

3. COPIA

PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 15 452-Sa

Inf. de Hoja N 5/02

7518

*Memoria Descriptiva*

sobre:

Procedimiento para preparar composiciones reguladoras del crecimiento de plantas.

=====

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

=====

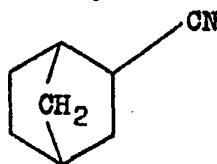
El presente invento se refiere a un procedimiento para preparar composiciones reguladoras del crecimiento de plantas, a base de 2-ciano-biciclo[2,2,1]heptano, como sustancia activa.

5

Ya se dió a conocer que el cloruro de (2-cloro-

etil)-trimetilamonio puede ser utilizado para ejercer influencia sobre el crecimiento de plantas. Así, por ejemplo, mediante el cloruro de (2-cloroetil)-trimetilamonio, pueden lograrse un acortamiento y un engrosamiento de los tallos de cereales y de otras plantas cultivadas (compárese: Patentes norteamericanas Nos. 3.318.910, 3.280.136, 3.264.317 y 3.270.027). Sin embargo, el efecto de esa sustancia, particularmente en el caso de bajas cantidades y concentraciones de aplicación, no siempre es del todo satisfactorio.

Se ha encontrado que el conocido 2-ciano-biciclo[2,2,1]heptano de la fórmula



muestra muy buenas propiedades reguladoras del crecimiento de plantas.

Sorprendentemente, el 2-ciano-biciclo[2,2,1]heptano aplicable según la invención muestra una eficacia reguladora del crecimiento de plantas considerablemente más fuerte que el cloruro de (2-cloroetil)-trimetilamonio conocido del estado de la técnica, que es la sustancia activa más parecida de igual orientación de actividad. Por consiguiente, la sustancia aplicable según el invento representa un valioso enriquecimiento de la técnica.

El 2-ciano-biciclo[2,2,1]heptano aplicable según la invención es conocido (compárese: Journal of American Chemical Society, 93 (1971) 5896 - 5897), pero la aplicación del compuesto de la fórmula (I) para la regulación del crecimiento de plantas es nueva.

El 2-ciano-biciclo[2,2,1]heptano es preparado, por ejemplo, de tal manera que se somete el 2-ciano-biciclo[2,2,1]hepteno-5 en solución metanólica a la hidrogenación en presencia de níquel de Raney y bajo adición de sulfato de hierro bivalente a una temperatura levemente elevada bajo una presión de 50 a 60 atmósferas. Para el aislamiento del producto se filtra la mezcla de reacción y se concentra por destilación del disolvente. El residuo que así queda, es sometido a una destilación en vacío.

La sustancia activa aplicable según el invento interviene en el proceso fisiológico del crecimiento de las plantas y, por ésto, puede ser empleada como agente regulador del crecimiento de plantas.

Los efectos de diferente índole de la sustancia activa dependen esencialmente del tiempo de aplicación en relación al estado de desarrollo de las semillas o de las plantas, así como de las concentraciones aplicadas.

Los reguladores del crecimiento de plantas son empleados para diversos fines que están relacionados con el estado de desarrollo de las plantas.

Con la sustancia activa puede inhibirse fuertemente el crecimiento de las plantas. Esta inhibición del crecimiento es de interés económico, en el caso de gramíneas puede reducirse la frecuencia de la siega (corte de cesped). Una inhibición del crecimiento es también de gran importancia en el caso de cereales, en vista de que puede reducirse o hasta evitarse completamente el peligro de que se echen por el suelo.

En el caso de muchas plantas cultivadas, la inhibición del crecimiento vegetativo permite una plantación más densa del cultivo, con el resultado de poder lograrse un mayor ren-

dimiento por unidad de superficie del suelo.

Un mecanismo ulterior del aumento del rendimiento con agentes inhibidores reside en que las sustancias nutritivas benefician a mayor grado a la formación de flores y frutas, mientras que es restringido el crecimiento vegetativo.

Con el regulador del crecimiento de plantas puede lograrse también una activación del crecimiento vegetativo. Esto es de gran utilidad, sin las partes vegetativas de las plantas son cosechadas. Por otra parte, una activación del crecimiento vegetativo puede conducir al mismo tiempo a una activación del crecimiento generativo, con el resultado de que llegan a formarse por ejemplo, más frutas o frutas más grandes.

Aumentos del rendimiento pueden ser logrados también por una intervención en el metabolismo vegetal, sin que se hagan notar cambios del crecimiento vegetal.

Bajo la influencia de agentes reguladores del crecimiento puede ocurrir la formación de frutas partenocarpas. Además, puede tenerse influencia en el género de las flores.

Con los agentes reguladores del crecimiento puede ejercerse también influencia positiva sobre la producción o la secreción de sustancias vegetales secundarias. Como ejemplo sea mencionada una estimulación del flujo de latex de los gomeros.

Durante el crecimiento de la planta, puede ser aumentada la ramificación lateral por una quebradura química de la dominancia apical. En esto existe interés, por ejemplo en la propagación de las plantas por estacas. En forma dependiente de la concentración, sin embargo, es también posible inhibir el crecimiento de los renuvos laterales, por ejemplo, a

fin de impedir en plantas de tabaco, después de la decapitación, el desarrollo de renuevos laterales y con ésto promover el crecimiento de las hojas.

5           Bajo determinadas condiciones puede impedirse la caída prematura de las frutas o bien activar hasta un determinado grado la caída de las frutas en el sentido de una atenuación química. La activación de la caída de las frutas, sin embargo, puede ser aprovechada también de tal modo que se hace el tratamiento en el tiempo de la cosecha, con lo que se logra  
10           facilitar la cosecha.

          Con los agentes reguladores del crecimiento de las plantas además puede acelerarse o retardarse la maduración de las frutas y mejorar la toma de color de las mismas. Una concentración temporal de la maduración de las frutas es también posible. Los efectos deseados pueden ser logrados por  
15           variación de las concentraciones aplicadas de la sustancia activa y por su aplicación en distintos momentos durante el desarrollo de la planta.

          Con los agentes reguladores del crecimiento, a las  
20           plantas puede inducirse una resistencia a heladas y sequías.

          Por la sustancia activa puede tenerse influencia sobre el reposo de semillas, botones o pimpollos de las plantas, vale decir, sobre el ritmo anual endógeno, con el resultado de que las plantas germinan, brotan o florecen por ejemplo  
25           en un tiempo en que normalmente no están dispuestos a hacerlo.

          Con una sustancia activa reguladora del crecimiento puede conseguirse también que sea retardada la brotación de botones, el desarrollo de pimpollos o la germinación de semillas, a fin de por ejemplo evitar, en regiones de peligro de  
30

heladas, daños causados por heladas tardías.

Según la finalidad de su aplicación, la sustancia activa según el invento puede ser elaborada en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas se preparan en forma en si conocida, por ejemplo, por mezclado de las sustancias activas con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos, gases licuados que se encuentran bajo presión y/o sustancias portadoras sólidas, eventualmente bajo utilización de agentes tensioactivos, vale decir emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes espumantes. En caso de utilización de agua como diluyente, pueden utilizarse, como disolventes auxiliares por ejemplo también solventes orgánicos. Como disolventes líquidos entran básicamente en consideración: hidrocarburos aromáticos tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos, hidrocarburos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano, parafinas por ejemplo fracciones de petróleo, alcoholes tales como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres, cetonas tales como acetona, metiletiloetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, solventes polares fuertes tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua, bajo agentes diluyentes o portadores gaseosos licuados, se entienden aquellos líquidos que son gaseosos a temperatura normal y bajo presión normal, por ejemplo gases propulsores de aerosol, tales como hidrocarburos halogenados por ejemplo, freón; como portadores sólidos entran en consideración minerales naturales molidos tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulguita, montmorillonita o tierra de diatomeas, y mine-

rales sintéticos molidos, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos, como agentes emulsionantes y/o espumantes entran en consideración: emulsionantes no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres polioxietilénicos de ácidos grasos, ésteres polioxietilénicos de alcoholes grasos, por ejemplo, éter alquilarilpoliglicólico, alquilsulfonatos, alquilsulfatos y arilsulfonatos; como agentes dispersantes: por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

La sustancia activa según el invento puede estar presente en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas.

Las formulaciones contienen, por lo general, entre 0,1 y 95 %, preferiblemente entre 0,5 y 90 % en peso de sustancia activa.

La sustancia activa puede ser aplicada como tal, en forma de sus formulaciones o de las formas de aplicación preparadas de las últimas, tales como soluciones listas para el uso, concentrados emulsionables, emulsiones, espumas, suspensiones, polvos rociables, pastas, polvos solubles, preparados de espolvoreo y granulados. La aplicación es efectuada en forma usual, por ejemplo por riego, rociada, pulverización, esparcimiento, espolvoreo, desinfección de semillas, etc.

Las concentraciones de la sustancia activa pueden variar dentro de un margen amplio. Por lo general, se emplean concentraciones de 0,0005 a 2 %, preferiblemente de 0,01 a 0,5 %.

Además, por lo general, se aplican por hectárea de suelo 0,01 a 10 kg, preferiblemente 0,05 a 5 kg de sustancia

activa.

En cuanto al tiempo de aplicación, vale que la aplicación del regulador de crecimiento sea efectuada dentro de un espacio de tiempo preferido, cuyos límites exactos dependen de las condiciones climáticas y vegetativas.

En los siguientes ejemplos, se describe la actividad de la sustancia activa aplicable según el invento como agente regulador de crecimiento, sin excluir, con ello, la posibilidad de aplicaciones ulteriores como agente regulador de crecimiento.

Ejemplo A

Aumento de rendimiento / chauchas (judías) de mata.

Disolvente: 10 partes en peso de metanol

Emulsivo: 2 partes en peso de monolaurato de sorbitán y polietileno.

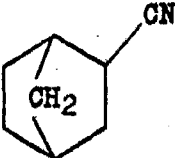
Para la obtención de una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con las cantidades indicadas de disolvente y de emulsivo y se completa la mezcla con agua hasta la concentración deseada.

En cada una de 14 macetas se cultivan 4 plantas de chauchas (judías) (*Phaseolus vulgaris*). Cuando comienzan a florecer las plantas, sobre las mismas se rocían en total 400 ml de una preparación de la sustancia activa. Al cabo de 3 semanas de crecimiento en el invernáculo, se determinan el número de vainas y el peso de las vainas por maceta. Los resultados son verificados en su importancia con el ensayo t según Student.

Las concentraciones de la sustancia activa y los resultados constan en la siguiente tabla:

T A B L A A.

Aumento de rendimiento / chauchas (judías) de mata.

Sustancia activa	concentración %	número de vainas en % del testigo	peso total de las vainas en % del testigo
agua (testigo)	0	= 100	= 100
	0,025	113	121
	0,05	105	135 *
	0,1	108	121

\* estadísticamente asegurado a  $p = 0,05$ .

De los valores indicados en la tabla puede apreciarse que tanto el número como también el peso de las vainas, en el caso de las plantas tratadas con la sustancia activa son en parte significativamente más elevados que en el caso de las plantas testigos no tratadas.

Ejemplo B.

Influencia sobre el crecimiento / gérmenes de berro.

Disolvente: 10 partes en peso de metanol

Emulsivo: 2 partes en peso de monolaurato de sorbitán y polietileno.

Para obtener una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con las cantidades indicadas de disolvente y de emulsivo y se completa la mezcla con agua hasta la concentración deseada.

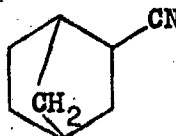
Cada vez 50 semillas de berro son colocadas sobre un papel consistente para filtrar de forma rectangular, que está impregnado con una solución al 0,02 % de la respectiva preparación de sustancia activa. Sobre el papel para filtrar hume-

5 decido, las semillas se adhieren tan firmemente que no caen ni en la posición vertical del papel. El papel para filtrar húmedo cargado con semillas es colocado verticalmente en un vaso de vidrio (diámetro aproximadamente 7 cm) que contiene 25 ml de una solución al 0,02 % de sustancia activa. El vaso es tapado con una placa de vidrio. Al cabo de 5 días, se determina la longitud del brote y de las raíces y se expresa la inhibición del crecimiento en % del crecimiento de las plantas testigos no tratadas, significando 100 % el cese del crecimiento y 0 % un crecimiento correspondiente a aquél de las plantas testigos no tratadas. Además, se examina el pelo de las raíces de todas las plantas de ensayo.

Las sustancias activas, sus concentraciones y los resultados aparecen en la siguiente tabla:

15 T A B L A B.

Influencia sobre el crecimiento / gérmenes de berro

Sustancia activa	concentración en %	inhibición del crecimiento en %		pelo de las raíces
		brote	raíces	
20 Agua (testigo)	0	0	0	normal
$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$ (conocida) $\text{Cl}^-$	0,02	0	0	normal
25 	0,02	40	40	sorprendentemente fuerte

30 Ejemplo C.

Aumento de la fructificación / manzanas.

Disolvente: 10 partes en peso de metanol

Emulsivo: 2 partes en peso de monolaurato de sorbitán y polietileno.

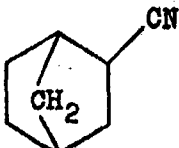
5 Para obtener una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con las cantidades indicadas de disolvente y de emulsivo, y se completa la mezcla con agua hasta la concentración deseada.

10 En un huerto frutal, sobre unos ramos de manzanos (variedad Jonathan) que llevan cada uno aproximadamente 30 flores, a los 3 días del estado enteramente floreciente, se rocía en 5 repeticiones una preparación de sustancia activa de determinada concentración. Para cada ramo se determina el número exacto de flores. Después de la caída del mes de junio (europeo), se cuentan las frutas de cada ramo. Se calcula la fructificación proporcional, vale decir, el número de frutas expresado en % de número de flores.

15 Además, se determina en que porcentaje la fructificación en los ramos tratados con la sustancia activa es mayor que aquella en los ramos no tratados, suponiéndose igual a 100 % la fructificación de los ramos testigos no tratados.

20 Las concentraciones de la sustancia activa y los resultados aparecen en la siguiente tabla:

T A B L A C.

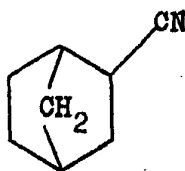
25 Sustancia activa	concentración %	fructificación proporcional	fructificación en % de aquella del testigo
Agua (testigo)	0	14,5	= 100
	0,005	25,9	179
	0,020	24,6	170
	0,100	22,0	152

30

De los valores indicados en la tabla puede apreciarse que los ramos tratados con la sustancia activa muestran una fructificación manifiestamente superior a aquella de correspondientes ramos no tratados.

5

Ejemplo 1



10

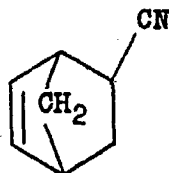
305 g (2,6 moles) de 2-ciano-biciclo[2,2,1]hepteno-5 en 1,5 litros de metanol son sometidos a la hidrogenación en presencia de 30 g de níquel de Raney y bajo edición de 45 ml de una solución 0,1 molar de sulfato ferroso a 35-40°C bajo una presión de 50 a 60 atmósferas. Después del enfriamiento hasta la temperatura ambiente, la mezcla de reacción es filtrada para la eliminación de catalizador de níquel. Subsiguientemente, el filtrado es concentrado por destilación del disolvente. El residuo que queda, es destilado bajo presión reducida. Así se obtienen 262 g (85 % de la teoría) de 2-ciano-biciclo[2,2,1]heptano de P.e. = 88°C/17 mm Hg.

15

20

El producto de partida es preparado de la siguiente manera:

25



Se disuelven 159 g (3 moles) de acrilonitrilo en 100 ml de benceno y, después de la adición de una punta de espátula de hidroquinona, se calienta la solución a 50°C. Bajo

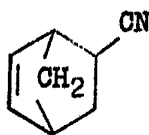
30

agitación intensiva a esta temperatura se instilan 196 g (3 moles) de ciclopentadieno, calentándose la mezcla de reacción cuya temperatura, sin embargo, no ha de sobrepasar 70°C. Después del decrecimiento de la reacción exotérmica, se agita durante una hora a 80°C. Luego se elimina el disolvente por destilación y se rectifica el residuo en vacío. Así se obtienen 272 g (76 % de la teoría) de 2-ciano-biciclo/2,2,1/heptano-5 del P.e. = 82,87°C/15 mm Hg.

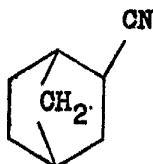
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

#### REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar composiciones reguladoras del crecimiento de plantas, caracterizado porque en una primera etapa, se hace reaccionar 2-ciano-biciclo /2,2,1/ heptano-5 de fórmula



con el objeto, en presencia de un disolvente orgánico inerte, así como en presencia de níquel Raney y sulfato de hierro-II, a temperatura ligeramente elevada, bajo una presión de 50-60 atmósferas, y en una segunda etapa el 2-ciano-biciclo /2,2,1/ heptano resultante de fórmula:



se pone en contacto con disolventes líquidos que contienen un material tensioactivo ó con materiales de carga sólidos e inertes que, en caso dado, contienen un material tensioactivo, empleándose 0,1-95 partes en peso de sustancia activa por 99,9-5 partes en peso de materiales auxiliares.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como disolvente se emplean disolventes aromáticos, aromáticos clorados, parafinas, alcoholes, aminas ó derivados amínicos; como materiales de carga sólidos, las m<sub>o</sub>lturaciones de minerales naturales ó m<sub>o</sub>lturaciones de minerales sintéticos; y como materiales tensioactivos, emulsionantes no ionógenos o aniónicos, o lignina, desliviaciones sulfúicas o metilcelulosa.

3.- Procedimiento para preparar composiciones reguladoras del crecimiento de plantas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

30 AGO. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

L. GOMEZ ACEBO Y MOJER  
p. p. Firmador L. Goia Fernández

