



ESPAÑA

ES	11	NUMERO	A 1
	21	441.603	
	22	FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

30	PRORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	P 24 48 003.3		9 de octubre de 1974		República Federal Alemana.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07D; A01N		

64	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES REGULADORAS DEL CRECIMIENTO DE PLANTAS.

71	SOLICITANTE (S)
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72	INVENTOR (ES)

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	GOMEZ ACEBO.

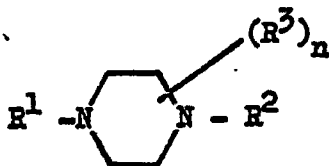
POOR
QUALITY

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar composiciones reguladoras del crecimiento de plantas, a base de derivados de piperacina.

5 Ya se dió a conocer que determinados derivados de piperacina tienen una eficacia terapéutica (compárese J. Amer-Pharm. Assoc. 46, 279-289 (1.975) y patente británica nº 901.187).

10 Además se dió a conocer que determinados halogenuros de 2-halogenoetil-trialquilamonios muestran propiedades reguladoras del crecimiento de plantas (compárese: Patente norteamericana nº 3.156.554). Así, puede obtenerse, por ejemplo, mediante cloruro de (2-cloroetil)-trimetilamonio, una influencia sobre el crecimiento de plantas, particularmente una inhibición del crecimiento vegetativo de plantas en cereales y otras
15 plantas cultivadas. El efecto de esas sustancias, sin embargo, sobre todo en bajas cantidades y concentraciones de aplicación, no siempre es del todo satisfactorio.

20 Se ha encontrado que muestran fuertes propiedades reguladoras del crecimiento de plantas los derivados de piperacina de la fórmula



en la cual los símbolos

R, R² y R³ independientemente uno de otro, representan alquilo

eventualmente sustituido alqueno o eventualmen-
te sustituido, alqueno, cicloalquilo o aralquilo e-
ventualmente sustituido en la parte arilo, y
n representa un número entero de 0 a 4.

5 Sorprendentemente, los derivados de piperacina según el invento muestran un efecto regulador del crecimien-
to de plantas considerablemente superior a aquél del cloruro de (2-
cloroetilo)-trimetilamonio conocido del estado de la técnica que es una
substancia reconocidamente bien eficaz de igual tipo de actividad. Por
10 consiguiente, las sustancias aplicables según el invento representan
un valioso enriquecimiento de la técnica.

Los derivados de piperacina de acuerdo
con la invención están definidos terminantemente por la fórmula (I). En
la fórmula (I) R^1 representa preferiblemente alquilo o alqueno lineal
15 o ramificado con hasta 4 átomos de carbono, pudiendo cada uno de estos
radicales estar sustituido por hidroxilo, carboxilo y/o metilcarbonilo
 R^2 representa preferiblemente alquilo lineal o ramificado con 6 a 18 áto-
mos de carbono, alqueno lineal o ramificado con 6 a 18 átomos de carbo-
no, particularmente con 8 a 12 átomos de carbono, alquilo lineal o ra-
20 mificado con 6 a 18 átomos de carbono, además, cicloalquilo con 3 a 8
átomos de carbono, así como aralquilo con 6 a 10 átomos de carbono en
la parte arilo y 1 o 2 átomos de carbono en la parte alquilo y eventualmen-
te sustituido en la parte arilo por halógeno y/o alquilo con 1 a 6 átomos
de carbono. En la fórmula (I), R^3 representa preferiblemente alquilo
25 lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono, así como alqueno lineal

o ramificado con 2 a 6 átomos de carbono. En la fórmula (I), n representa preferiblemente el número entero 1 ó 2.

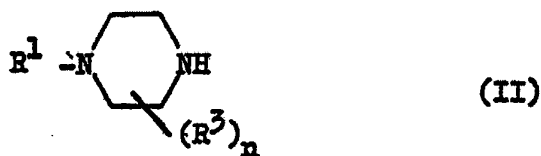
Como ejemplos de las substancias activas aplicables según el invento en detalle, sean mencionadas:

- 5 1-metil-4-hexil-piperacina,
- 1-metil-4-heptil-piperacina,
- 1-metil-4-octil-piperacina,
- 1-metil-4-nonil-piperacina,
- 1-metil-4-decil-piperacina,
- 10 1-metil-4-undecil-piperacina,
- 1-metil-4-tetradecil-piperacina,
- 1-metil-4-tridecil-piperacina,
- 1-metil-4-tetradecil-piperacina,
- 1-metil-4-pentadecil-piperacina,
- 15 1-metil-4-hexadecil-piperacina,
- 1-metil-4-heptadecil-piperacina,
- 1-metil-4-octadecil-piperacina,
- 1-metil-4-undec-10-enil-piperacina,
- 1-metil-4-octadec-9-enil-piperacina,
- 20 1-metil-4-octadeca-9,12-dienil-piperacina,
- 1-etil-4-octil-piperacina,
- 1-etil-4-nonil-piperacina,
- 1-etil-4-decil-piperacina,
- 1-etil-4-undecil-piperacina,
- 25 1-etil-4-dodecil-piperacina,
- 1-etil-4-tridecil-piperacina,
- 1-etil-4-tetradecil-piperacina,
- 1-etil-4-pentadecil-piperacina,
- 1-etil-4-octadecil-piperacina,
- 30 1-etil-4-undec-10-enil-piperacina,

- 1-etil-4-octadec-9-enil-piperacina,
- 1-metil-4-bencil-piperacina,
- 1-metil-(4-pentil bencil)-piperacina,
- 1,3-dimetil-4-octil-piperacina,
- 1,3-dimetil-4-decil-piperacina,
- 1,2,5-trimetil-4-decil-piperacina.

Las sustancias aplicables según el invento pueden ser producidas en forma sencilla según los siguientes procedimientos:

(a) una piperacina de la fórmula:

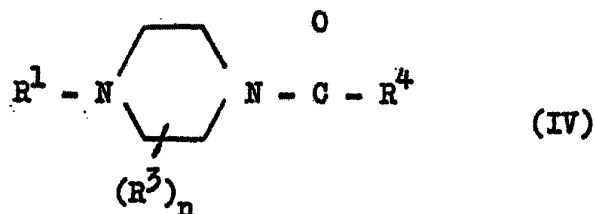


en la cual R^1 , R^3 y n tienen los significados arriba definidos, se hacen reaccionar con un compuesto de la fórmula:



en la cual R^2 tienen el significado arriba indicado y X representa halógeno o p-toluensulfónilo, a temperaturas entre 20 y 150°C, eventualmente en presencia de un disolvente inerte, pero preferiblemente en ausencia de un disolvente, y de las sales formadas en esta reacción se libran los compuestos de la fórmula (I) por tratamiento con un agente ligador de ácidos, tal como por ejemplo un hidróxido de álcali acuoso, o si

(b) una piperacida de la fórmula:



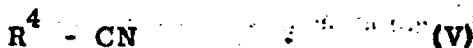
1 en la cual

R^1 , R^3 y n tienen los significados arriba definidos y

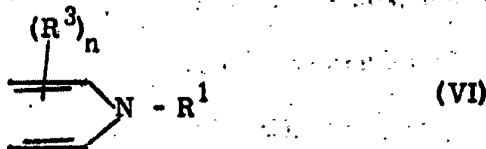
R^4 representa alquilo eventualmente sustituido, alquenilo, even-
eventualmente sustituido, alquinilo o aralquilo eventualmente
5 sustituido en la parte arilo,

se hace reaccionar con un agente de reducción, tal como por ejemplo,
alanato de litio, en un disolvente inerte, tal como por ejemplo tetrahidro-
furano, a temperaturas entre 0° y 100°C , o si

(c) nitrilos de la fórmula



en la cual R^4 tiene el significado arriba especificado, se someten a
la hidrogenación con divinilaminas producidas in situ de la fórmula



en la cual

R^1 , R^3 y n tienen los significados arriba definidos,

en presencia de un disolvente orgánico inerte, tal como por ejemplo di-
metilformamida, así como en presencia de un catalizador de hidrogena-
20 ción, tal como por ejemplo níquel de Raney, bajo una presión de hidrógeno
de 50 a 250 atmósferas a temperaturas entre 50 y 200°C (compárese: pa-
tente británica n^o 901, 187).

25 Las piperacinas de la fórmula (II) aplica -

1 bles como sustancias de partida para la realización del procedimiento (a), son en la mayor parte conocidas (compárese: "Handbook of
Chemistry and Physics" - Edición 45, página C. 479). Las sustancias
de partida de la fórmula (II) hasta ahora aún no descritas, pueden ser
5 producidas según métodos conocidos (compárese: patentes norteamericanas Nos. 2.525.223 y 2.636.032).

Como ejemplos de las piperacinas de la fórmula (II), en detalle, sean mencionadas:

1-metil, 1,2,5, trimetil-, 1-etil- y 1-isopropil-piperacinas.

10 Los compuestos de la fórmula (III) aplicables como componentes de reacción en la realización del procedimiento (a), son también conocidos (compárese: Chem. Soc, 1943, 636-647; Chem. Soc. 1948, 644-654; patentes alemanas nos. 695.062 y 567.014; J. Amer. Chem. Soc. 55, 1578 (1933); patente británica n° 565.452; así
15 como patente norteamericana n° 1.950.827).

Como ejemplos de compuestos de la fórmula (III), en detalle, sean mencionados:

1-clorohexano, 1-cloroheptano, 1-clorooctano, 1-clorononano,
1-clorodecano, 1-cloroundecano, 1-clorododecano, 1-clorotridecano,
20 1-clorotetradecano, 1-cloropentadecano, 1-clorohexadecano,
1-cloroheptadecano, 1-clorooctadecano, cloruro de bencilo y clorometilnaftaleno, así como los correspondientes compuestos de bromo.

En la realización del procedimiento (a), por 1 mol de una piperacina de la fórmula (II), se aplica preferiblemente 1 mol
25 de un compuesto de la fórmula (III). El excederse o quedarse debajo de

1 las relaciones estequiométricas indicadas es posible, pero no aporta
ningún mejoramiento esencial del rendimiento.

5 En la producción de las sustancias aplicables según el invento de acuerdo con el procedimiento (a), una vez
terminada la reacción, los productos de reacción se presentan primera-
mente en forma de sales. Para el aislamiento de los compuestos libres
de la fórmula (I), se superponen las sales con un disolvente orgánico po-
lar inmiscible con agua, tal como por ejemplo éter, ciclohexanol o iso-
butanol, se agrega entonces una cantidad equivalente de una solución acuo-
10 sa de hidróxido de álcali, se agita, se separa la fase orgánica y se elimi-
na el disolvente.

Las piperácidas aplicables como substan-
cias de partida en la realización del procedimiento (b), son en parte cono-
cidas (compárese: patente norteamericana n^o 3.147.261). Los compues-
15 tos de la fórmula (IV) hasta ahora aún no descritos, pueden ser produci-
dos según métodos en principio conocidos. Se las obtienen, por ejem-
plo de tal manera que un cloruro de ácido de la fórmula



20 en la cual

R^4 tiene el significado arriba definido,

se hace reaccionar con una piperacina de la fórmula (II).

Los cloruros de ácidos de la fórmula (VII)
son conocidos (compárese: Ber. 17, 1378 (1884); Ber. 23, 2385 (1890);
Ber. 31, 2348 (1898); Helv. Chim. Acta 22, 89 (1939); Recueil des

Travaux Chimiques des Pays-Bas 18, 253 y J. Amer. Chem. Soc. 66, 287 (1944).

Los nitrilos de la fórmula (V) aplicables en la realización del procedimiento (c) son también conocidos (compárese: J. prakt. Chem. 1886, 634; Ber. 12, 1888 (1879); Liebigs Ann. Chem. 495, 110 (1933); Comptes Rendues 213, 270 (1941); J. Amer. Chem. Soc. 55, 348 (1933); *ibid.*, 59, 987 (1937); *ibid.*, 64, 1362 (1942); *ibid.*, 64, 1517 (1942); *ibid.*, 66, 362 (1944) y Bl. Soc. Chim. Belg. 42, 179 (1933).

Las divinilaminas de producción in situ de la fórmula (VI) ya son conocidas (compárese: patente británica N^o 901,187).

Las sustancias activas aplicables según el invento intervienen en el metabolismo de las plantas y por esto pueden ser aplicadas como agentes reguladores del crecimiento.

Para el modo de actuar de los agentes reguladores del crecimiento de plantas, según las experiencias hechas hasta ahora, vale el hecho de que una sustancia activa puede ejercer sobre plantas un solo efecto o también varios efectos diferentes. Los efectos de las sustancias dependen esencialmente del tiempo de la aplicación con referencia al estado de desarrollo de la semilla o de la planta, así como de las cantidades de sustancia activa aplicados a las plantas o a su ambiente de vida y del tipo de la aplicación. En cada caso, los reguladores del crecimiento han de ejercer una influencia positiva en la forma deseada sobre las plantas cultivadas.

1 tancias nutritivas benefician a mayor grado a la formación de flores y frutas, llegando a ser restringido el crecimiento vegetativo.

Con los agentes reguladores del crecimiento a menudo puede lograrse también una promoción del crecimiento vegetativo. Esto es de gran utilidad si se cosechan partes vegetativas de las plantas. Una promoción del crecimiento vegetativo, sin embargo, también puede conducir simultáneamente a una activación del crecimiento generativo, con el resultado de que llegan a formarse por ejemplo más y mayores frutas.

10 Aumentos de rendimiento pueden ser logrados en ciertos casos también por una intervención en el metabolismo vegetal, sin que se hagan notar alteraciones del crecimiento vegetativo. Los agentes reguladores del crecimiento pueden producir además una alteración de la composición de las plantas, a fin de proporcionar así una
15 mejor calidad de los productos de cosecha. Así es posible por ejemplo, aumentar el contenido de azúcar en remolachas azucareras, en la caña de azúcar, ananás y frutas cítricas y el contenido de proteína en soya y cereales.

Bajo la influencia de agentes reguladores
20 del crecimiento pueden llegar a formarse frutas partenocarpas. Además, puede haber influencia sobre el género de las flores.

Con agentes reguladores del crecimiento puede haber influencia positiva también sobre la producción o la segregación de substancias secundarias de plantas. A título de ejemplo sea la
25 estimulación del flujo de latex en los gomeros.

Durante el crecimiento de las plantas, por aplicación de agentes reguladores del crecimiento, puede aumentarse también la ramificación lateral mediante una quebradura de la dominancia apical. En esto hay interés, por ejemplo en la reproducción de plantas por estacas. Sin embargo, también es posible inhibir el crecimiento de los renuevos laterales, por ejemplo, a fin de impedir en plantas de tabaco, después de la decapitación, la formación de renuevos laterales, y con esto, activar el crecimiento de las hojas.

10 Bajo la influencia de agentes reguladores del crecimiento, el follaje de las plantas puede ser contraloreada de tal modo que se logra una deshojadura en un tiempo deseado, a fin de facilitar una cosecha mecánica, por ejemplo de la uva y del algodón, o a fin de reducir la transpiración en un momento en que ha de trasplantarse de la planta.

15 Por aplicación de agentes reguladores del crecimiento puede impedirse la caída prematura de las frutas. Sin embargo, también es posible estimular a cierto grado la caída de las frutas, por ejemplo en el caso de frutales, en el sentido de una eliminación química proporcional a frutas. Los agentes reguladores del crecimiento
20 pueden servir también para reducir la fuerza necesaria para el desprendimiento de los frutos de plantas cultivadas en el momento de la cosecha, de modo que llega a ser facilitada una cosecha mecánica, respectivamente una cosecha manual.

25 Con los agentes reguladores del crecimiento puede lograrse además una aceleración o bien una retardación de la ma-

1 duración de frutos de cosecha antes o después de la cosecha. Esto
es de particular interés, en vista de que así puede conseguirse una adap-
tación óptima a las necesidades del mercado. Además, los agentes re-
guladores del crecimiento en ciertos casos pueden mejorar la coloración
5 de las frutas. Además, mediante los agentes reguladores de creci-
miento, puede lograrse también una concentración temporal de la madu-
rez. Con esto, se crean las condiciones previas para que por ejemplo,
en el caso de tabaco, tomates o café, una cosecha total mecánica o ma-
nual puede ser hecha en tan solo una etapa de trabajo.

10 Por aplicación de los agentes reguladores
del crecimiento, puede tenerse influencia también sobre el reposo de se-
millas y brotes de las plantas, vale decir, sobre el ritmo endógeno anual
de tal modo que las plantas, tales como por ejemplo ananás o plantas de
adorno en jardinerías germinan, brotan o florecen en un tiempo en que
15 normalmente no muestran disposición para esto.

Con los agentes reguladores del crecimen-
to puede lograrse también que la brotación de plantas y la germinación
de semillas son retardadas, por ejemplo a fin de evitar, en regiones su-
jetas al peligro de heladas, un daño causado por heladas tardías.

20 Los agentes reguladores del crecimiento
pueden producir también una halofilia en plantas cultivadas. Con esto
se crean las condiciones previas para que pueda realizarse un cultivo
de plantas en suelos salíferos.

25 Con los agentes reguladores del crecimen-
to puede inducirse en plantas también una resistencia a heladas y la sequía.

Las sustancias activas según la invención pueden ser llevadas a las siguientes 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, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, solventes polares fuertes tales como 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, freon; como portadores sólidos entran en consideración minerales naturales molidos tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulguita, montmorillonita o tierra de diatomeas, y minerales sintéticos molidos, tales como

1 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, éteres polioxietilénicos de alcoholes grasos, por ejemplo éter
5 alquilarilpoliglicólico, alquilsulfonatos, alquilsulfatos y arilsulfonatos;
como agentes dispersantes: por ejemplo lignina, lejías de desecho de
sulfito y metilcelulosa.

Las sustancias activas según el invento
pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras subs-
10 tancias activas conocidas, tales como fungicidas, insecticidas, acari-
cidas y herbicidas, así como en mezcla con abonos.

Por lo general, las formulaciones contie-
nen entre 0,1 y 95% en peso de sustancia activa, preferiblemente entre
0,5 y 90% en peso.

15 Las sustancias activas pueden ser apli-
cadas como tales, 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,
20 polvos de rociada, pastas, polvos solubles, preparados de espolvoreo y
granulados. La aplicación es efectuada en forma usual, por ejemplo,
por riego, rociada, pulverización, esparcimiento, espolvoreo, espuma-
ción, gasificación etc. Además, es posible aplicar las sustancias ac-
tivas según el llamado procedimiento de volumen ultrabajo, pincelar las
25 plantas o partes de planta con la preparación de sustancia activa o con
la misma sustancia activa o inyectar la preparación de sustancia activa

1 o la misma substancia activa en el suelo. Pueden tratarse también
las semillas de las plantas.

Las concentraciones de las substancias
activas pueden variar dentro de un margen amplio. Por lo general,
5 se emplean concentraciones de 0,00005 a 2%, preferiblemente de
0,0001 a 0,5%. Además, por lo general, se emplean por hectárea
de campo 0,01 a 50 kg, preferiblemente 0,05 a 10 kg de substancia
activa,

Para el tiempo de aplicación vale que la
10 aplicación de los agentes reguladores del crecimiento sea efectuado
dentro de un lapso de tiempo preferido, cuyos límites exactos dependen
de las circunstancias climáticas y vegetativas.

Las substancias activas según el invento
muestran no solamente muy buenas propiedades reguladoras del creci-
15 miento de plantas, sino además tienen también una eficacia fungicida. Son
apropiadas, por ejemplo, para combatir la costra en manzanos.

En los siguientes ejemplos, se representa
las actividad de las substancias según el invento como agentes reguladores
del crecimiento de plantas, sin excluir la posibilidad de una aplicación ul-
20 terior como agentes reguladores del crecimiento.

Ejemplo A

Inhibición del crecimiento / judías (chauchas)

Disolvente: 10 partes en peso de metanol

Emulsivo : 2 partes en peso de monolaurato de polietileno-sorbitán

25

Para la obtención de una preparación adecua-

1 da de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con las cantidades indicadas del disolvente y del emulsivo y se completa la mezcla con agua hasta la concentración deseada.

Sobre plantas jóvenes de judías (Chau-chas) en su estado en que están enteramente desarrolladas las hojas primarias, se rocían las preparaciones de sustancia activa hasta la mojadura de las plantas al grado de la formación de gotas. Al cabo de 2 semanas se mide el crecimiento ulterior y se lo calcula la inhibición del crecimiento en % del crecimiento ulterior de las plantas testigos. Significan 100% la interrupción del crecimiento y 0% un crecimiento correspondiente a aquél de las plantas testigos no tratadas.

Las sustancias activas, sus concentraciones y los resultados se hallan indicados en la siguiente Tabla A.

Tabla A

Inhibición del crecimiento / judías (chauchas)

15

20

25

Substancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	inhibición del crecimiento en % de aquél de las plantas testigos.
- (plantas testigos)	-	0
$\text{CH}_3\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N-C}_{12}\text{H}_{25}$ (1)	0,05	50
[70% $\text{CH}_3\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N-C}_8\text{H}_{17}$	0,05	20
30% $\text{CH}_3\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N-C}_{10}\text{H}_{21}$] (11)		

Tabla A (continuación)

Inhibición del crecimiento / judías (chauchas)

Substancia activa.	concentración de la substancia activa en %	inhibición del crecimiento en % de aquél de las plantas testigos
$\text{CH}_3\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_8 \end{array} \text{N-C}_{11}\text{H}_{23}$ (5)	0,05	15
$\text{CH}_3\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_8 \end{array} \text{N-C}_{17}\text{H}_{35}$ (7)	0,05	5
$\text{CH}_3\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_8 \end{array} \text{N-C}_{13}\text{H}_{27}$ (6)	0,05	10

Ejemplo B

Inhibición del crecimiento / crisantemos

Disolvente : 10 partes en peso de metanol

Emulsivo : 2 partes en peso de monolaurato de polietileno-sorbitán

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

Sobre estacas de crisantemos de una altura de aproximadamente 10 cm, se rocian las preparaciones de substancia ac-

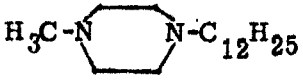
1 tiva, hasta la mojadura de las plantitas al grado de la formación de gotas. Ni bien las plantas testigos no tratadas hayan alcanzado una altura de aproximadamente 40 cm., se mide el crecimiento ulterior de todas las plantas y se calcula la inhibición del crecimiento en % del crecimiento ulterior de las plantas testigos, significan 100% la interrupción del crecimiento y 0% un crecimiento correspondiente a aquél de las plantas testigos no tratadas.

Las sustancias activas, sus concentraciones y los resultados aparecen en la siguiente Tabla B.

10

Tabla B

Inhibición del crecimiento / crisantemos

Substancia activa	Concentración de la substancia activa en %	inhibición del crecimiento en % de aquél de las plantas testigos
- (plantas testigos)	-	0
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$ (conocido)	Cl^- 0,10	15
 (1)	0,10	100

Ejemplo C.

Inhibición del crecimiento / habas de soya

25

Disolvente : 10 partes en peso de metanol

Ejemplo C (continuación)

Emulsivo : 2 partes en peso de monolaurato de polietileno-sorbitán

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

Sobre plantas jóvenes de habas de soya en el estado en que están desarrolladas las primeras hojas secundarias, se rocían las preparaciones de sustancia activa hasta la formación de gotas. Al cabo de 2 semanas se mide el crecimiento ulterior y se lo calcula la inhibición del crecimiento en % del crecimiento ulterior de las plantas testigos. Significan 100% la interrupción del crecimiento y 0% un crecimiento correspondiente a aquél de las plantas testigos no tratadas.

Las sustancias activas, sus concentraciones y los resultados se hallan indicados en la siguiente Tabla C.

Tabla C

Inhibición del crecimiento / Habas de soya.

Substancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	inhibición del crecimiento en % de aquél de las plantas testigos
- (plantas testigos)	-	0
$\text{Cl}-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3 \quad \text{Cl}^\ominus$ (conocido)	0,05	0

Tabla C (continuación)

Inhibición del crecimiento / habas de soya

Substancia activa	Concentración de la substancia activa en %	Inhibición del crecimiento en % de aquél de las plantas testigos
$\text{CH}_3\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N-C}_{14}\text{H}_{29}$ (9)	0,05	30
$\text{CH}_3\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N-(CH}_2\text{)}_9\text{-CH=CH}_2$ (8)	0,05	90
$\left[\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N-C}_9\text{H}_{19} \\ \text{CH}_3\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N-C}_{10}\text{H}_{21} \\ \text{CH}_3\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N-C}_{11}\text{H}_{23} \end{array} \right]$ (10)	0,05	60

Ejemplo D

Inhibición del crecimiento de renuevos laterales en tabaco

Disolvente : 10 partes en peso de metanol

Emulsivo : 2 partes en peso de monolaurato de polietileno-sorbitán

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

Las puntas de brotes de plantas de tabaco de una altura de unos 50 cm son arrancadas. Al día siguiente sobre las plantas se rocían las preparaciones de sustancia activa hasta su mojadura al grado de formación de gotas. Al cabo de 11 o 12 semanas, por rotura se arrancan todos los renuevos laterales que se desarrollaron dentro de este tiempo. Todos los renuevos laterales de un tratamiento son pesados. El peso de los renuevos de las plantas tratadas es comparado con aquél de la planta testigo no tratada. Significan 100% de inhibición la ausencia de renuevos laterales y 0% un crecimiento correspondiente a aquél de las plantas testigos.

Las sustancias activas, sus concentraciones y los resultados surgen de la siguiente Tabla D.

Tabla D

Inhibición del crecimiento de renuevos laterales en tabaco

Substancia activa	concentración de la sustancia activa en %	inhibición del crecimiento de renuevos laterales en % de aquél de las plantas testigos
-plantas testigos	-	0
$\text{CH}_3\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N-C}_{12}\text{H}_{25}$ (I)	0,05 0,20	38 86
70% $\text{CH}_3\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N-C}_8\text{H}_{17}$ 30% $\text{CH}_3\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N-C}_{10}\text{H}_{21}$ (II)	0,05 0,20	25 60

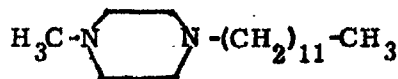
Tabla D (continuación)

Inhibición del crecimiento de renuevos laterales en tabaco

Substancia activa	concentración de la substancia activa en %	inhibición del crecimiento de renuevos laterales en% de aquél de las plantas testigos
$\text{CH}_3\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N-C}_{11}\text{H}_{23}$ (5)	0,05 0,20	75 80
$\text{CH}_3\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N-C}_{13}\text{H}_{27}$ (6)	0,20	15

Ejemplos de Preparación

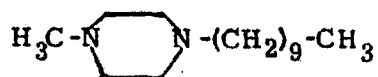
Ejemplo 1



Se calientan 100 g (1 mol) de 1-metilpiperacina hasta 100°C y se mezcla con un total 204,5 g (1 mol) de cloruro de dodecilo agregados en tres porciones. Al cabo de un tiempo de reacción de 15 minutos, se agregan en varias porciones 40 g (1 mol) de hidróxido de sodio sólido y se deja reaccionar la mezcla durante 2 horas a 140-150°C. Subsiguientemente se separa el producto de reacción del residuo inorgánico sólido, filtrándose en caliente la mezcla de reacción. Se extrae el residuo inorgánico dos veces, cada vez con 200 ml de bence-

1 no, se separa la fase bencénica, se concentra y se agrega el residuo
que queda, al filtrado principal. Se somete el producto a una desti-
lación fraccionada. De esta manera se obtienen 177 g (66% de la teo-
ría) de 1-metil-4-dodecil-piperacina del P. e = 90-115° C/0,01 mm Hg.

5 Ejemplo 2



A una temperatura exterior de 150°C, se
calientan con reflujo 100 g (1 mol) de 1-metilpiperacina y 176,5 g (1 mol)
10 de cloruro de decilo hasta que quede terminada la ebullición de la mez-
cla de reacción. Después del enfriamiento, se separa el producto só-
lido por agitación con una mezcla de 40 g (1 mol) de hidróxido de sodio
en 500 ml de agua y de 500 ml de isobutanol. Se separa la fase orgáni-
ca, se la concentra y se extrae el residuo que queda, con éter de petróleo.

15 Después de la concentración de la solución
de éter de petróleo, por evaporación, se obtienen 180 g (75%) de la teoría
de 1-metil-4-decil-piperacina en estado puro según cromatografía de capa
delgada.

El espectro IR del producto de reacción no
20 muestra bandas NH. En el espectro de masa, la máxima de la molécula
aparece m/e = 240

$$n_D^{20} = 1,4595$$

$$\text{P.e}_{0,1} = 110-115^\circ\text{C}$$

25 Los compuestos detallados en la siguiente ta-

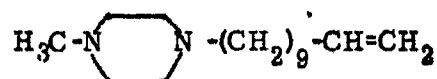
1 bla 1 en los Ejemplos 3 a 7, son obtenidos en forma correspondiente según el procedimiento (a).

Tabla 1



Ejemplo N°	R ²	índice de refracción	punto de ebullición P. e. y punto de fusión P. f. en °C
3	-(CH ₂) ₇ -CH ₃	1,4592	P. e = 110°C / 0,3 mm Hg
4	-(CH ₂) ₅ -CH ₃	1,4568	P. e = 115°C
5	-(CH ₂) ₁₀ -CH ₃	1,4597	P. e = 115°C / 0,1 mm Hg
6	-(CH ₂) ₁₂ -CH ₃	-	P. f = 20 - 25°C
7	-(CH ₂) ₁₆ -CH ₃	-	P. f = 58°C

Ejemplo 8



15 Una solución de 34,6 g (0,13 moles) de (4-metil)-piperacida de ácido undec-10-énico en 150 ml de tetrahidrofurano absoluto es instilada en una suspensión de 5,7 g (0,15 moles) de alantato de litio. Terminada la instilación, se calienta la mezcla de reacción durante 8 horas con reflujo. Para la elaboración, se deja enfriar la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente, bajo agitación se instilan sucesivamente 6 ml de agua, 6 ml de una solución acuosa al 15% de hidróxido de sodio y 18 ml de agua. Subsiguientemente se recoge

20

25

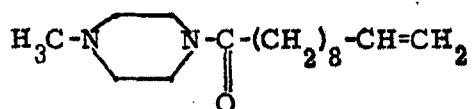
1 por filtración a succión el precipitado formado, se lava el residuo de
filtración con tetrahidrofurano y se concentra el filtrado. El residuo
que en esto queda, es extraído con éter de petróleo. Entonces se se-
para la fase de éter de petróleo y se elimina el disolvente por destila-
ción. De esta manera se obtienen 26, 2 g (80% de la teoría) de 1-metil-
4-undec-10-enil-piperacina en forma de un aceite incoloro.

En el espectro IR del producto deja de a-
parecer la banda fuerte ancha de amida a 1640 cm^{-1} , sino una banda agu-
da angosta a igual número de ondas, lo que permite concluir que existe
10 una ligadura doble olefínica. El espectro de masa muestra la máxima
de la molécula a $m/e = 252$

Análisis : calculado : N = 11, 1%
 : encontrado : N = 11, 2%

La pureza del producto aislado puede ser
15 confirmada sencillamente por cromatografía de capa delgada.

Preparación del producto de partida

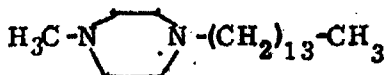


20 En una solución de 110 g (1, 1mol) de 1-
metil-piperacina en 600 ml de isobutanol, bajo agitación a $0-10^\circ\text{C}$, se
instilan 202, 5 g (1 mol) de cloruro de ácido undec-10-énico. Para la
transformación de la sal formada en la (4-metil)-piperacidida de ácido
undec-10-énico libre, se agita la mezcla de reacción a 0°C con una solu-
25 ción acuosa de hidróxido de sodio que contiene 40 g (1 mol) de hidróxido

1 de sodio. Subsiguientemente se separa la fase orgánica y se la con-
centra. Después del secamiento a una presión de 0,1 mm Hg y a una
temperatura de 100°C., se obtiene la (4-metil)-piperacida de ácido
undec-10-énico como producto puro según cromatografía de capa delga-
5 da, con un rendimiento casi cuantitativo.

El espectro IR del producto muestra una
fuerte banda de amida terciaria a 1640 cm⁻¹, n_D²⁰ = 1,4882.

Ejemplo 9



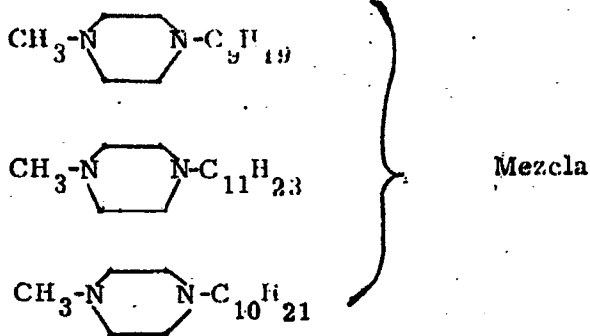
Según el procedimiento descrito en el Ejem-
plo 8, por reducción de (4-metil)-piperacida de ácido mirístico, se ob-
tiene la 1-metil-4-tetradecil-piperacina como producto del P. e. = 140-145°C./
15 0,1 mmg Hg.

n_D²⁰ = 1,4638

La (4-metil)-piperacida de ácido mirístico
requerida como producto de partida, es obtenida según el método indicado
20 en el Ejemplo 8, por reacción de cloruro de ácido mirístico con 1-metil-
piperacina.

P. f. = 33-34°C.

Ejemplo 10



Según el procedimiento descrito en el Ejemplo 8, por reducción de (4-metil)-piperacídida de ácido "versático-911", se obtiene una mezcla de las piperacinas identificadas por las fórmulas precedentes.

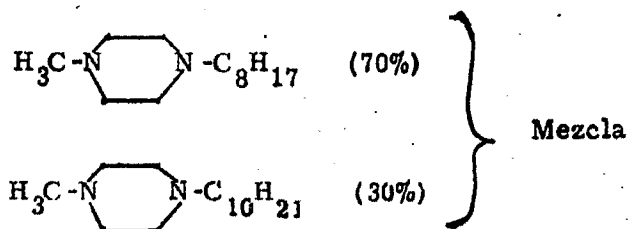
10

$$n_D^{20} = 1,4652$$

La (4-metil)-piperacídida de ácido "versático-911" requerida como producto de partida, es obtenida según el método indicado en el Ejemplo 8, por reacción de cloruro de ácido "versático-911" con 1 - metilpiperacina.

P. e. = 125-135°C/0,2 mm Hg.

Ejemplo 11



Según el procedimiento descrito en el Ejem-

plo 8, por reducción de (4-metil)-piperacidida de ácido graso de coco, se obtiene una mezcla de las piperacinas identificados por las fórmulas precedentes.

P.e. = 105 - 115°C/0,2 mm Hg $n_D^{20} = 1,4590$

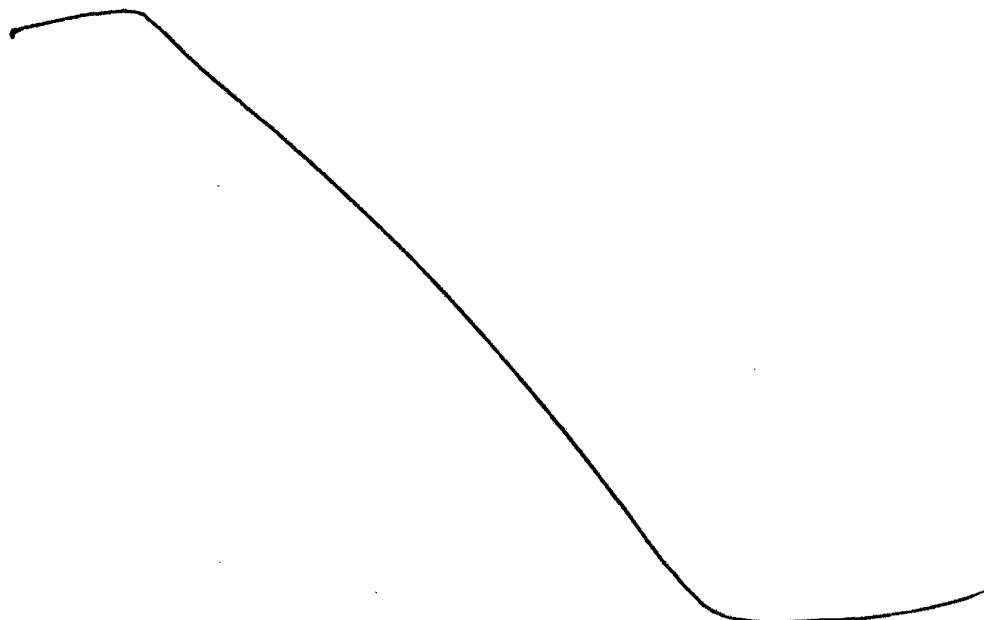
5 La mezcla de (4-metil)-piperacididas de ácido graso de coco requerida como producto de partida, es obtenida de tal manera que la mezcla formada en la destilación de ácidos grasos de coco como primer destilado, es tratada con cloruro de tionilo y el producto aislado entonces se hace reaccionar con 1-metilpiperacina según el método descrito en el Ejemplo 8.

10

El espectro IR del producto aislado en forma de un aceite, muestra una banda intensa de una amida terciaria a 1640 cm^{-1} .

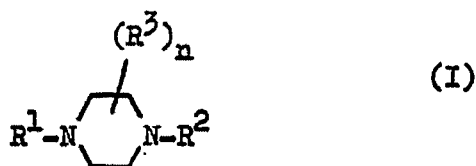
15

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.



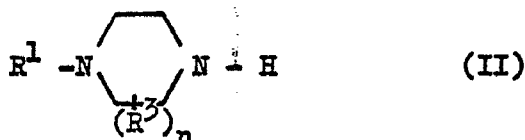
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar composiciones reguladoras del crecimiento de plantas, caracterizado porque en una primera etapa se preparan derivados de piperazina, de fórmula:



en la cual los símbolos R^1 , R^2 y R^3 , independientemente uno de otro, representan alquilo eventualmente sustituido, alquenoilo eventualmente sustituido, alquinilo, cicloalquilo o aralquilo eventualmente sustituido en la parte arilo, y n representa un número entero de 0 a 4;

a) haciendo reaccionar una piperazina de fórmula:

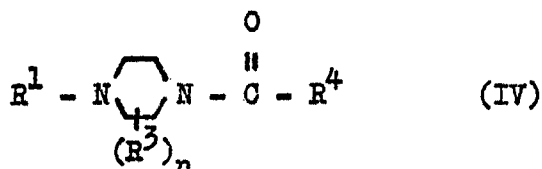


donde R^1 , R^3 y n tienen el significado arriba indicado, con un compuesto de fórmula:



donde R^2 tiene el significado arriba indicado y X significa halógeno o p-tolilsulfonilo, en caso dado en presencia de un disolvente inerte a temperaturas entre 20°C y 150°C y de las sales que así se forman, mediante tratamiento con un aceptor de ácido, se liberan los compuestos de fórmula (I), ó

b) una piperazida de fórmula

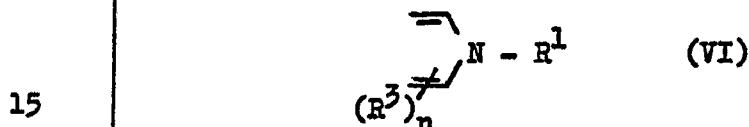


5 donde R¹, R³ y n tienen el significado arriba indicado y R⁴ significa alquilo, en caso dado sustituido, alquenilo, en caso dado sustituido, alquinilo o aralquilo en caso dado sustituido en el arilo, se hace reaccionar con un agente de reducción, en un disolvente inerte, a temperaturas entre 0°C y 100°C, ó

c) nitrilos de fórmula:



donde R⁴ tiene el significado arriba indicado, se hidrogena con divinilaminas, preparadas in situ, de fórmula:



20 donde R¹, R³ y n tienen el significado arriba indicado, en presencia de un disolvente orgánico inerte así como en presencia de un catalizador de hidrogenación bajo una presión en hidrógeno de 50-250 atmósferas a temperatura entre 50°C y 200°C; y los derivados de piperazina de fórmula (I) así obtenidos se combinan, en una segunda etapa, con agentes de carga y/o agentes tensioactivos.

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

Esta Memoria consta de treinta y una hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12 ABR 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

30