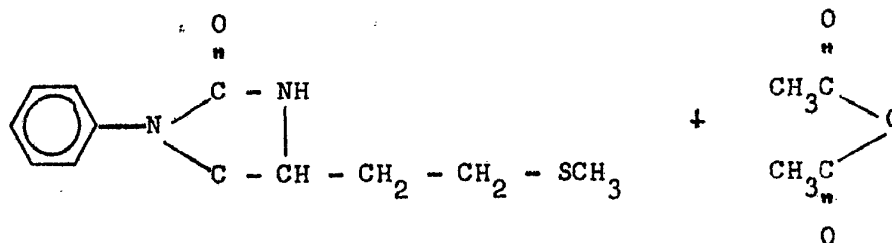
Temperatura de fusión: 68°C

Análisis centesimal para $C_{13}H_{16}N_2O_2S$

%	C	H	N
Calculado	59,09	6,06	10,60
Hallado	59,07	6,05	10,67

Ejemplo 56: Preparación de la 1-acetil, 3-fenil, 5-(metiltioetil)-hidantofina

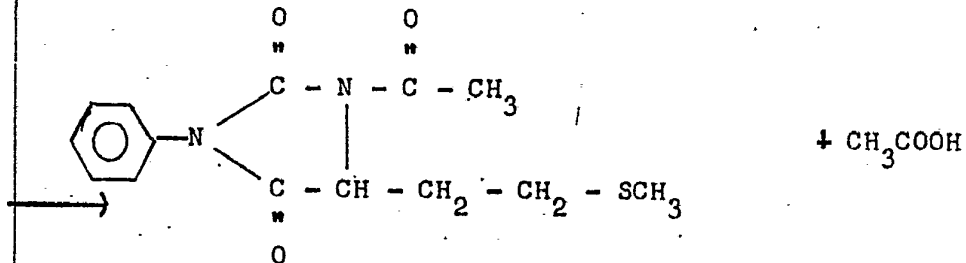
Se calienta en reflujo y durante 3 horas una mezcla de 250 g (1 mol) del compuesto 27, 500 cm³ de anhídrido acético y de 25 g de acetato de sodio fundido. Después de evaporación de la fracción volátil, se recupera el residuo con agua. Los cristales se recrystalizan en etanol diluido. El esquema de la reacción es el siguiente:



426566



5



Rendimiento: 91%

Temperatura de fusión: 84°C

Análisis centesimal para C₁₄H₁₆N₂S

10

%	C	H	N
Calculado	57,53	5,47	9,58
Hallado	57,53	5,49	9,63

Ejemplo 57 Preparación de 1-^β-cloroetoxi-carbonil), 3-fenil, 5-(metiltioetil)-hidantoína

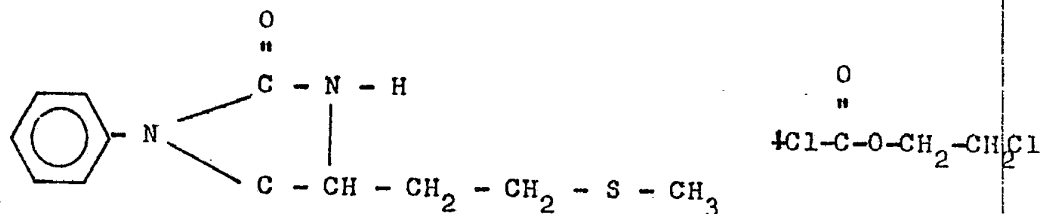
15

x

20

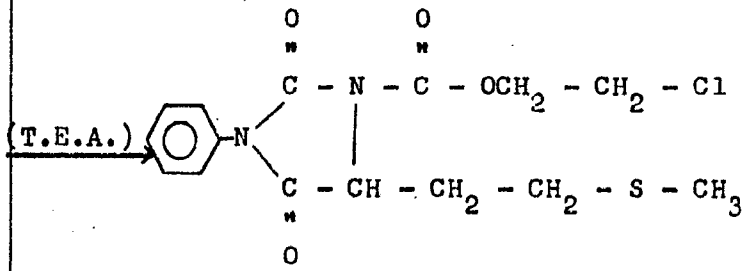
Se vierten, gota a gota, 143 g (1 mol) de cloroformiato de β-cloroetilo en una solución, en cloroformo, de 250 g (1 mol) del compuesto 27 y 101 g (1 mol) de trietilamina (T.E.A.). La concentración media es de aproximadamente 1 mol por litro. La reacción se continúa por calentamiento en reflujo durante cinco horas. Después de lavado en agua de la fracción orgánica, se evapora el disolvente a presión reducida. El compuesto anunciado se aísla por cristalización fraccionada en metanol.

25



30

42000



Rendimiento: 78%

Temperatura de fusión: 104°C

Análisis centesimal para $C_{15}H_{17}ClN_2O_2S$

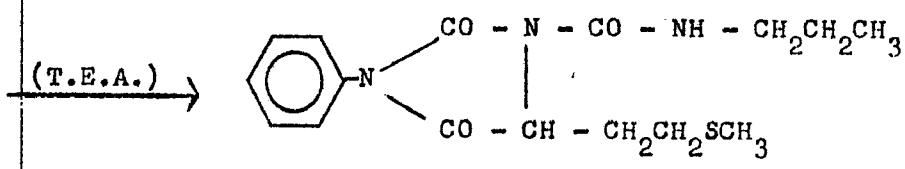
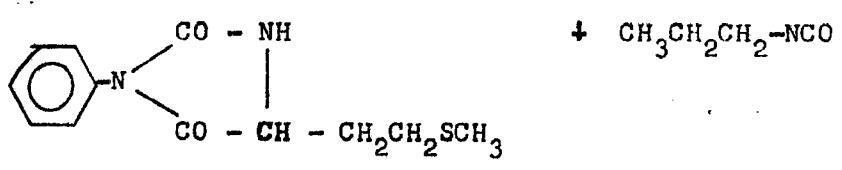
10

%	C	H	N	Cl
Calculado	50,51	4,77	7,85	9,95
Hallado	50,54	4,83	7,86	9,98

Ejemplo 58: Preparación de la 1(n-propilcarbomoil) 3-fenil, 5-(metiltioetil) hidantoina

15 Se ponen en reflujo durante varias horas 125 g del compuesto 27 (0,5 mol), 42,5 g (0,5 mol) de isocianato de propilo, y 50 g (0,5 mol) de T.E.A., todo ello en solución en acetona anhidra.

20 Después de control de final de reacción, se expulsan los disolventes a presión reducida y el residuo se recrystaliza en metanol.



Rendimiento: 86, 5%

Temperatura de fusión: 84°C

30

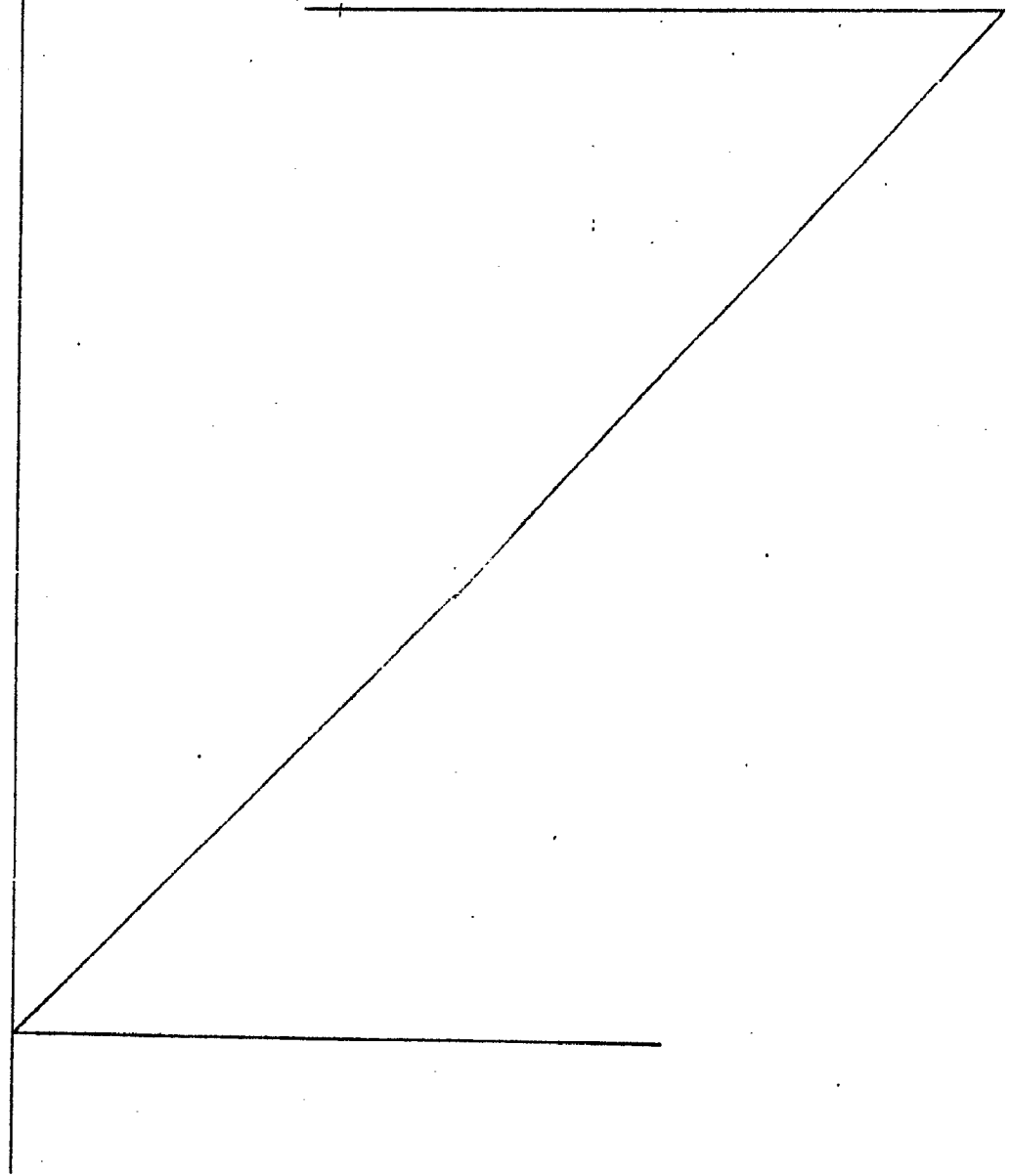
426500



Ejemplos 60 a 62:

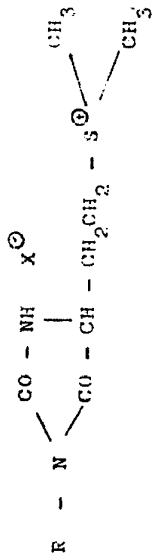
Se actúa como en el ejemplo anterior, variando la hidantofina, o el halogenuro de metilo, o ambos. La característica de los conceptos obtenidos y sus rendimientos se dan en la tabla siguiente:

5


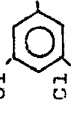
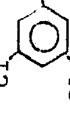



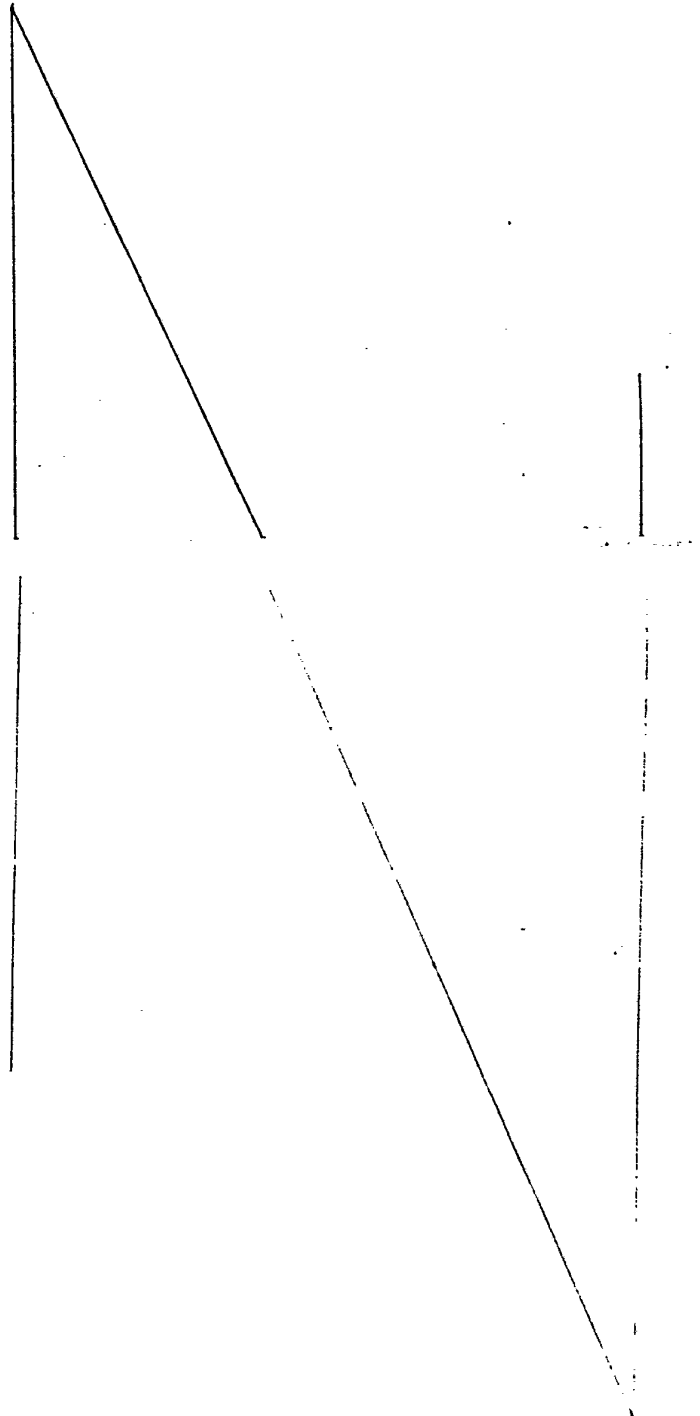
426586

-28-

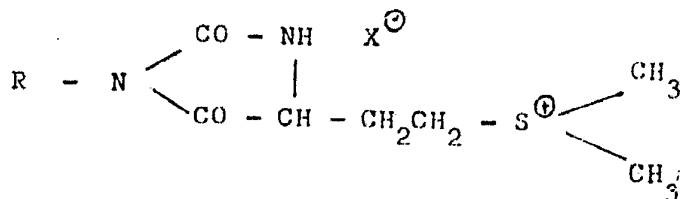


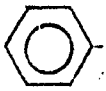
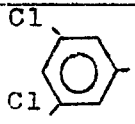
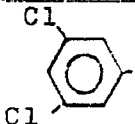
1000000

Compu- to No	R	X ⁻	Estructura obtenida		Rendimiento	Análisis centesimal		
			Fórmula Bruta	Constante física		C %	H %	N %
60		Br [⊖]	C ₁₃ H ₁₇ BrN ₂ O ₂ S	F 155,9	40,6 %	C : 45,22 T : 45,36	H : 4,93 4,98	N : 8,12 8,16
61		I [⊖]	C ₁₃ H ₁₅ Cl ₂ IN ₂ O ₂ S	F 117,58C	42 %	C : 35,9 T : 35,32	H : 3,26 3,58	N : 6,07 5,98
52		 Br [⊖]	C ₁₃ H ₁₅ BrCl ₂ N ₂ O ₂ S	F 153,68C	19,6 %	C : 37,68 T : 36,21	H : 3,62 4,06	N : 6,76 6,88



426586



Compues- to Nº	R	X ⁻	Estructura obtenida			A
			Fórmula Bruta	Constante física	Rendimiento	
60		Br [⊖]	C ₁₃ H ₁₇ BrN ₂ O ₂ S	F 155,9	40,6 %	C : 4 T : 4
61		I [⊖]	C ₁₃ H ₁₅ Cl ₂ IN ₂ O ₂ S	F 117,5°C	42 %	C : 3 T : 3
52		Br [⊖]	C ₁₃ H ₁₅ BrClN ₂ O ₂ S	F 153,8°C	19,6 %	C : 3 T : 3



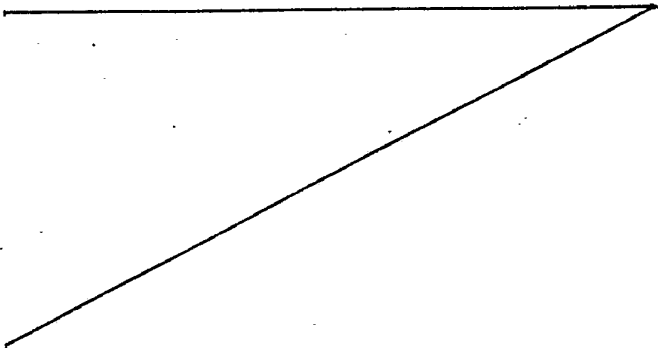
1/2 50000

Análisis centesimal

	C%	H%	N%
C :	45,22	4,93	8,12
T :	45,36	4,98	8,16

C :	39,9	3,26	6,07
T :	35,32	3,58	5,98

C :	37,68	3,62	6,76
T :	38,21	4,06	6,88



426586



Las propiedades biológicas de los compuestos según la invención se ponen de relieve con pruebas en las que las plantas o granos se tratan según varios procedimientos que dependen fundamentalmente de la naturaleza de las plantas que sirven de prueba y de las respuestas que se piensan obtener.

A continuación se entenderá por "solución", bien una solución acuosa si la materia activa es hidrosoluble, bien, en caso contrario, una dispersión acuosa de un polvo humectable al 20% de materia activa.

Según un primer procedimiento denominado de tratamiento de raíz, aplicable al guisante, se colocan plántulas de 2 a 6 días de edad de dos variedades, una enana "Petit Provençal", la otra gigante "Alaska", en la superficie de una solución que contiene de 1 a 10 g/l de la materia que se quiere probar, encontrándose sumergida la raíz. Al cabo de 3 a 5 días, se observa y se anota la evolución biométrica y morfológica de las plántulas.

Para otras plantas tales como las judías, los tomates, el maíz, el algodón, el girasol, el pepinillo, el crisantemo, en la fase de 2 a 4 hojas, así como los árboles frutales, plataneros, etc., se tratan las hojas por pulverización con ayuda de una solución que contiene de 1 a 10 g/l de la materia que se quiere probar. A continuación se toma nota de la evolución biométrica y morfológica de las plantas al cabo de 8 días, 25 días, 1 mes e incluso 6 meses, para algunas, como los árboles frutales.

Con plantas tales como el maíz, el tomate, el tabaco, el algodón, la cebada, el guisante, la mostaza, se pueden también sumergir semillas de estas plantas durante

440000 426586



24 horas en una solución de 1 a 10 g/l de la materia que se quiere probar. A continuación se siembran las semillas tratadas. Se toma nota de la evolución biométrica y morfológica en el tiempo.

5
10

En la mayor parte de las pruebas con cebada, se colocan las semillas de esta planta que se quiere hacer germinar en la superficie de una solución que contiene de 1 a 10 g/l de la materia de prueba. Se toma nota de la evolución biométrica y morfológica de las plántulas al cabo de 3 y 5 días.

15

Finalmente, por lo que se refiere a ciertas pruebas relativas a la maduración de la fruta, se sumergen durante 24 horas frutas verdes calibradas tomadas a un mismo nivel de la planta en una solución a concentraciones que van de 1 a 10 g/l de la materia que se quiere probar. Se toma nota del avance de la maduración externa e interna de la fruta.

20

Utilizando estos métodos se estudia, en los ejemplos siguientes, varios modos de acción de los productos según la invención en el crecimiento de las plantas citadas.

Ejemplo I - reducción de la altura.

Se mide la altura de los epicotíleos y las distancias entre nudos de las especies tratadas con relación a controles.

25

En estas condiciones, se observa que a la dosis de 1 g/l para el guisante y la cebada y 5 g/l para el maíz, el girasol, el algodón, la judía, el tomate, los compuestos 1, 18, 20, 26, 27, 51, 54, 55, 61 y 62 provocan una reducción de tamaño del 16 al 45%, mientras que la DL metionina no tiene ningún efecto en estas plantas.

30

Ejemplo II - modificación del desarrollo de



426586

las yemas laterales.

El control se efectúa contando el número de yemas laterales y midiendo su longitud en el tiempo.

En estas condiciones, se observa que, a dosis comprendidas entre 1 y 10 g/l:

- los compuestos 1, 5, 10, 11, 27, 29, 30, 35, 43, 47 y 59 provocan un aumento de las ramificaciones y un desarrollo importante de las yemas laterales en el tomate, la judía, y el crisantemo;
- los compuestos 17, 20, 21, 41, 42, 52, 55 y 56 disminuyen el desarrollo de las yemas laterales.

Ejemplo III - Abscisión de las hojas.

El control se efectúa contando el número de hojas que caen para apreciar la propiedad de las materias activas para acelerar la caída de las hojas.

En estas condiciones, se observa que:

- a la dosis de 10 g/l, los compuestos 17, 29, 46, 47, 56, 57 y 60 provocan de un 50 a un 80% de abscisión de las hojas en la judía;
- a dosis de 1,2 a 5 kg/ha, los compuestos 27, 35 y 46 provocan de un 77 a un 90% de abscisión de las hojas en el algodón. Estos últimos resultados se han obtenido en pleno campo.

La DL metionina no da ninguna abscisión.

Ejemplo IV: acción en la maduración y coloración de la fruta.

426586

-32-



5 Se procede por remoje de las frutas verdes del manzano del género Solanum pseudocapsicum por una parte en los productos que se quieren probar, pero igualmente en un compuesto conocido de comparación: la metionina, reservándose un control para la comparación.

Después de remojo, las frutas se disponen en recipientes transparentes con absorbedores de CO_2 , todo ello en invernadero.

10 En estas condiciones se observa que mientras que los controles maduran en 12 días, las frutas tratadas con metionina maduran en 10 días, y las frutas tratadas con los compuestos 1, 10, 27, 35 maduran en 3 días.

15 En pruebas al aire libre con plataneros, realizándose los tratamientos por pulverización, se ha observado una aceleración de la maduración con los compuestos 11, 27, 35, 46, que permiten una reagrupación de la recolección, que puede pasar de una duración de 12 días a 6.

Ejemplo V: Acción en la floración y la fructificación.

20 Para control, se toma nota del número de flores y/o de frutos de las plantas tratadas con relación a un control no tratado. Se vigilan también los retrasos o avances provocados en la floración.

En estas condiciones se observa que:

- 25 - a la dosis de 5 g/l, los compuestos 11 y 36 aumentan en un 100% la recolección de judías;
- a la misma dosis de 5 g/l, los compuestos 17, 18, 20 y 21 aumentan de un 20 a un 30- 50% el número de frutos en las judías;

1426586



-33-

- a la misma dosis de 5 g/l, los compuestos 14, 17, 24, 25, 26, 37, 38, 46 y 49 retardan de 5 a 6 días la floración en la judía y el pepinillo;

- en pruebas efectuadas al aire libre, los compuestos 11, 27, 35 y 46 provocan la floración de los plataneros.

Ejemplo VI: Acción en la germinación.

Se toma nota de la disminución de la floración de las semillas tratadas con relación a semillas de control no tratadas.

En estas condiciones, se observa que los compuestos 5 y 47 provocan un bloqueo de la germinación de un 66% de las semillas de maíz. Este bloqueo es provisional a la dosis de 1 g/l y se convierte en definitivo a la dosis de 10 g/l.

Ejemplo VII: Efecto de epinastia.

Se observan las deformaciones por torsión provocadas en los tallos de las plantas. En estas condiciones, se comprueba que el producto 44, a la dosis de 10 g/l provoca fuertes deformaciones en el guisante, tratado a través de la raíz.

Ejemplo VIII: Acción en la coloración de las hojas.

Se compara la coloración verde de las hojas con el tratamiento de pulverización con la coloración de las nuevas hojas que salen de los brotes laterales.

En estas condiciones, se observa que los compuestos 4, 5, 10, 22, 24, 25, 26, 29, 30, 35, 46, 47, 48, 49, 56 y 57 dan a las nuevas hojas de judía y tomate una co-



426586

loración verde oscuro. Esto queda confirmado por la dosificación de la clorofila, cuya cantidad se duplica en las zonas tratadas con los productos anteriormente mencionados.

5 Estos ejemplos demuestran perfectamente las
notables propiedades de los compuestos según la invención
que pueden utilizarse por consiguiente en todo tipo de plan-
tas, como las de los grandes cultivos, cultivos industriales,
cereales, frutas, legumbres, plantas ornamentales, plantas
medicinales y de perfumes, con el fin de aumentar los rendi-
10 mientos, facilitar las recolecciones, por ejemplo, por absci-
sión de las hojas, impedir la maduración de los frutos, favo-
recer la ramificación, modificar el porte, provocar la induc-
ción floral (aparición de flores), retardar la floración pa-
ra licar contra las heladas, reducir el tamaño para obtener
15 plantas más apretadas, etc.

Las dosis utilizables varían en grandes lí-
mites en función del efecto buscado, de la especie de la plan-
ta, de su fase de tratamiento, del suelo y de las condicio-
nes climáticas. En general, conviene dosis comprendidas en-
20 tre 0,1 y 10 g/l.

Para su empleo en la práctica, los compues-
tos según la invención rara vez se utilizan solos. Casi siem-
pre forman parte de formulaciones que, en general, compren-
den, además de la materia activa, según la invención, un so-
25 porte, un agente tensioactivo, o ambos a la vez.

El término "soporte" según el sentido de
la presente descripción designa una materia, orgánica o mi-
neral, natural o sintética, con la que se asocia la materia
activa para facilitar su aplicación a la planta, a las semi-
30 llas o al suelo, o su transporte o manipulación. El soporte

426586



puede ser sólido (arcillas, silicatos naturales o sintéticos, resinas, ceras, abonos sólidos...) o fluido (agua, alcoholes, cetonas, fracciones de petróleo, hidrocarburos clorados, gases licuados).

5

El agente tensioactivo puede ser un agente emulsionante, dispersante o humectante que puede ser iónico o no iónico. Se puede citar, por ejemplo, las sales de los ácidos poliacrílicos, los ácidos sulfínicos de lignina, los condensados de óxido de etileno en alcoholes grasos, ácidos grasos o aminas grasas.

10

Las composiciones según la invención pueden prepararse en forma de polvos humectables, polvos para espolvorear, granulados, soluciones concentradas emulsionables, emulsiones, concentrados en suspensión y aerosoles.

15

Los polvos humectables según la invención pueden prepararse de manera que contengan de un 20 a un 25% en peso de materia activa y contienen habitualmente, además de un soporte sólido, de un 0 a un 5% de agente humectante, de un 3 a un 10% en peso de un agente dispersante, y cuando es necesario, de un 0 a un 10% en peso de uno o varios estabilizantes y/u otros adhesivos, como agentes de penetración, adhesivos o agentes antiterrones, colorantes, etc...

20

A título de ejemplo, he aquí la composición de un polvo humectable, cuyos porcentajes se expresan en peso:

25

- materia activa	50%
- lignosulfato de calcio (defloculante)	5%
- sulfonato de isorpopilnaftaleno (humectante)	1%
- sílice anti-terrónes	5%
- carga de caolín	39%

30

426586

-36-



5 Los concentrados emulsionables aplicables en pulverización contienen habitualmente, además del disolvente y, cuando es necesario, un co-disolvente, de un 10 a un 50% en peso/volumen de materia activa, de un 2 a un 20% en peso/volumen de aditivos apropiados, como estabilizantes, agentes de penetración, inhibidores de corrosión y colorantes y adhesivos.

10 Los concentrados en suspensión igualmente aplicables en pulverización, se preparan de manera que se obtenga un producto fluido, estable, que no se deposita y contienen habitualmente de un 10 a un 75% en peso de materia activa, de un 0,5 a un 15% en peso de agente tensioactivos, de un 0,1 a un 10% en peso de agentes anti-sedimento como coloides protectores y agentes tixótrópicos, de un 0 a un 10%
15 en peso de aditivos apropiados, como agentes antiespumantes, inhibidores de la corrosión, esterilizantes, agentes de penetración y adhesivos, y como soporte, agua o un líquido orgánico en el que la materia activa es sensiblemente insoluble; ciertas materias sólidas orgánicas o sales minerales
20 pueden disolverse en el soporte para ayudar a impedir la sedimentación o como anticongelantes para el agua.

25 En el marco general de la presente invención se incluyen las dispersiones y emulsiones acuosas, por ejemplo composiciones obtenidas diluyendo con ayuda de agua un polvo humectable o un concentrado emulsionable según la invención. Estas emulsiones pueden ser del tipo de agua en aceite o del tipo en aceite en agua y pueden tener una consistencia espesa como la de una "mayonesa".

30 Las composiciones según la invención pueden contener otros ingredientes, por ejemplo coloides protec

426586

-37-



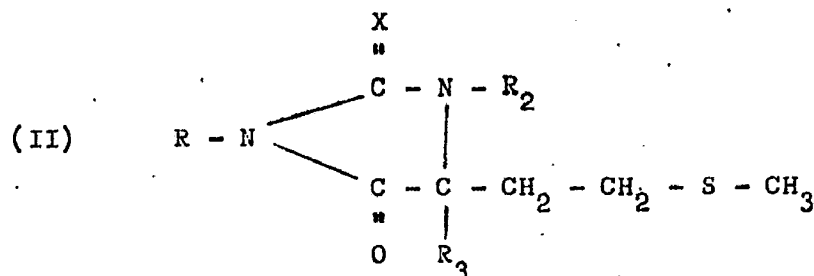
tores, adhesivos o espesantes, agentes tixótopos, estabilizantes o secuestrantes, así como otras materias activas contenidas con propiedades pesticidas, en particular insecticidas, fungicidas o reguladoras del crecimiento.

5 Todas estas composiciones pueden aportarse a las plantas por diversos procedimientos tales como la pulverización en la parte aérea de las plantas, el remojo de las semillas, las plantas, los terrones, las raíces o los frutos, el riego del suelo, la inyección a la planta, etc.

10 NOTA .-

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 Francia, nº 73-19.579, de fecha de 22 de mayo de 1.973, 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 DE FABRICACION DE NUEVOS DERIVADOS DE LA HIDANTOINA; caracterizándose por lo siguiente:

25 1ª.- Procedimiento de fabricación de nuevos derivados de la hidantoina, de fórmula II,

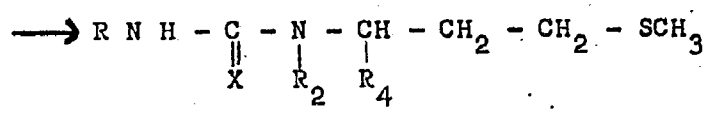
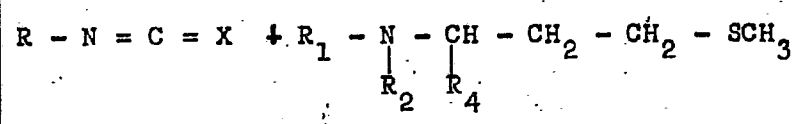


30

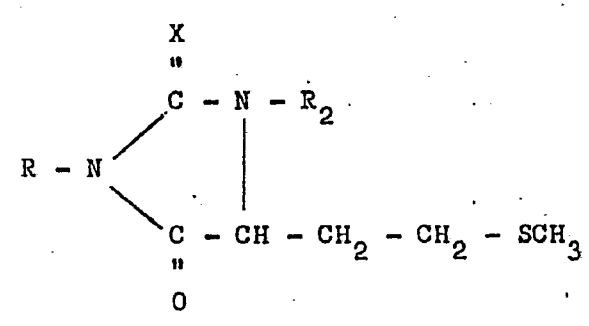
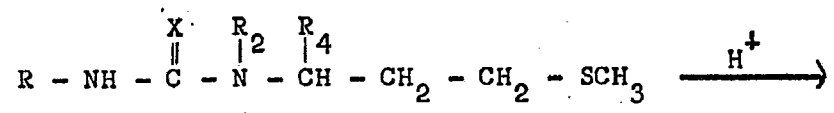
426580



5 y sus sales, particularmente de sulfonio, en la que: - R es hidrógeno, un radical alquilo, alquilo halogenado, cicloalquilo, arilo, eventualmente sustituido (salvo el radical 3,5-diclorofenilo), aralquilo eventualmente sustituido, acilo, aroilo o un heterociclo eventualmente sustituido; - R₂ es hidrógeno, un alquilo (eventualmente halogenado o sustituido por un hidróxilo), formilo, acilo, carbamoilo mono- o disustituido en nitrógeno; R₃ es hidrógeno, un radical alquilo que
 10 contiene de 1 a 5 átomos de carbono; - R y R₂ no pueden ser a la vez hidrógeno; - R₄ es el radical ácido carboxílico o uno de sus derivados, éster, amida, nitrilo o una sal de un metal alcalino, alcalinotérreo o metal más pesado; - X es oxígeno o azufre, caracterizado porque comprende las etapas de hacer
 15 reaccionar, en un medio alcalino, un isocianato sobre un derivado de la metionina, para dar una urea según el esquema



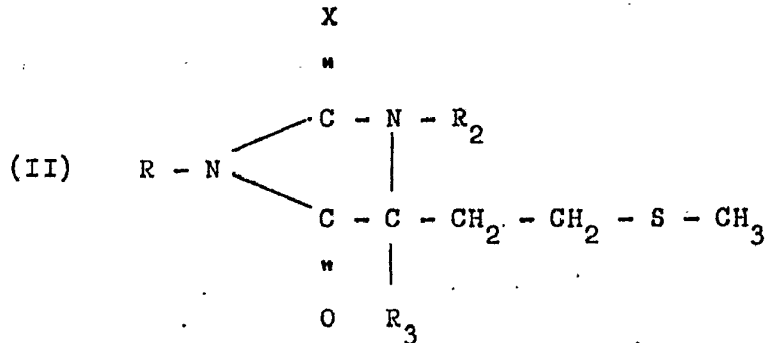
20 a continuación ciclar la urea obtenida en medio ácido en la hidantoina correspondiente, según el esquema



30 *AA*



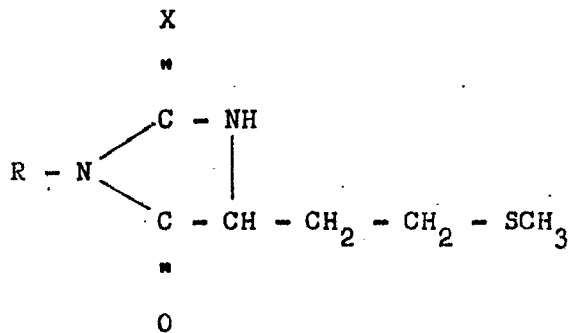
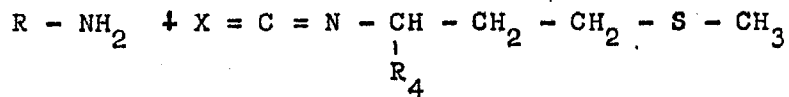
2.- Procedimiento de fabricación de nuevos derivados de la hidantoína de fórmula II,



10 y sus sales, particularmente de sulfonio, en la que: - R es hidrógeno, un radical alquilo, alquilo halogenado, cicloalquilo, arilo, eventualmente sustituido (salvo el radical 3,5-diclorofenilo), aralquilo eventualmente sustituido, acilo, aroilo o un heterociclo eventualmente sustituido; - R₂ es hidrógeno, un alquilo (eventualmente halogenado o sustituido

15 por un hidroxilo), formilo, acilo, carbamoilo mono- o disustituido en nitrógeno; - R₃, es hidrógeno, un radical alquilo que contiene de 1 a 5 átomos de carbono; - R y R₂ no pueden ser a la vez hidrógeno; - R₄ es el radical ácido carboxílico o uno de sus derivados, éster, amida, nitrilo o una sal de

20 un metal alcalino, alcalinotérreo o metal más pesado; - X es oxígeno o azufre, caracterizado porque comprende las etapas de: hacer actuar una amina sobre el isocianato derivado de un éster de la metionina, según el siguiente esquema:

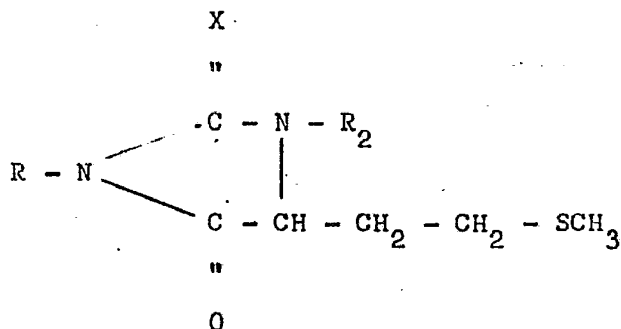


426586



-40-

a continuación eventualmente mezclar el compuesto obtenido con un reactivo R_2Z , en caliente, en presencia de un aceptador de ácido, según la reacción:



3a.- Procedimiento de fabricación de nuevos derivados de la hidantoína; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado.

Esta Memoria consta de 40 hojas escritas a máquina por una sola cara.

16 SET. 1974

Madrid,

PEPRO, Société pour le Développement et la Vente de Spécialités Chimiques.

J. GOMEZ ACEBO Y LIZOET

Prop. Firmado. L. Cayte Fernández