

Int. Cl.²: C07D ; A01N

438554

PATENTE DE INVENCION

Le A 15.798-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES REGULADORAS DEL CRECIMIENTO DE LAS PLANTAS.

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

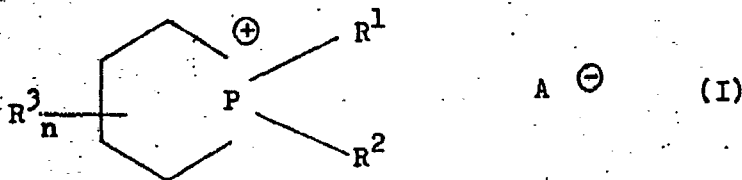
La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de composiciones para regular el crecimiento de las plantas, a base de sales de fosfolanio.

5

Ya es conocido que ciertos haluros 2-halogenoetil

trialquilamónicos tienen propiedades reguladoras del crecimiento de las plantas (véase la patente US 3 156 544). Así, por ejemplo, con ayuda de clóruros (2-cloroetil)-trimetil-amónicos se puede lograr una influenciación del crecimiento de las plantas, en especial una inhibición del crecimiento vegetativo de las plantas en el trigo y en otras plantas de cultivo (véase las patentes US 3 318 910, 3 280 136, 3 264 317 y 3 270 027). Sin embargo, la acción de estos compuestos no es siempre totalmente satisfactoria, especialmente cuando se emplean cantidades y concentraciones bajas.

Se ha descubierto que las sales de fosfolanio, parcialmente conocidas, de fórmula:



donde R^1 significa alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, en caso dado sustituidos, o aralquilo, en caso dado sustituido en la parte arilo, R^2 significa alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo en caso dado sustituido, o aralquilo en caso dado sustituido en la parte arilo, R^3 significa halógeno o alquilo, n representa números enteros de 0 a 2 y A^{\ominus} significa un equivalente de un anión de un ácido no fitotóxico, tienen fuertes propiedades reguladoras

del crecimiento de las plantas.

5 Sorprendentemente muestran las sales de fosfolanio de la presente invención un efecto regulador del crecimiento de las plantas considerablemente más alto que el cloruro (2-cloroetil)-trimetilamónico, conocido por el actual estado de la técnica, y que es un compuesto de reconocida buena eficacia con igual sentido de actividad. Las sustancias utilizables según la presente invención representan por lo tanto un valioso enriquecimiento de la técnica.

10 Las sales de fosfolanio, a emplear según la presente invención, están claramente definidas por la fórmula I. En la fórmula II representa R^1 preferentemente alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 4 átomos de carbono, pudiendo llevar cada uno de estos restos alquilo uno o varios sustituyentes iguales o diferentes siguientes:

15 hidroxí; metoxi; metilcarbonilo; alcóxicarbonilo con 1 a 4 átomos de carbono en el grupo alcóxi; halógeno, especialmente cloro y bromo. Además, R^1 significa preferentemente alquénilo con 2 a 4 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 12 átomos de carbono, especialmente, sin embargo, con 3 a 7 átomos de carbono y, además, aralquilo, en caso dado sustituido en la parte arilo por halógeno, tal como, por ejemplo, cloro, con 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo y 6 a 10 átomos de carbono en la parte arilo. R^2 significa en la fórmula I, preferentemente, alquilo de cadena 20 recta o ramificada con 1 a 4 átomos de carbono, pudiendo cada uno de estos restos alquilo llevar uno o varios de los sustituyentes, iguales o diferentes, siguientes: hidroxí; metoxi; metilcarbonilo; alcóxicarbonilo con 1 a 4 átomos 25 de carbono en el grupo alcóxi; halógeno, especialmente clo-

ro y bromo. Además, R^1 significa preferentemente alqueni-
lo con 2 a 4 átomos de carbono, alquinilo con 2 a 4 átomos
de carbono, cicloalquilo con 3 a 12 átomos de carbono, es-
pecialmente, sin embargo, con 3 a 7 átomos de carbono y,
5 además, aralquilo en caso dado sustituido en la parte arilo
por halógeno, tal como por ejemplo, cloro, con 2 a 4 átomos
de carbono en la parte alquilo y 6 a 10 átomos de carbono
en la parte arilo. R^3 significa en la fórmula I preferen-
temente cloro, bromo, y alquilo, de cadena redta o ramifi-
cada, con 1 a 4 átomos de carbono. n significa en la fór-
10 mula preferentemente números enteros de 0 a 2. A^{\ominus} sig-
nifica preferentemente un haluro especialmente cloruro, bro-
muro y ioduro y, además, tetrafluorborato. A^{\ominus} signifi-
ca, además, preferentemente, alquilsulfato, especialmente
15 sulfato metílico o sulfato etílico.

Como ejemplos de las sustancias activas, a emplear
según la presente invención, sean mencionadas en detalle:
cloruro 1,1-dimetilfosfolánico,
metosulfato 1,1-dimetilfosfolánico,
20 bromuro 1,1-dietilfosfolánico,
bromuro 1-metil-1-etilfosfolánico,
cloruro 1-metil-1-bencilfosfolánico,
cloruro 1-metil-2-(2-hidroxietyl)-fosfolánico,
cloruro 1-metil-1-(2-cloroetyl)-fosfolánico,
25 cloruro 1-metil-1-etoxicarbonilmetyl-fosfolánico,
cloruro 1, 1, 2-trimetilfosfolánico,
cloruro 1,1,3-trimetil-fosfolánico,
cloruro 1,1-dimetil-3,4-diclorofosfolánico,

Los compuestos utilizables según la presente inven-
30 ción son en parte conocidos (véase J. Amer. Chem. Soc. 91,

4724-4729 (1969); Ber. 94, 113-117 (1961); Acta Chem. Scand. 19, 931 - 934 (1965); Tetrahedron Lett. 1971 (2397 - 2400).

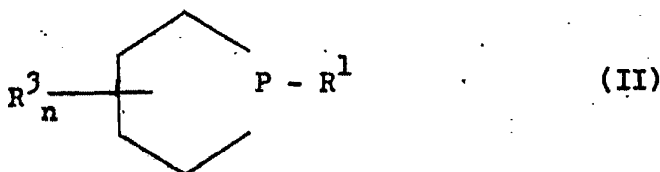
Su empleo como reguladores del crecimiento de las plantas es, sin embargo, nuevo.

5 Algunas de las sustancias utilizables según la presente invención son nuevas; se pueden obtener, sin embargo, en forma sencilla según procedimientos conocidos.

Se obtienen, por ejemplo, si

a) un fosfolano de fórmula

10



15

donde R^1 , R^3 y n tienen los significados arriba indicados, se hace reaccionar con un compuesto de fórmula

20



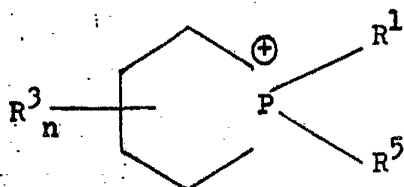
donde R^4 significa alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, en caso dado sustituidos aralquilo en caso dado sustituidos en la parte arilo o el ión trietil-oxonio y X significa halógeno, sulfato alquilico o tetrafluorborato, en caso dado en presencia de un disolvente, a temperaturas entre 0°C y 130°C, ó si

25

30 b) una sal fosfolánica, obtenida según el procedimiento a)

de fórmula

5



y ⊖ (IV)

10

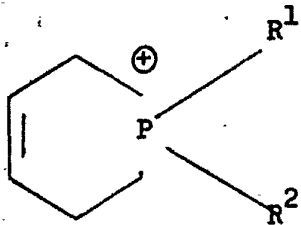
donde R¹, R³ y n tienen los significados arriba indicados, R⁵ significa alquilo sustituido por un grupo hidroxilo y y ⊖ significa haluro, sulfato alquílico o tetrafluorborato, se hace reaccionar, en caso dado en presencia de un disolvente, tal como por ejemplo, cloroformo, así como en caso dado, en presencia de un catalizador, tal como por ejemplo, dimetilformamida, con un agente de halogenación, tal como por ejemplo, cloruro tionílico, a temperaturas entre 0°C y 130°C, o si

15

20

c) una sal fosfolénica de fórmula:

25



y ⊖ (V)

30

donde R^1 , R^2 e y^\ominus tienen los significados arriba indicados, se hace reaccionar en presencia de un disolvente, tal como por ejemplo, cloroformo, con un agente de halogenación, tal como por ejemplo, cloro, a temperaturas entre 0°C y 130°C.

Los fosfolanos de fórmula II a emplear como productos de partida en la realización del procedimiento según a) son conocidos, o se pueden obtener según procedimientos ya previamente descritos (véase J. Amer. Chem. Soc. 91, 4724 - 29 (1969)). Como ejemplos de los fosfolanos de fórmula II sean mencionados en detalle:

1-metil-fosfolano,
1-etil-fosfolano,
1,3-dimetil-fosfolano,
1-n-hexil-fosfolano,
1-ciclohexil-fosfolano,

Los compuestos de fórmula III, además utilizables como productos de partida para la realización del procedimiento a), son asimismo conocidos. Como ejemplos sean mencionados en detalle:

yoduro metílico, cloruro metílico, bromuro etílico, cloruro propílico, cloruro alílico, cloruro propargílico, cloruro bencílico, cloroacetona, ácido cloroacético y sus ésteres, clorometiléter, clorometilnaftalina, sulfato dimetílico, sulfato dietílico y tetrafluorborato trietiloxónico.

Como disolventes se pueden emplear, para la realización del procedimiento a), preferentemente los alcoholes inferiores, por ejemplo, metanol, hidrocarburos, tales como tolueno y ciclohexano, y además dimetilformamida, acetonitrilo, acetona o agua.

Para la realización del procedimiento a) se emplea por 1 mol de un fosfolano de fórmula II preferentemente 1 mol de un compuesto de partida de fórmula III. Es posible variar en exceso o en defecto las proporciones estequiométricas indicadas, esto, sin embargo, no aporta ninguna mejora esencial en el rendimiento.

En la obtención de los productos utilizables según la presente invención por el procedimiento a) se obtienen los productos de reacción, terminada la reacción, bien directamente en forma cristalina o se pueden separar en forma oleaginosa mediante adición de un disolvente en el que sean insolubles. Los productos cristalinos se aislán, en caso dado después de concentrar previamente la mezcla de reacción, mediante simple succión. Mediante disolución y precipitación es posible una ulterior limpieza. Cuando los productos de reacción se obtienen como aceites, su aislamiento se efectúa primeramente separando primeramente las fases y después purificando el aceite mediante el tratamiento con carbón activo en solución acuosa o alcohólica.

Para la realización del procedimiento b) se emplea por un mol de una sal de fosfolanio de fórmula IV, preferentemente, 1,1 a 1,5 equivalentes de agentes de halogenización, así como una cantidad reducida de catalizador. Es posible variar en exceso o en defecto las proporciones estequiométricas indicadas, pero esto no aporta ninguna mejora esencial en el rendimiento.

El aislamiento de los productos de reacción se efectúa, al trabajar según el procedimiento b), según los métodos usuales. Convenientemente se procede concentrando la mezcla de reacción bajo presión más reducida, una vez ter-

minada la reacción, recogiendo el residuo que queda en un disolvente adecuado y tratando, para su purificación, con carbón activo y, finalmente, concentrando la solución obtenida, después de su filtración, bajo presión más reducida.

Las sales fosfolénicas de fórmula V utilizables como productos de partida para la realización del procedimiento c) son conocidas o se pueden obtener según métodos previamente descritos (véase J. Chem. Soc. 1968, 929-931). Como ejemplos de las sales fosfolénicas de fórmula V sean mencionadas en detalle:

cloruro 1,1-dimetil-3-fosfolénico,
cloruro 1,1-diethyl-3-fosfolénico,

Para la realización del procedimiento c) se emplea por 1 mol de sal fosfolénica de fórmula V preferentemente 1 equivalente de un agente de halogenización. Una variación en exceso ó en defecto de las proporciones estequiométricas indicadas es posible, pero esto no aporta ninguna mejora esencial en el rendimiento.

El aislamiento de los productos de reacción se efectúa, al trabajar según el procedimiento c), convenientemente concentrando por evaporación la mezcla de reacción una vez terminada ésta y separando por filtración los cristales obtenidos. Es posible una purificación adicional mediante disolución y precipitación. Cuando los productos de reacción se obtienen en forma de aceites se pueden transformar en el estado cristalino por digestión con un disolvente polar, tal como por ejemplo acetona, y obtener en forma pura después de separar por succión.

Las sustancias activas utilizables según la presente

invención interfieren en el metabolismo de las plantas y por esta razón se pueden emplear como reguladores del crecimiento. Para el modo de actuación de los reguladores del crecimiento de las plantas vale, según las experiencias hasta ahora tenidas, el que una sustancia activa pueda ejercer uno o también varios efectos distintos sobre las plantas..

Los efectos de las sustancias dependen esencialmente del momento de la aplicación, con respecto al estado de desarrollo de las semillas o de las plantas, así como de la cantidad de sustancia activa aplicada sobre las plantas o su medio ambiente, y de la forma de la aplicación. En todos los casos, los reguladores del crecimiento deben influenciar las plantas de cultivo positivamente en el sentido deseado.

Las sustancias reguladoras del crecimiento de las plantas se pueden emplear, por ejemplo, para inhibir el crecimiento vegetativo de las plantas. Una inhibición del crecimiento de esta clase es económicamente interesante, entre otros, en las hierbas, pues mediante una amortiguación del crecimiento de la hierba se puede reducir, por ejemplo, la frecuencia del corte del césped en los jardines de adorno, parque e instalaciones de deporte, así como en los bordes de las calzadas. También es de importancia la inhibición del crecimiento de las plantas herbáceas y leñosas en los bordes de las calzadas y en las proximidades de las líneas de alta tensión y, en general en las zonas donde sea indeseable una fuerte vegetación.

El empleo de los reguladores del crecimiento también es importante para inhibir la longitud de crecimiento en los cereales pues, mediante un acortamiento de los tallos,

se evita el peligro del quebrado ("tumbado") de las plantas antes de su recolección, ó bien se elimina totalmente. Además los reguladores del crecimiento pueden producir en los cereales un refuerzo de los tallos, lo que asimismo evita el tumbado.

Una inhibición del crecimiento vegetativo permite en muchas plantas de cultivo una plantación más densa del cultivo, lográndose así un mayor rendimiento por superficie de terreno.

Otro mecanismo para el aumento del rendimiento con inhibidores del crecimiento consiste en que los materiales nutrientes se aprovechan más para la formación de flores y frutos, mientras se limita el crecimiento vegetativo. Con los reguladores del crecimiento se puede lograr también frecuentemente una fomentación del crecimiento vegetativo. Esto es de gran utilidad cuando se han de recolectar las partes vegetativas de las plantas. Una fomentación de crecimiento vegetativo puede conducir, sin embargo, también simultáneamente a un fomento o crecimiento generativo, desarrollándose, por ejemplo, más frutos o frutos más grandes.

Los aumentos en el rendimiento se pueden lograr en algunos casos también mediante intervención en el metabolismo vegetal sin que se aprecien variaciones en el crecimiento vegetativo. Los reguladores del crecimiento pueden producir además una variación de la composición de las plantas provocando así una mejor calidad de los productos de la recolecta. Así, por ejemplo, es posible aumentar el contenido en azúcar en la remolacha, en la caña de azúcar, en las piñas así como en los frutos cítricos o bien aumentar el contenido de proteínas en la soja o en el trigo.

Bajo la influencia de los reguladores del crecimiento se puede llegar a un desarrollo de frutos partenocárpicos. Además se puede influenciar el sexo de las flores.

5 Con los reguladores del crecimiento se puede influenciar también positivamente la producción o el flujo de materiales vegetales secundarios. Como ejemplo sea mencionada la estimulación del flujo de látex en los árboles de goma.

10 Durante el crecimiento de la planta se puede aumentar, mediante el empleo de reguladores del crecimiento, también la ramificación lateral mediante una interrupción química de la predominación apical. Esto es importante, por ejemplo, en la multiplicación por plantones de las plantas, Sin embargo, también es posible inhibir el crecimiento de
15 los brotes laterales, por ejemplo, para evitar en las plantas de tabaco, después de la decapitación, el desarrollo de brotes laterales y fomentar así el crecimiento de las hojas.

20 Bajo la influencia de los reguladores del crecimiento se puede regular el estado de las hojas de las plantas de manera que se logre un desfoliado de las plantas en un momento deseado. Un desfoliado de esta clase es interesante para facilitar la recolecta mecánica, por ejemplo, en las vides o algodón, o para reducir la transpiración en el
25 momento en que se haya de transplantar la planta.

Mediante el empleo de reguladores del crecimiento se puede evitar la caída prematura de los frutos. Sin embargo, también es posible fomentar la caída de las frutas, por ejemplo, en el sentido de una dilución química hasta una
30 medida determinada. Los reguladores del crecimiento pueden

servir también para reducir en las plantas de cultivo, en el momento de la recolecta, la fuerza necesaria para soltar los frutos, permitiéndose así una recolecta mecánica de las plantas ó bién facilitándose una recolecta manual.

5 Con los reguladores del crecimiento se puede lograr, además, una aceleración o también un retraso de la maduración de los frutos, antes o después de la recolecta. Esto es de especial ventaja ya que de esta manera se puede adaptar óptimamente a las necesidades del mercado. Además, los
10 reguladores del crecimiento pueden mejorar en algunos casos el color de los frutos. Además, con ayuda de los reguladores del crecimiento se puede lograr una concentración temporal de la maduración. Se crean de esta manera las condiciones previas, para que, por ejemplo, en el tabaco, toma-
15 tes o café, se pueda efectuar una recolecta mecánica o manual total en solo un proceso de trabajo.

 Mediante el empleo de reguladores del crecimiento se puede influenciar el descanso de las semillas o de los brotes de las plantas, es decir, la rítmica anual endógena de
20 manera que las plantas, por ejemplo, las viñas o las plantas de adorno en jardinería, germinen, broten o florezcan en un momento en el que normalmente no presenten la disponibilidad para ello.

 Con los reguladores del crecimiento se puede lograr también que se retrase la salida de los brotes o la germinación de las semillas, por ejemplo, para evitar, en los
25 territorios expuestos a heladas, un daño por heladas tardías.

 Los reguladores del crecimiento pueden generar también unas halofilias en las plantas de cultivo. De esta manera
30 se crean las condiciones previas para un cultivo de plantas

en terrenos salinosos.

Con los reguladores del crecimiento de las plantas se puede inducir también una resistencia a las heladas o las sequías en las plantas.

5 Las sustancias activas de la presente invención se pueden transformar en las formulaciones usuales tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estos se preparan en forma conocida, por ejemplo, por mezcla de las sustancias activas con materiales de carga, es decir, disolventes líquidos, gases licuificados bajo presión, y/o excipientes sólidos, en caso dado empleando agentes tensioactivos, es decir emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes productores de espuma. En el caso de emplear agua como material de carga se pueden emplear asimismo por ejemplo, disolventes orgánicos como auxiliares de la disolución. Como disolventes líquidos entran esencialmente en consideración: Los aromáticos, tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalinas, los aromatos clorados ó los hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobenceno, cloroetileno o cloruro metilénico, los hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano o las parafinas, por ejemplo, las fracciones del petróleo, los alcoholes, tales como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres, cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, los disolventes fuértemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido dimetilico, así como el agua: como agentes de carga gaseosos licuificados o agentes excipientes se entienden aquellos líquidos que a temperatura normal y bajo presión normal son gaseosos, por ejemplo, gases de propulsión de aerosol, tales como diclorodifluorme-

10

15

20

25

30

tano, o triclorofluormetano; como excipientes sólido son de mencionar: los minerales naturales moldurados tales como caolina, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulguita, montmorillonita, o tierra de diatomeas y los minerales sintéticos molturados, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicato; como emulsionantes: los emulsionantes no iónógenos y aniónicos, tales como éster de ácido graso polioxietilénico, éter de alcohol graso polioxietilénico, por ejemplo, alquilaril-poliglicoléter, alquilsulfonatos, alquilsulfatos o arilsulfonatos; como agentes de dispersión: por ejemplo, lignina, lixiviaciones sulfíticas y celulosa metilica.

Las sustancias activas de la presente invención se pueden presentar en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas, tales como fungicidas, insecticidas, acaricidas y herbicidas, así como en mezcla con abonos.

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

Las sustancias activas se pueden presentar como tales, en forma de sus formulaciones o en las formas de aplicación preparadas de ellas, tales como soluciones listas para su uso, concentrados emulsionables, emulsiones, espumas, suspensiones, polvos pulverizables, pastas, polvos solubles, agentes de espolvoreo y granulados. La aplicación se realiza en la forma usual, por ejemplo, por riego, pulverización salpicado, esparción, espolvoreo, espumado, gasificación, etc. Además es posible la aplicación de las sustancias activas por el procedimiento de ultra-low-volumen, la

aplicación sobre las mismas plantas o partes de las plantas de los preparados de la sustancia activa o la misma sustancia activa o inyectar los preparados de sustancia activa o la misma sustancia activa en el terreno. También se pueden tratar las semillas de las plantas con la sustancia activa. Las concentraciones de sustancia activa pueden variar entre un amplio margen. Por lo general se emplean concentraciones de 0,00005 a 2 %, preferentemente de 0,0001 a 0,5 %. Además, se emplean, por lo general por hectárea de superficie 0,01 a 50 kg, preferentemente 0,05 a 10 kg de sustancia activa.

Para el momento de aplicación vale que la aplicación de los reguladores del crecimiento se deberá efectuar en un momento preferente cuya limitación exacta depende de las condiciones climatológicas y vegetativas.

En los ejemplos a continuación se representa la actividad de las sustancias de la presente invención como reguladores del crecimiento, sin por ello excluir la posibilidad de ulteriores empleos como reguladores de crecimiento.

Ejemplo A

Inhibición del crecimiento/trigo

Disolvente: 10 partes en peso de metanol

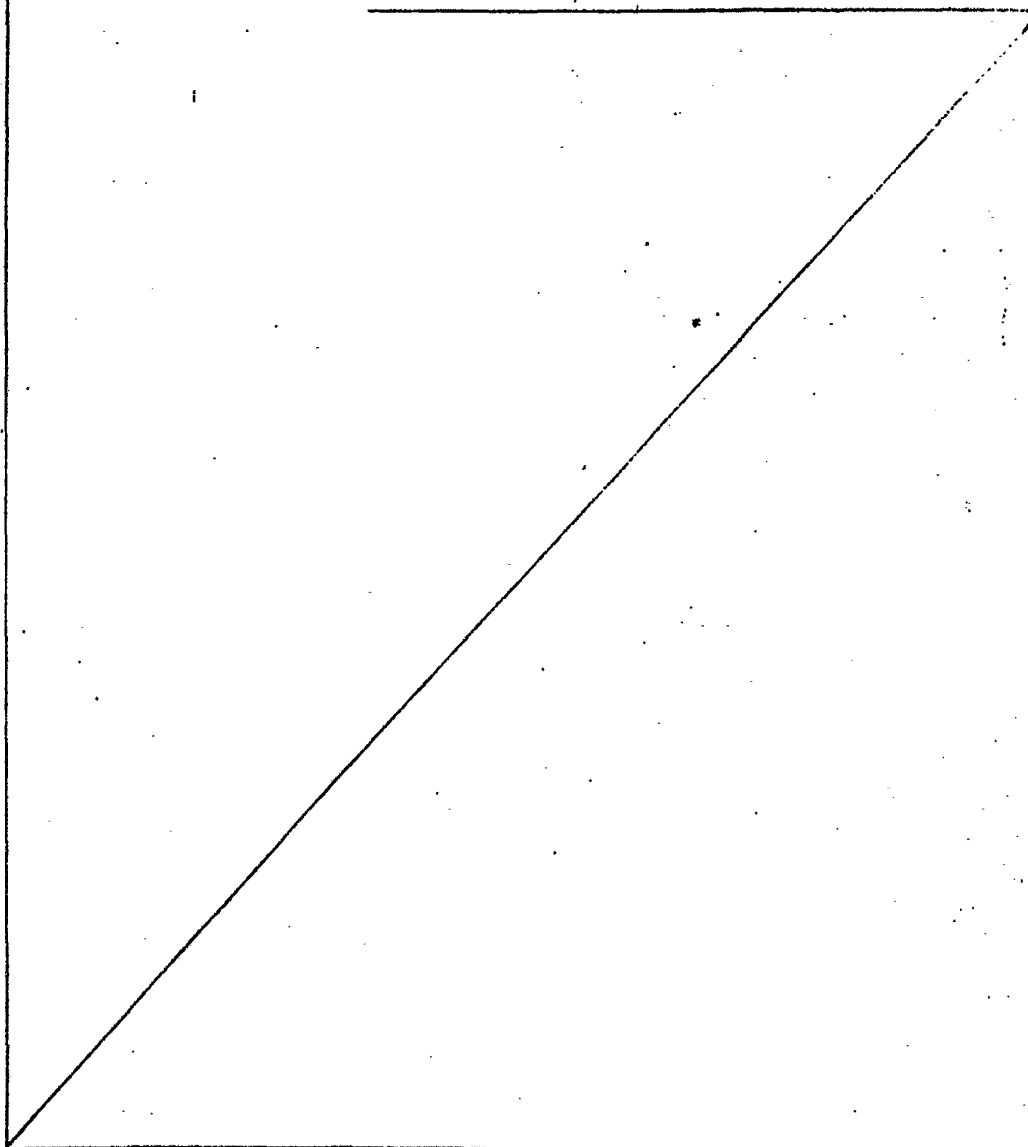
Emulsionante: 2 partes en peso de polietilen-sorbitano-monolaurato.

Para la obtención de un preparado de sustancia activa conveniente se mezcla una parte en peso de sustancia activa con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante, y con agua se completa a la concentración deseada.

Plantas de trigo jóvenes, en estado de dos hojas, se pulverizan con el preparado de sustancia activa hasta gotean

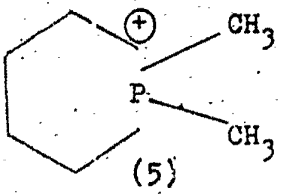
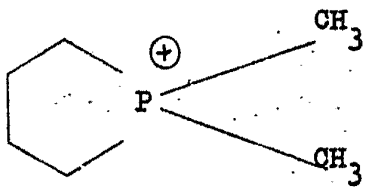
Después de que las plantas de control han alcanzado un crecimiento de unos 60 cm se mide en todas las plantas el crecimiento y se calcula la inhibición del crecimiento en % del crecimiento de las plantas de control. 100 % significa una parada del crecimiento y 0 % un crecimiento correspondiente al de las plantas de control sin tratar.

Las sustancias activas, concentraciones de sustancia activa y resultados se desprenden de la tabla A a continuación:



T A B L A A

Inhibición del crecimiento/trigo

Sustancia activa	Concentración en %	Inhibición del crecimiento en % del control
Agua (control)	-	0
$\text{Cl}-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ Cl^- (conocido)	0,05	40
 Cl^-	0,05	40
 CH_3SO_4^-	0,05	40

Una vez terminado el ensayo se comprueba, además, en todas las plantas, el color de las hojas y el grosor de los tallos.

5 Se aprecia que las plantas tratadas con la sustancia activa de la presente invención, contrario a las plantas de control sin tratar y a las plantas tratadas con la sustancia comparativa, presentan un color de hoja verde oscuro más fuerte. Además, las plantas tratadas con la sustancia activa de la presente invención presentan unos tallos considerablemente más gruesos que las plantas de control sin tratar y las tratadas con la sustancia comparativa. Justamente este regruesamiento de los tallos observado es de importancia decisiva para evitar su tumbado.

10

Ejemplo B

15 Inhibición del crecimiento/judías

Disolvente: 10 partes en peso de metanol

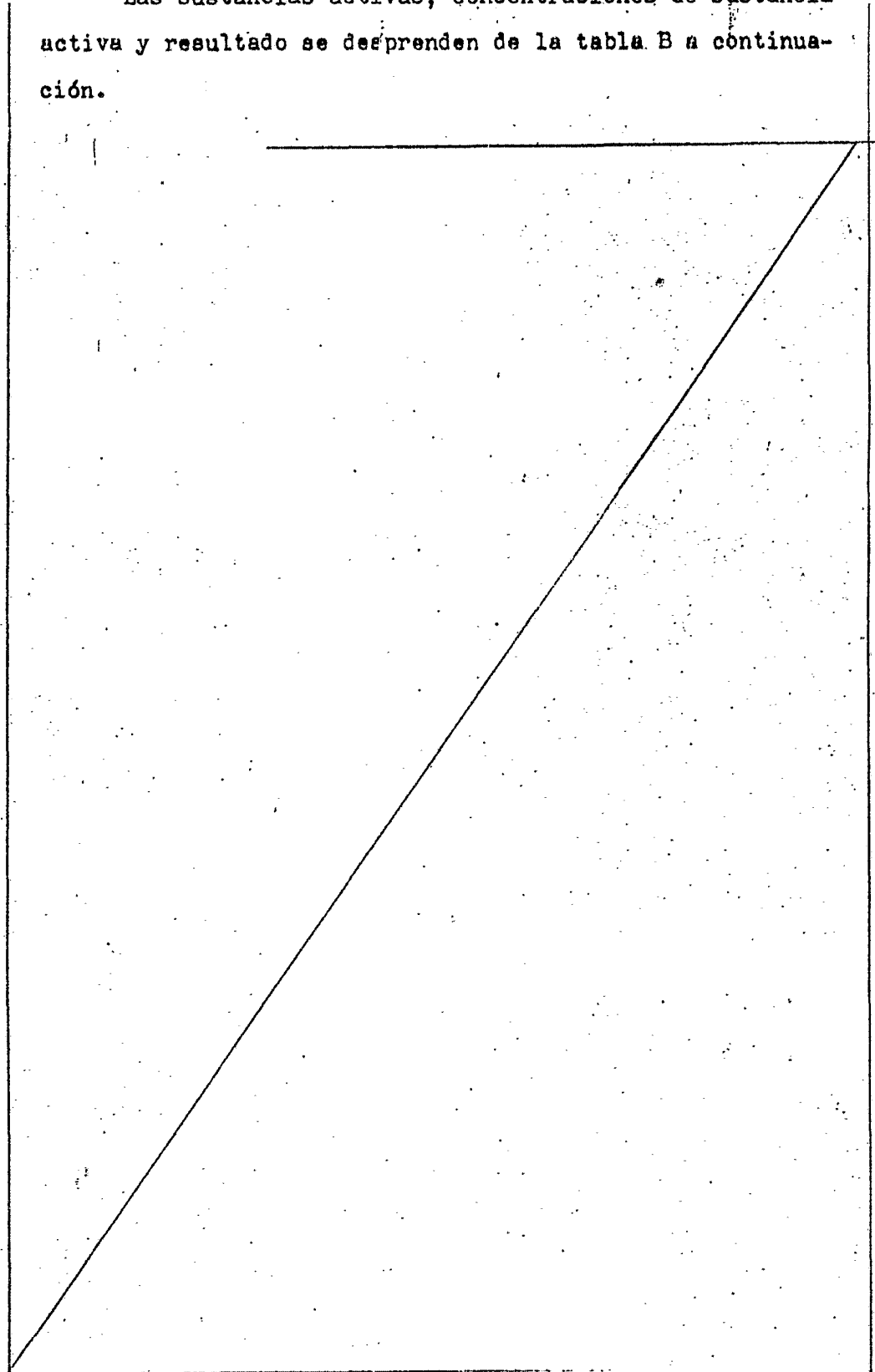
Emulsionante: 2 partes en peso de polietilen-sorbitano-monolaurato.

20 Para la obtención de un preparado de sustancia activa conveniente se mezcla una parte en peso de sustancia activa con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y con agua se completa a la concentración deseada.

25 Plantas de judías jóvenes, en un estado en el que las hojas primarias se han desarrollado totalmente, se pulverizan con preparados de sustancia activa hasta gotear. Después de dos semanas se mide el crecimiento y se calcula la inhibición del crecimiento en % del crecimiento de las plantas de control. 100 % significa la parada del crecimiento y 0 % un crecimiento correspondiente al de las plantas de control sin tratar.

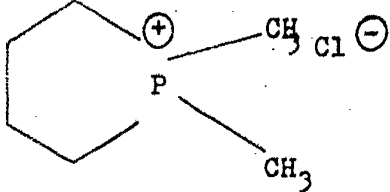
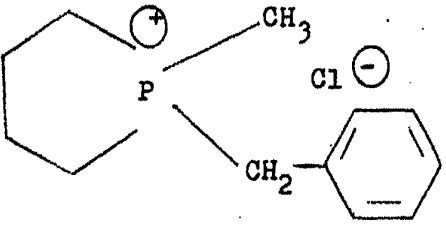
30

Las sustancias activas, concentraciones de sustancia activa y resultado se desprenden de la tabla B a continuación.

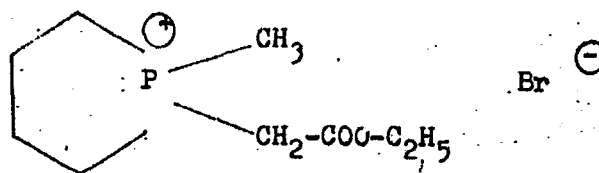


T A B L A B

Inhibición del crecimiento/judías

<u>Sustancia activa</u>	<u>Concentración en %</u>	<u>Inhibición del crecimiento en % del control</u>
Agua (control)	-	0
	0,05	20
	0,05	40

Ejemplo 1



Una solución de 20,4 g (0,2 moles) de 1-metilfosfolano en 200 cc de tolueno se mezcla a temperatura ambiente, bajo agitación, con 33,4 g (0,2 moles) de bromoacetato de etilo. Después se deja reposar la mezcla de reacción durante varias horas a temperatura ambiente y el precipitado se separa por succión. De esta manera se obtiene el bromuro de 1-metil-1-etoxicarbonilmetil-fofolano en forma de cristales que se descomponen al calentar a 122°C.

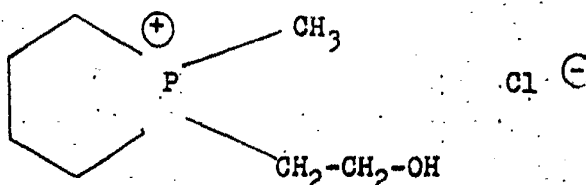
10 Análisis: (C₉H₁₀O₂Br)

15 Calculado: 29,8 % Br

Encontrado: 29,1 % Br

El espectro infrarrojo muestra una fuerte banda de carbonilo.

Ejemplo 2



25 Una solución de 20,4 g (0,2 moles) de 1-metil-fosfolano en 2000 cc de tolueno, se mezcla a temperatura ambiente, bajo agitación con 16,1 g (0,2 moles) de 2-cloroetanol. Después se deja reposar la mezcla de reacción durante algunas horas a temperatura ambiente, se separa por succión del precipitado obtenido. De esta manera se obtiene

30

el cloruro de 1-metil-1-(2-hidroxi-etil)-fosfolanio en forma de cristales higroscópicos con un punto de fusión de 78-80°C.

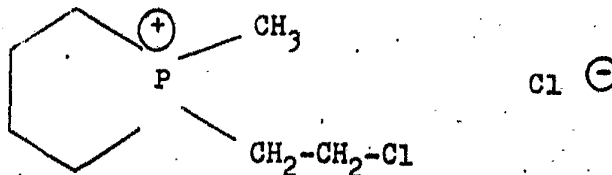
Análisis: $(C_7H_{16}OPCl)$

5. Calculado: 46,1 % C; 8,9 % H; 19,5 % Cl

Hallado: 45,1 % C; 8,8 % H; 18,8 % Cl.

Ejemplo 3

10



15

En una solución de 36,5 g (0,2 moles) de cloruro 1-metil-1-(2-hidroxi-etil)-fosfolánico en 200 cc de cloroformo y una cantidad reducida de dimetilformamida se gotean a 65°C, bajo agitación, 27,3 g (0,23 moles) de cloruro tionílico. Después de terminar el desarrollo de gas clorhídrico se concentra la mezcla de reacción bajo presión reducida y el residuo se recoge en agua. La solución que así se forma se mezcla con carbón activo y a continuación se filtra. Concentrando el filtrado bajo presión reducida se obtiene el cloruro de 1-metil-1-(2-cloroetil)-fosfolanio en forma de un hidrato de cristal del que, al calentar a 70°C, se disocia agua. La sustancia que queda funde por encima de 250°C.

30

Análisis: (C₇H₁₅POCl)

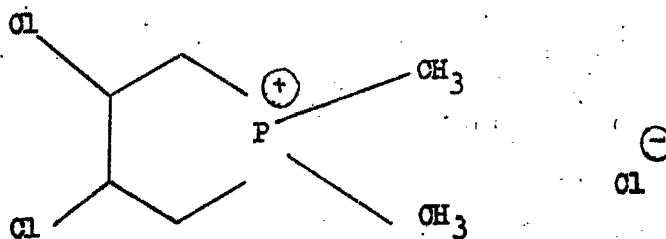
Calculado: 35,5% Cl

Hallado: 36,0% Cl.

Ejemplo 4

5

10



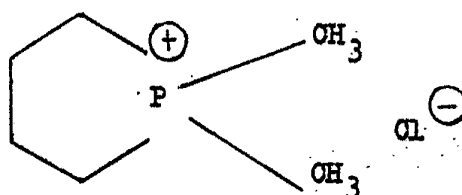
15

20

44,3 g (0,2 moles) de cloruro 1,1-dimetil-3-fosfolénico se suspenden en 250 cc de cloroformo y a 20°C se hace reaccionar con 14,2 g (0,2 moles) de cloro. Terminada la reacción se concentra la mezcla de reacción bajo presión reducida. De esta manera se obtiene el cloruro de 3,4-dicloro-1,1-dimetil-fosfolénico en forma de cristales incoloros del punto de fusión 90-100°C (descomposición).

Ejemplo 5

25



30

El conocido bromuro, 1,1-dimetil-fosfolénico (véase J.Amer. Chem.Soc. 91, 4724 (1969) se transforma en el correspondiente cloruro con ayuda de un intercambiador de aniones cargado de iones cloruro. La solución acuosa eluida se evapora bajo

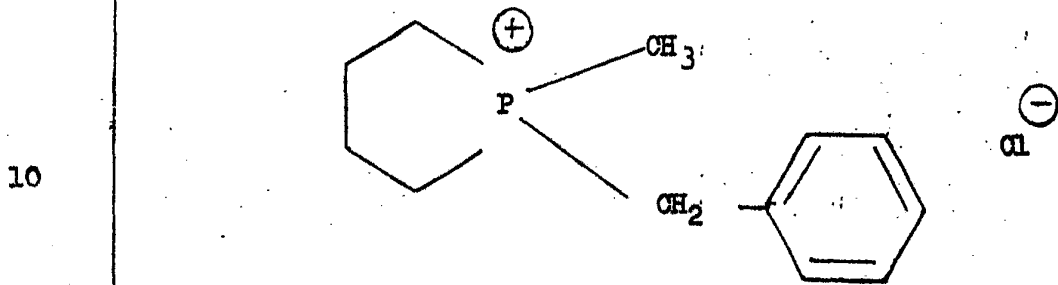
presión reducida. Se obtiene así el monohidrato del cloruro 1,1-dimetil-fosfolánico en forma de un aceite viscoso.

Análisis: $(C_6H_{14}ClP \cdot H_2O)$

Calculado: 20,6 % Cl

5 Hallado: 20,0 % Cl

Ejemplo 6



15 Una solución de 20,4 g (0,2 moles) de 1-metilfosfolano en 200 cc de tolueno se mezcla a temperatura ambiente y bajo agitación con 25,3 g (0,2 moles) de cloruro bencílico. Se de

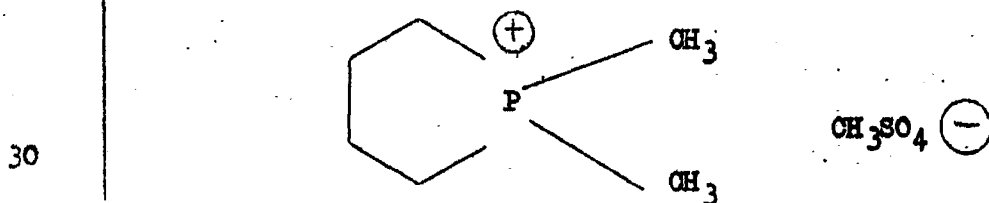
20 ja reposar la mezola de reacción durante algunas horas a temperatura ambiente y después se separa por succión el precipitado obtenido. De esta manera se obtiene el cloruro 1-metil-1-bencil-fosfolánico en forma de cristal que se descomponen al calentar.

Análisis: $(C_{12}H_{18}PCL)$

Calculado: 63,0 % C; 7,9 % H; 13,0 % P

25 Hallado: 63,2 % C; 8,0 % H; 13,2 %P

Ejemplo 7



5 Una solución de 102 g (1 mol) de 1-metilfosfolano en 1 litro de tolueno se mezcla a temperatura ambiente y bajo agitación con 126 g(1 mol) de sulfato dimetílico después de reposar la mezcla de reacción durante 10 horas se separa por succión el precipitado obtenido. De ésta manera se obtiene el metosulfato 1,1-dimetil-fosfolánico en forma de cristales que tienen un punto de fusión de 126°C.

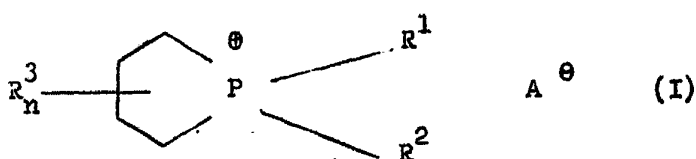
Análisis:

Calculado: 36,9 % C; 7,4 % H; 13,6 % P; 14,1 % S
10 Hallado: 36,6 % C; 7,2 % H; 12,9 % P; 14,6 % S

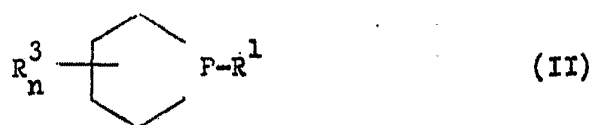
15 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

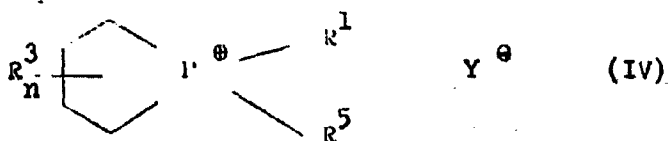
1.- Procedimiento de obtención de composiciones reguladoras del crecimiento de las plantas, caracterizado porque en una primera etapa se preparan las sales fosfolánicas de fórmula:



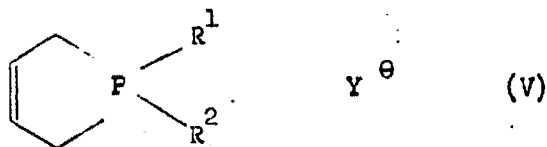
10 donde R¹ significa alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, en caso dado sustituido, o aralquilo en caso dado sustituido en la parte arilo, R² significa alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, en caso dado sustituido o aralquilo en caso dado sustituido en la parte arilo, R³ significa halógeno o alquilo, n representa números enteros de 0 a 2 y A^θ representa un equivalente de un anión de un ácido no fitotóxico; haciendo reaccionar un fosfolano de fórmula:



20 donde R¹, R³ y n tienen el significado arriba indicado, con un compuesto de fórmula R⁴-X (III) donde R⁴ significa alquilo, en caso dado sustituido, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, arilalquilo, en caso dado sustituido en la parte arilo ó el ión trietiloxonium y X significa halógeno, sulfato alquílico o tetrafluorborato, en caso dado en presencia de un disolvente a temperaturas entre 0°C y 130°C y, en caso dado, a continuación se intercambia el anión, o haciendo reaccionar una sal fosfolánica obtenida según la reacción de arriba de fórmula:



5 donde R^1 , R^3 y n tienen los significados indicados, R^5 significa un grupo alquilo sustituido por un grupo hidroxilo e Y^\ominus significa un haluro, sulfato alquílico o tetrafluorborato, en caso
5 dado en presencia de un disolvente así como en caso dado de un catalizador, con un agente de halogenización a temperaturas entre 0 y 130°C ó bien haciendo reaccionar una sal fosfolánica de fórmula:



10 donde R^1 , R^2 e Y^\ominus tienen los significados de arriba, en caso dado en presencia de un disolvente con un agente de halogenación a temperaturas entre 0 y 130°C y las sales fosfolánicas obtenidas de fórmula (I) se combinan a continuación en una segunda etapa con un agente de carga y/o medios tensioactivos.

15 2.- Procedimiento de obtención de composiciones reguladoras del crecimiento de las plantas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 28 hojas escritas a máquina por una sola cara.

20

Madrid, 29 DIC. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

SOMIER ACEBO Y MODEI
Firmado: L. García Fernández