



10 ES	11 21	NUMERO 454491	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION 22 DIC. 1976	

(Case 5-10260/10261)

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES:		
61 NUMERO	62 FECHA	63 PAIS
16704/75	23 Diciembre 1975	Suiza
16705/75	23 Diciembre 1975	Suiza

64 FECHA DE PUBLICIDAD	65 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C/A01N	66 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

67 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ANLIDAS CUATERNARIAS DE ACIDO AMINOALCANCARBOXILICO"

71 SOLICITANTE (S)
CIBA-GEIGY AG
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Basilea (Suiza)
72 INVENTOR (ES)
Dr. Henry Martin
73 TITULAR (ES)
CIBA-GEIGY AG
74 REPRESENTANTE
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial Propiedad Industrial

DESCRIPCIÓN

=====

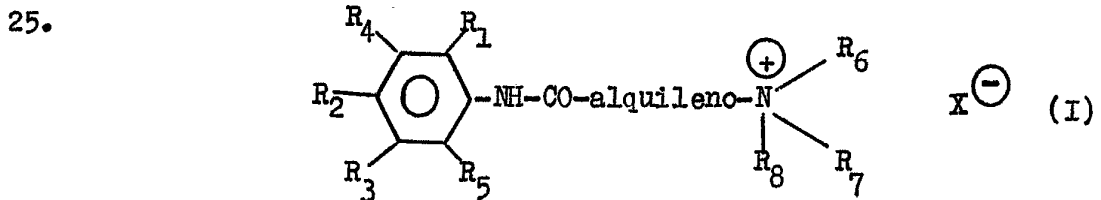
- Este invento se refiere a agentes reguladores del crecimiento vegetal que contienen como materias activas ciertas anilidas cuaternarias de ácido amonioalcanico y al empleo de estas materias activas y estos agentes en la regulación del crecimiento vegetal. El invento atañe además a las nuevas anilidas cuaternarias de ácido amonioalcanico y al procedimiento para sintetizarlas.
- 5.
10. La literatura ha dado ya a conocer gran número de anilidas cuaternarias de ácido aminoacético y de anilidas de ácido piridinioacético con acción farmacéutica, desinfectante y bactericida-fungicida, pero de ellas faltan datos respecto a acciones que influyan positivamente en el crecimiento vegetal y lo inhiban. De la extensa literatura cabe aquí señalar únicamente algunos lugares, como "Nature" 216, 1331-33 (1967), 223, 748 (1969); Europ. J. Pharmacology 13, 46 (1970); DOS 2.351.942; patente británica 866.604; Journ. heterocycl. Chem. 8, 1079 (1971); Gazz. Chim. Ital. 95, 1237 (1965); Tetrahedron Letters 1969, 4945, etc.
- 15.
- 20.
25. Ciertas anilidas cuaternarias de ácido aminoacético han sido ya también propuestas para varios fines técnicos; por ejemplo, como agentes contra la polilla (patente norteamericana 2.343.071 y DRP 905.373, etc.)

En ninguna de estas publicaciones se halla el menor punto de referencia o indicación sobre la influencia en el crecimiento vegetal por parte de tales compuestos ya conocidos.

5. Por otro lado, compuestos amónicos cuaternarios de estructura distinta de la de los reguladores vegetales se hallan ya en el comercio y están descritos detalladamente con indicación de la literatura original; por ejemplo, en la obra de R. Wegler "Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel", volumen 2,
10. Springer Verlag, 1970, páginas 323-326 y 407.

- Otros compuestos amónicos cuaternarios con acción reguladora de los vegetales se han dado a conocer, por ejemplo, por Ann. Appl. Biol. 63, 211 (1969), las
15. patentes norteamericanas 3.701.799, 3.580.716, 3.856.850 y 3.895.933 y Journ. Agr. and Food Chem. 7, 264 (1959) y 16, 523 (1968). Pero todos estos reguladores del crecimiento ya conocidos no son anilidas cuaternarias de ácido amonioalcánico, sino compuestos orgánicos, en parte muy
20. complicados.

Ahora se ha descubierto sorprendentemente que las anilidas cuaternarias de ácido amonioalcancarboxílico de la fórmula I



donde los símbolos

- R_1 a R_5 representan cada uno, independientemente uno de otro, hidrógeno o sustituyentes iguales o diferentes,
5. R_6 a R_8 representan cada uno, independientemente uno de otro, radicales iguales o diferentes del grupo constituido por alquilo, cicloalquilalquilo, alquenoilo, alquinoilo, cianoalquilo, halogenalquilo, hidroxialquilo, aralquilo, amino, alcoxialquilo y carboalcoxialquilo, aunque dos radicales alquilícos junto con el átomo de nitrógeno que los lleva pueden también formar un anillo heterocíclico saturado, el cual puede contener todavía un
10. átomo de oxígeno como eslabón cíclico, o bien tres radicales juntos pueden formar un anillo heterocíclico insaturado, el cual puede contener todavía otro átomo más de nitrógeno como eslabón cíclico,
15. "alquilenos" representan un puente de hidrocarbón saturado o insaturado, lineal o ramificado, como 3 átomos de carbono a lo sumo y
20. X representa el anión de cualquier ácido HX no fitotóxico,
25. presentan excelentes propiedades reguladoras de la vegetación respecto a las monocotiledóneas y especialmente respecto a las dicotiledóneas, pueden emplearse, por ejemplo, como inhibidores del crecimiento para las hierbas, los

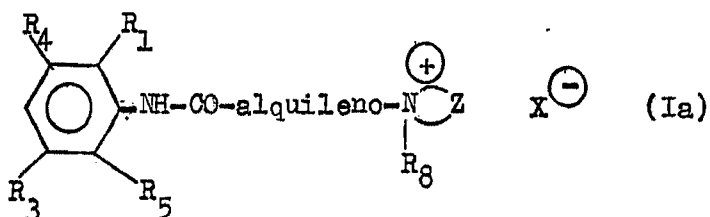
cereales, la soja, las habichuelas, las plantas ornamentales, los frutales, etc., y algunas de ellas presentan también acción abscisoría para los frutos y las hojas.

5. De los radicales alifáticos abiertos R_6 a R_8 se prefieren los radicales de peso molecular bajo con 6 átomos de carbono a lo sumo, lineales o ramificados. Además, la cadena de "alquileo" está materializada preferentemente por $-CH_2-$ (anilidas de ácido amonioacético), aunque también puede ser $-CH_2-CH_2-$ o $-CH-$.
10.
$$\begin{array}{c} | \\ CH_3 \end{array}$$

15. Uno de los radicales R_6 a R_8 de cadena abierta puede tener a lo menos 3 átomos de carbono; y dos juntos, 4 átomos de carbono a lo menos.

20. Se prefieren asimismo las anilidas que llevan en el núcleo anilínico un sustituyente a lo menos (hasta 5). De los sustituyentes discretionales R_1 a R_5 que en singularidad o pluralidad pueden hallarse en cualquier posición cabe señalar los siguientes: alquilo (lineal y ramificado) con 4 átomos de carbono a lo sumo; cicloalquilo, alcoilo inferior, halógeno (flúor, cloro y bromo), halogenalquilo (como trifluorometilo, halogenalquiloilo y halogenalquilitio), hidroxilo, alcoxycarbonilo, alqueno, alquenoiloilo, alquenoiloilo, alquilocarbonilo (como acetilo), alquilitio, alquilsulfamoiloilo, nitro, alquilocarbonilamino, alquilocarbamoilo, ciano, alquilsulfonilo, piperidinocarboxilo, pirrolidincarboxiamino, piperidino-carbonilamino, pirrolidino-carbonilamino, etc.
- 25.

Sumamente interesantes son las nuevas materias activas de la fórmula más estricta Ia



en la que

R₁ a R₅, "alquileno" y X

tienen la misma definición que en la fórmula I,

10.

R₈ significa un radical de alquilo inferior, cicloalquilalquilo, alquenilo, alquínilo, cianoalquilo, halógenalquilo, hidroxialquilo, alcoxialquilo o carboalcoxialquilo y

15.

Z representa un puente de hidrocarbano saturado, de 4 a 6 eslabones, en el que uno de éstos puede ser reemplazado por un átomo de oxígeno.

20.

El sistema cíclico constituido por Z es de preferencia el anillo pirrolidínico, y asimismo piperidina y hexametenimina.

25.

Otra preferencia en el aspecto biológico es la de los compuestos de la fórmula I en los que R₄ y R₅ están materializados por hidrógeno, o sea que llevan como máximo tres substituyentes R₁, R₂ y R₃ en posición 2,4 y 5 del radical de anilida, siendo

R₁ hidrógeno, cloro, metilo o CF₃,

R_2 metilo, halógeno o alcoxilo inferior y

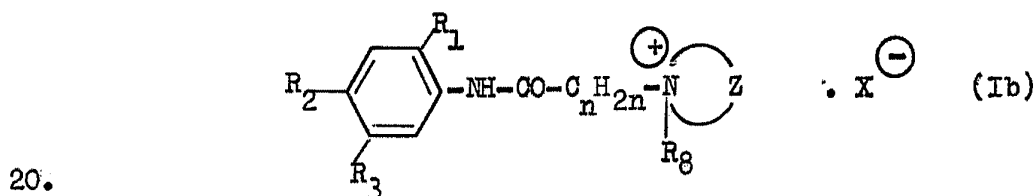
R_3 hidrógeno, cloro o CF_3 ,

mientras que

5. R_6 a R_8 son entonces preferentemente alquilo, cianoalquilo, alquenilo o alquinilo, aunque dos de estos radicales junto con el átomo de N que los lleva pueden también formar un anillo heterocíclico saturado, el cual puede contener aún como eslabón cíclico un átomo de oxígeno.

10. Un sustituyente R_2 en posición 4 (de preferencia, cloro) se halla pues aquí presente obligatoriamente y R_1 en posición 2 no debe ser, de preferencia, hidrógeno (substitución 2,4). Para R_1 y R_2 los significados preferidos son metilo y cloro.

15. Muy especialmente interesantes son los nuevos compuestos de este tipo de la fórmula más estricta (Ib)



en la que

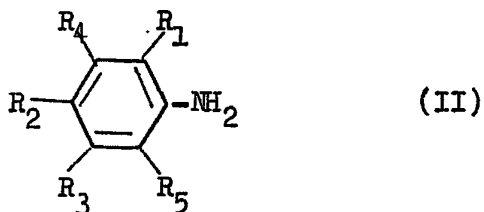
R_1 a R_3 tienen la misma definición que antes,
 n denota el número 1 ó 2 (de preferencia, 1),
 R_8 representa un radical inferior de alquilo, alquenilo o alquinilo y
 25. Z representa un puente de hidrocarbóno de 4 a 6 eslabones, saturado y eventualmente

substituído, en el que un eslabón no contiguo al átomo de nitrógeno puede estar reemplazado por un átomo de oxígeno.

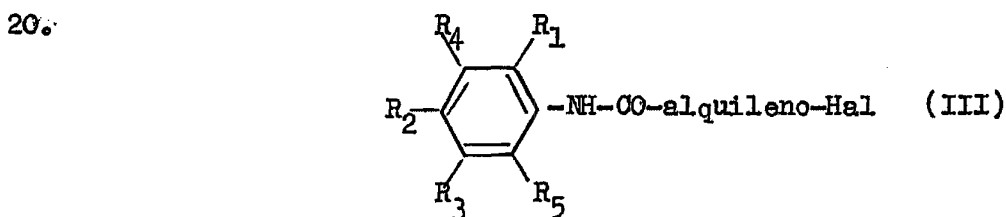
5: El heterociclo preferido es el anillo pirrolidínico formado por Z.

El anión X es elegible a discreción entre los ácidos no fitotóxicos y carece de influencia esencial en la acción biológica.

10: Los nuevos compuestos de las fórmulas I, Ia y Ib se preparan de acuerdo con el invento por métodos ya de sí conocidos, haciendo reaccionar una anilina de la fórmula II



con un derivado reactivo de ácido halogenalcánico, para formar una anilida de ácido halogenalcancarboxílico de la fórmula III



25: y dejando reaccionar luego ésta con amoníaco, con aminas cíclicas primarias, secundarias o terciarias, alifáticas, alifático-alicíclicas o portadoras de un oxígeno cíclico, o con una amina cíclica insaturada y, si es preciso,

convirtiendo las anilidas de ácido aminograso obtenidas, con un agente de cuaternización, en las materias finales de la fórmula Ia o respectivamente Ib.

5. En concepto de aminas cíclicas insaturadas entran en cuenta la piridina, el pirrol, el pirazol y los derivados alquilados de ellos.

10. Para preparar los derivados de amonio cíclicos de las fórmulas Ia y Ib preferidos se emplea, para la reacción con III, una amina alifático-cíclica, eventualmente portadora de un átomo de oxígeno cíclico.

Los productos intermediarios de la fórmula III se preparan haciendo actuar ácidos halogenograsos o derivados apropiados, como sus ésteres, haluros, amidas o anhídridos, sobre una anilina de la fórmula II.

15. En calidad de anilinas de la fórmula II cabe citar, por ejemplo: la anilina, la 2,4-dicloroanilina, la 2,5-dicloroanilina, la 3,4-dicloroanilina, la 2,6-dicloroanilina, la 2,4,5-tricloroanilina, la 3-cloro-4-fluoroanilina, la 2-metil-4,5-dicloroanilina, la 3-cloro-4-metilanilina, la 2-cloro-4-metilanilina, la 2-metil-4-cloroanilina, la 3-trifluorometil-4-cloroanilina, la 2,4-dimetilanilina, la 3,4-dimetilanilina, la p-toluidina, la 4-cloroanilina, la 3-cloroanilina, la 2-metil-4-bromoanilina, la 2-cloro-4-bromoanilina, la 2-trifluorometil-4-cloroanilina, la 3-metilanilina, la 2 (o 3)-metil-4-(piperidinocarboxi)-5 (o 6)-isopropilanilina, la 2-metil-4-(pirrolidinocarboxi)-5-terci-

20.

25.

butilanilina, la 3-cloro-4-isopropilanilina, la 3,5-
-bis-trifluorometilanilina, la 2,4,6-trimetilanilina,
la 2-metil-6-cloroanilina, la 2-metilanilina, la 2-me-
toxianilina, la 2-metoxi-5-cloroanilina, la 3-metiltio-
5: anilina, la 2,5-dimetilanilina, la 2,5-dimetoxianilina,
la 2,6-dimetilanilina, la 2,4,5-trimetilanilina, la
2,3,5,6-tetrametilanilina, la 3-metoxicarbonil-4-hi-
droxianilina, la 2-metil-4-hidroxianilina, la 4-n-buti-
loxianilina, la 2-metil-4-n-butiloxianilina, la 2,6-di-
10: metil-4-n-butiloxianilina, la 3-cloro-4-propoxianilina,
la 3,5-dicloro-4-metoxianilina, la 3-cloro-4-etoxiani-
lina, la 2-metil-6-etoxicarbonil-anilina, la 2-cloro-6-
-metoxianilina, la 2,6-dimetoxianilina, la 2,6-dicloro-
-4-metilanilina, la 2-metil-5-isopropilanilina, la
15: 2-fluoroanilina, la 2,4-difluoroanilina, la 2-fluoro-
-4-cloroanilina, la 2,4-difluoro-5-cloroanilina, la
3-cloro-4-aliloxianilina, la 3,4,5-tricloroanilina,
la 3,5-dicloro-4-metilanilina, la 3-cloro-4-tercibutil-
anilina, la 2-, 3- o 4-etilanilina, la 3-cloro-4-etil-
20: anilina, la 3- o 4-acetilanilina, la 4-vinilanilina,
la 4-alfa-metilvinil-anilina, la 2,4,6-tribromoanilina,
la 2,3- y 3,5-dicloroanilina, la 2-metoxicarbonil-anilina,
la 2- y 3-isopropoxicarbonil-anilina, la 2-cloro-3-metil-
anilina, la 2-metil-3-cloro-anilina, la 2,3-dimetil-ani-
25: lina, la 2,4-dimetoxi-4-cloro-anilina, la 4-dimetilsulfa-
moil-anilina, la 2-metil-4-nitro-5-cloro-anilina, la
pentametilanilina, la 2-metil-4-metoxi-anilina, la 2-me-
toxi-5-metil-anilina, el 1,2-diamino-4-cloro-bencilo,

- la 2-metoxi-5-metilcarbonil-amino-anilina, la 2-etoxi-anilina, la 4-isopropilcarbamoil-anilina, la 2-fluoro-4,5-dicloroanilina, la 4-metoxicarbonil-anilina, la 2-hidroxi-3-metoxicarbonil-anilina, la 3,4-bis-(trifluorometil)-anilina, la 2-fluoro-5-trifluorometil-anilina, la 3-tercibutilcarbamoil-anilina, la 3-tercibutilcarbamoil-4-cloro-anilina, la 3-cloro-4-metilsulfoniloxi-anilina, la 3 (o 4)-trifluorometiltio-anilina, la 4-metilsulfoniloxi-anilina, la 3-dimetilsulfamoiloxi-anilina, la 3-cloro-4-trifluorometoxianilina, la 2-fluoro-4-bromo-anilina, la 4-ciclopropil-anilina, la 3-cloro-4-difluoroclorometoxianilina, la 2- y 3-trifluorometil-anilina, la N-acetil-2,4-dicloroanilina, la 2-pirrolidinocarbamoilamino-anilina, la 3-piperidinocarbamoil-amino-anilina, la 2,3,4-tricloroanilina, la 2-etil-4-cloro-anilina, la 2,5-dimetil-4-bromoanilina, la 2-metil-4,6-dibromoanilina, la 2-metil-4-bromo-6-cloro-anilina, la 2,5-dimetil-4-cloro-anilina, la 2-metil-4-bromo-5-cloro-anilina, la 2,6-dimetil-4-cloroanilina, la 2,4-dicloro-6-metilanilina, etc.

En concepto de ácidos halograsos o respectivamente de sus derivados entran en cuenta, por ejemplo, el ácido alfa-halogenacético, el ácido alfa-halogenpropiónico, el ácido beta-halogenpropiónico y los ácidos monohalogenbutíricos, así como los ácidos halogencrotónicos.

La reacción de las anilidas de ácido halograso de la fórmula III con aminas se efectúa por métodos

- conocidos, en los que con amoníaco o respectivamente con aminas primarias, secundarias o terciarias, disociando haluro de hidrógeno, se originan las respectivas anilidas de ácido aminograso primarias hasta cuaternarias. En concepto de tales aminas reaccionables merecen mención: el amoníaco, la metilamina, la etilamina, la propilamina, la butilamina, la dimetilamina, la dietilamina, la metiletilamina, la dipropilamina, la metilpropilamina, la metilbutilamina, la dibutilamina, la hexilamina, la alilamina, la dialilamina, la pirrolidina, la piperidina, la 2,3- o 4-metilpiperidina, la N-metilpiperidina, la morfolina, la 1-metilamino-1-metil-propil-2,N-metil-N-alilamina, la N-metil-N-metilalilamina, la propargilamina, la cianometilamina, la hexa-metilenimina, la trimetilamina, la trietilamina, el dimetilamino-acetonitrilo, el dietilamino-acetonitrilo, la tripropilamina y muchas otras más, como las N-alquil-N-ciclopropilmetilaminas, la as-dimetilhidracina, etc.
- Si en la reacción de las amidas de ácido halograso con las aminas citadas antes se eligen estas aminas de modo que se originen anilidas de ácido aminograso primarias, secundarias o terciarias, posteriormente se trata aún hasta la substitución cuaternaria del átomo de nitrógeno. Esto se realiza con los agentes de cuaternización usuales, como, por ejemplo, ésteres de ácido mineral de alcoholes saturados o insaturados, como los haluros de alquilo, alqueno o respectivamente

alquinilo, o sulfatos de dialquilo, o bien por adición de ésteres de ácido sulfónico y halocianoalcanos. En concepto de agentes de cuaternización son aptos todos los capacitados para introducir los radicales R_6 a R_8 o respectivamente, en el tratamiento ulterior, el último de estos radicales.

En concepto de agentes de cuaternización cabe señalar: el clorometilo, el bromometilo, el yodometilo, el bromuro de etilo, el yoduro de etilo, el cloruro de propilo, el bromuro de propilo, el yoduro de propilo, el yoduro de butilo, el bromuro de butilo, el cloruro de alilo, el bromuro de alilo, el bromuro de propargilo, el bromuro de crotilo, el cloroacetónitrilo, el bromoacetónitrilo, el éster alquílico de ácido bromoacético, la amida de ácido bromoacético, el cloruro de bencilo, el yoduro de isobutilo, etc.

Una variante del procedimiento que se ha descrito para la síntesis de los compuestos de amonio de la fórmula (I) conformes a este invento consiste en partir de ésteres de ácido halograso con halógeno reaccionable (por ejemplo, de éster fenílico de ácido cloroacético), hacer reaccionar éstos con las aminas citadas y los agentes de cuaternización citados, para formar ésteres fenílicos cuaternarios de ácido aminograso, y amidar los últimos ulteriormente, por ejemplo en solución o emulsión acuosa o acuosoalcohólica, con anilinas de la fórmula II, cambiando el fenol para lograr las anilidas cuaternarias de ácido aminograso de la fórmula (I) reivindicadas.

Otra variante del procedimiento descrito para la síntesis de anilidas de ácido amonioacético consiste en hacer reaccionar dicloruros de betaína con las anilinas substituídas de la fórmula II.

5. Las sales de amonio cuaternarias de la fórmula I tienen acción reguladora del crecimiento vegetal, especialmente acción retardadora del crecimiento vegetal.

10. Por tanto los compuestos de la fórmula (I) son utilizables para gobernar el crecimiento de las plantas en la agricultura y la jardinería. A continuación se reseñan algunas posibilidades de aplicación típicas:

15. - Empleo para ahorrar trabajo de corte, dispendioso en mano de obra y costes, por inhibición del crecimiento de la vegetación del terreno en los bordes de las carreteras, los taludes de los canales, los campos de aviación, las plantaciones frutales, los céspedes deportivos y ornamentales, etc., así como

20. por inhibición del crecimiento de vástagos adventicios en matorrales, setos, cercados ornamentales, frutales y otros árboles.

- Empleo para inhibir los pimpollos adventicios indeseados, como en el tabaco y otros cultivos.

25. - Empleo para incrementar la cosecha en los cultivos de leguminosas (por ejemplo, en la soja y el cacahuete) por inhibición del crecimiento vegetativo en favor del generativo.

- 5. - Empleo para aumentar la firmeza de cultivos que son vulnerables en el almacenamiento, como los cereales, el maíz y la soja (evitación del plegamiento de las plantas en circunstancias climáticas desfavorables).
- Empleo para impedir el crecimiento excesivo de las plantas ornamentales cultivadas en macetas, como crisantemos, poinsetias, etc.
- Empleo para incrementar la floración de plantas de cultivo, como, por ejemplo, los frutales jóvenes.
- 10. - Empleo para acelerar la madurez de los frutos.
- Empleo para facilitar la recolección de los frutos por fomento de la formación de tejido intersticial entre el fruto y la parte proliferante de las plantas.
- 15.

Muchos de estos compuestos manifiestan también propiedades bactericidas y fungicidas.

- 20. Las sales de amonio cuaternarias de la fórmula (I) se usan en forma de preparados que en general contienen, junto a la sal amónica cuaternaria de la fórmula (I), un vehículo o un agente tensioactivo, o bien un vehículo y un agente tensioactivo. La actividad de las sales amónicas cuaternarias de la fórmula (I), en su empleo como reguladores del crecimiento vegetal, depende de la concentración. Sin embargo, hay que contar
- 25.

con oscilaciones considerables respecto a la concentración eficaz de las sales amónicas cuaternarias de la fórmula (I) como reguladores del crecimiento vegetal, pues esta concentración depende no solamente de la especie, del organismo o de la constitución de las plantas que se tratan, sino también de la edad fisiológica de las plantas. Así, la concentración utilizada debería determinarse según el agente empleado, el tipo de las plantas y la duración de la aplicación. En general las concentraciones eficaces se hallan en el intervalo de 1 a 5000 ppm, y preferentemente de 100 a 500 ppm. Pero estos valores no tienen importancia especial.

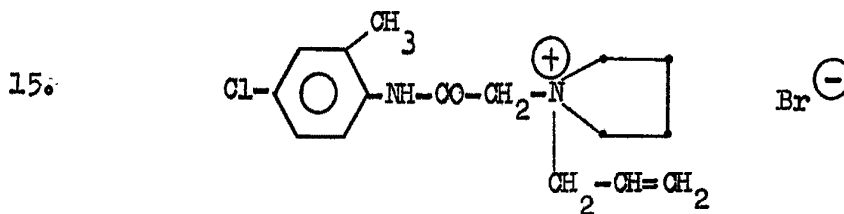
Las materias activas de la fórmula (I) pueden usarse solas o en combinación con otros reguladores, con oligoelementos, quelatos y abonos, pero también con fungicidas, insecticidas y acaricidas. Además, pueden agregarse todavía a las materias activas y a los agentes que las contienen aditamentos estabilizadores.

De las materias activas de la fórmula I entran en cuenta como eficaces todas las que están insustituídas en el anillo anilínico o sustituidas de una a cinco veces. Los sustituyentes R_1 a R_5 preferidos para el núcleo son metilo, cloro, flúor y trifluorometilo. En las monosustituidas cabe destacar p-cloro y p-flúor (R_2). La disubstitución preferida es la posición 2,4, 3,4 y 2,5 en el anillo anilínico, aunque también la posición 2,6 puede ser interesante. La trisubstitución preferida es la posición 2,4,5.

5. En concepto de radicales de cadena abierta junto al átomo de nitrógeno cuaternario, o sea especialmente para R_8 , cabe destacar en particular los radicales de propilo, alilo, propargilo, butilo y butenilo, en este orden de sucesión. Pero también metilo y etilo entran en consideración. En el caso de que también R_6 y R_7 sean radicales de cadena abierta, todos los radicales R_6 a R_8 pueden ser de peso molecular bajo (1 a 2 átomos de C), para mostrar acción descollante.

10. El ejemplo que sigue ilustra la síntesis de materias activas de la fórmula I o respectivamente Ia y Ib conformes al invento.

Ejemplo 1



20. Se depositan en 500 cc de acetona 282 g de 2-metil-4-cloroanilina recién destilada (2,0 moles) y se añaden 246 g (3,0 moles) de acetato sódico anhidro disueltos en 800 cc de agua. En un período de 3 horas y con agitación vigorosa se instilan 190 cc de cloruro de cloroacetilo (2,5 moles). Mientras tanto se mantiene la temperatura a 35-55° C por refrigeración con agua de hielo. Terminada la adición, se agita a la temperatura del ambiente por 2 horas todavía y luego se trata con

400 cc de agua de hielo. Después de enfriar hasta 5-10° C, se filtra por succión para separar la cloroacetyl-2-metil-4-cloroanilida, se lava ésta bien con agua y se la seca en vacío a 60° C. Rendimiento: 423 g = 97 % de la teoría. Punto de fusión: 128-129° C.

5.

21,8 g (0,1 mol) de la cloroacetyl-2-metil-4-cloroanilida se disuelven en 100 cc de alcohol absoluto y se revuelve la solución con 21,3 g (0,3 moles) de pirrolidina. La temperatura sube entonces hasta la ebullición. Se sigue agitando por tres horas a la temperatura del ambiente, se evapora en vacío el producto bruto, se le trata con agua y se extrae con éter la base. Después de lavar otra vez con agua, se seca el extracto etéreo con Na₂SO₄ y se le evapora. Rendimiento: 46,4 g. Recristalizada de hexano, la 2-metil-4-cloroanilida de ácido pirrolidinoacético funde a 62-64° C.

10.

15.

12,6 g (0,05 moles) de la 2-metil-4-cloroanilida de ácido pirrolidinoacético se disuelven en 50 cc de acetato de etilo y se tratan con 6,0 g de bromuro de alilo. Se hierve la mezcla reaccional en reflujo durante 4 horas, lo que hace que el compuesto cuaternario se separe primeramente en forma oleosa. Al cabo de breve tiempo cristaliza. Después de filtrar por succión, se lava el producto con acetato de etilo y se le seca en vacío a 50° C. Rendimiento: 18,0 g = 96,8 % de la teoría. El producto funde a 145-147° C y es soluble en agua con limpidez. (Compuesto n° I).

20.

25.

Análisis: $C_{16}H_{22}ClN_2O \cdot Br$ Peso molecular 373,7

	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>Cl</u>	<u>Br</u>
calculado	51,4 %	5,9 %	7,5 %	9,5 %	21,38 %
hallado	51,5 %	6,2 %	7,6 %	9,6 %	21,4 %

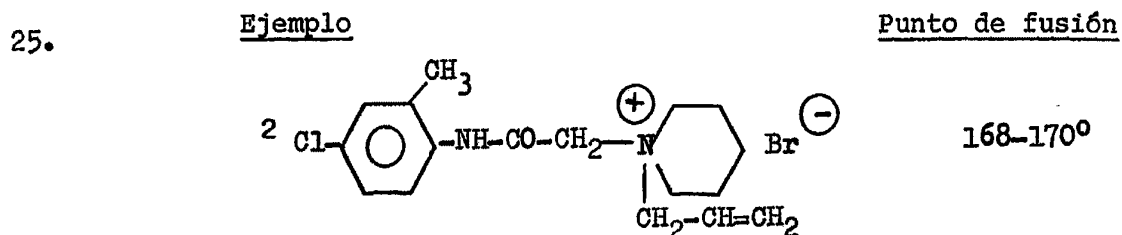
5. A partir de esta sal (bromuro) se han sintetizado todavía dos otras sales más de este compuesto, de la manera siguiente:

10. Se disuelven en caliente en 350 cc de agua destilada 18,68 g del bromuro (Compuesto I), se filtra y luego se añaden a la temperatura del ambiente y agitando 8,5 g de nitrato de plata disueltos en 50 cc de agua. Se resguarda el matraz de reacción de la influencia de la luz por medio de papel de estaño, se calienta durante 15 minutos en el baño de vapor y se deja reposar por 5 horas.

15. Luego se filtra, se lava todavía con agua y se evapora el filtrado en vacío. El aceite que queda se tritura con acetato de etilo, lo que hace que se solidifique. Después de secar en vacío a 45°, se obtienen 15,5 g de nitrato ($X^{\ominus} = NO_3^{\ominus}$), de punto de fusión 106-108°. (Compuesto Ia).

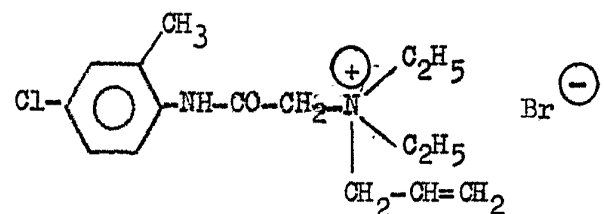
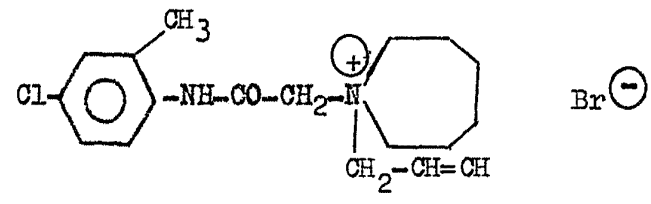
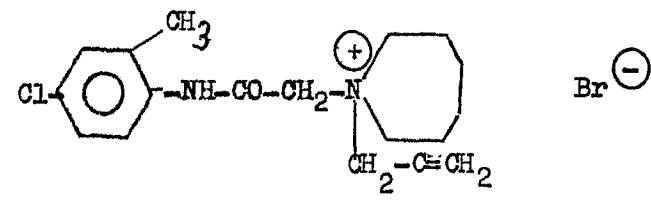
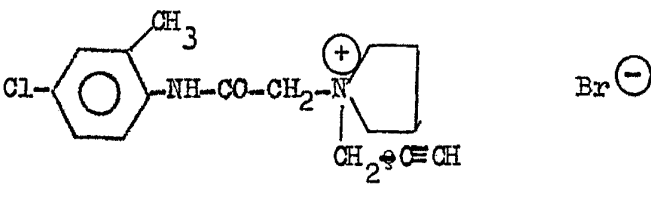
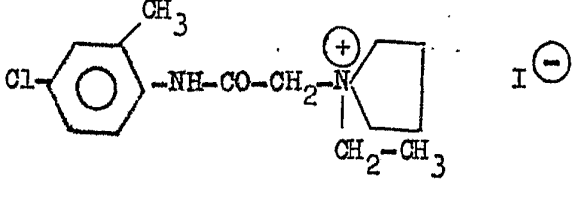
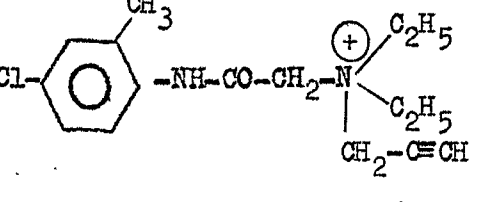
20. De manera semejante se convierte por medio de trifluorometansulfonato argéntico el bromuro anterior (Compuesto I) en el trifluorometansulfonato de punto de fusión 89-91° (Compuesto Ib). ($X^{\ominus} = F_3C-SO_3^{\ominus}$).

De modo análogo se prepararon:



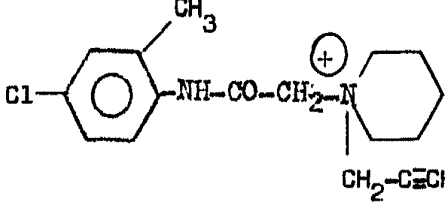
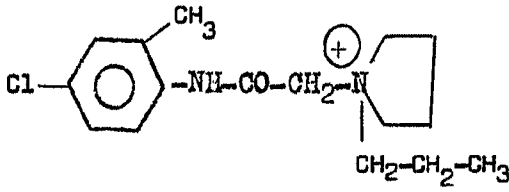
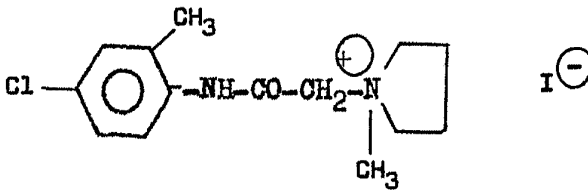
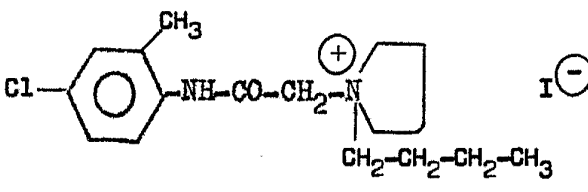
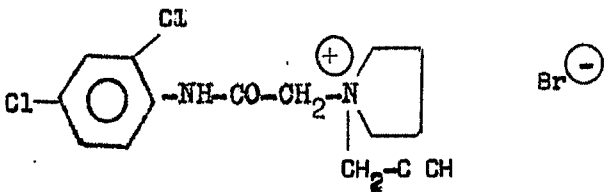
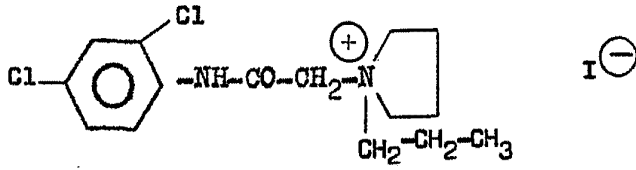
Ejemplo

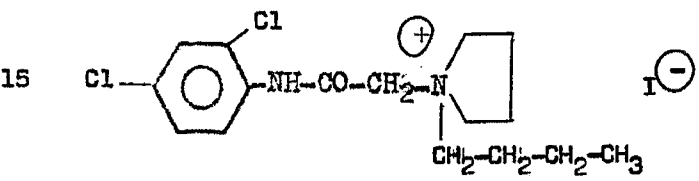
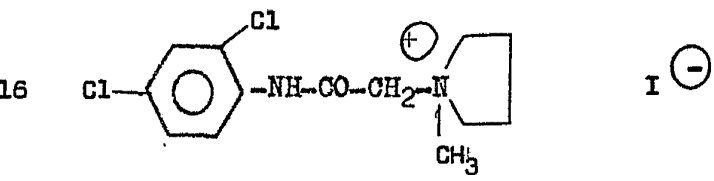
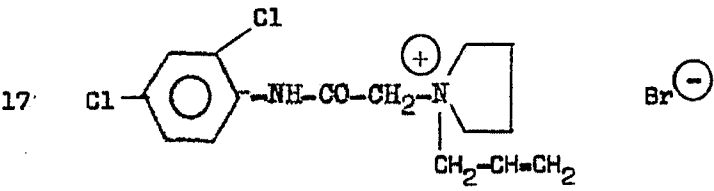
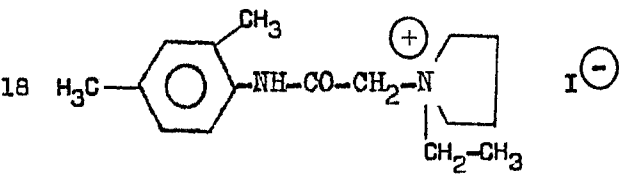
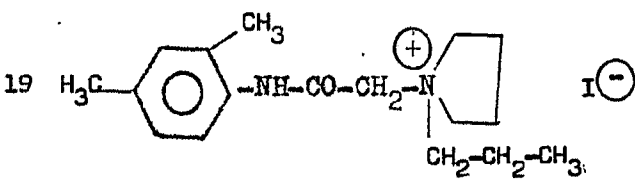
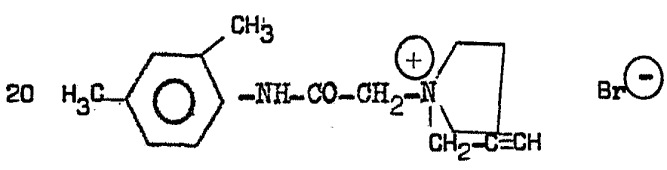
Punto de fusión

3		175-178°
5.		
4		184-186°
10.		
5		168-169°
15.		
6		166-169°
20.		
7		128-132°
25.		
8		170-173°

Ejemplo

Punto de fusión

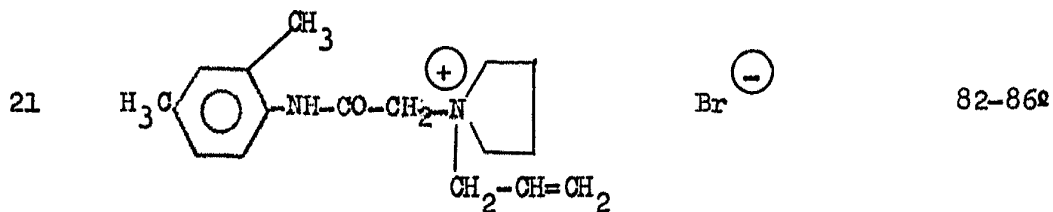
5.	9		Br ⁻	179-181°
10.	10		I ⁻	196-198°
15.	11		I ⁻	185-188°
20.	12		I ⁻	140-142°
25.	13		Br ⁻	184-186°
	14.		I ⁻	161-165°

	<u>Ejemplo</u>	<u>Punto de fusión</u>
5.	15 	140-143°
10.	16 	200-202°
15.	17 	144-147°
20.	18 	127-132°
25.	19 	115-120°
	20 	114-119°

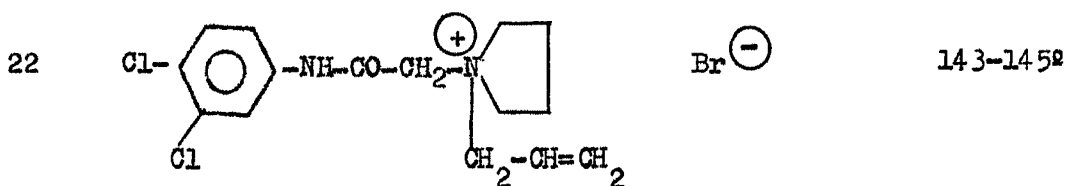
Ejemplo

Punto de fusión

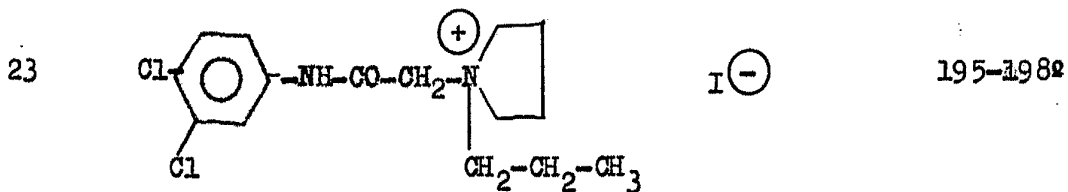
5.



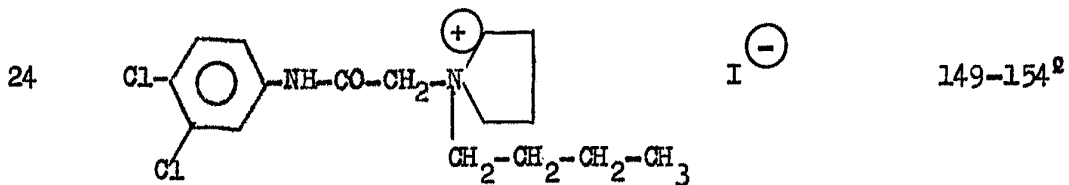
10.



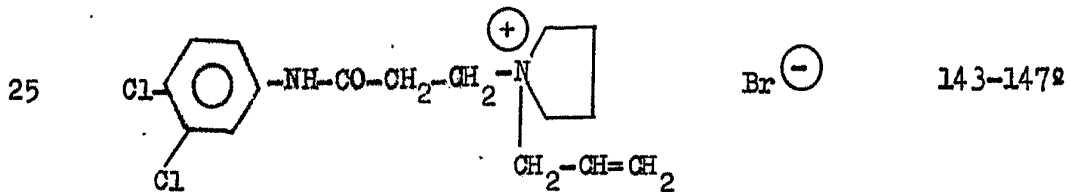
15.



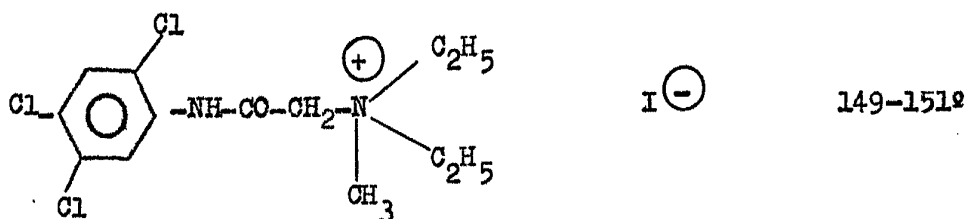
20.

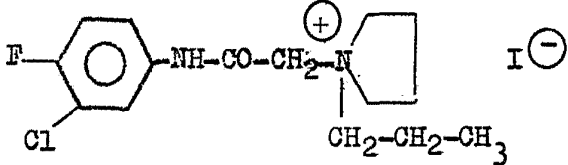
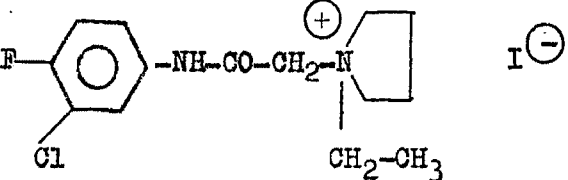
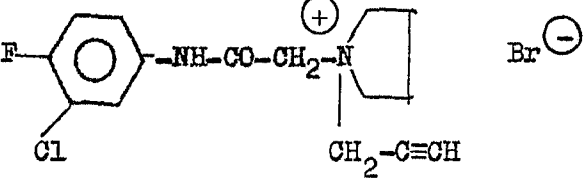
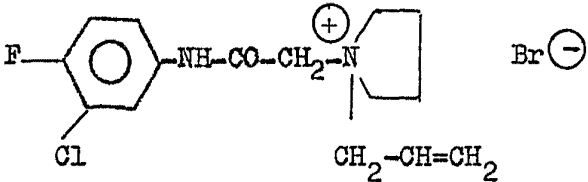
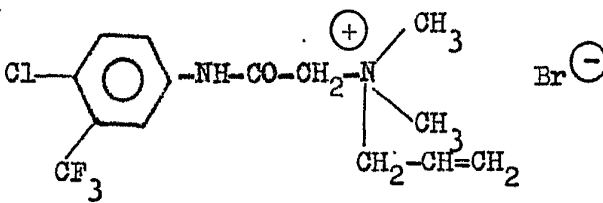
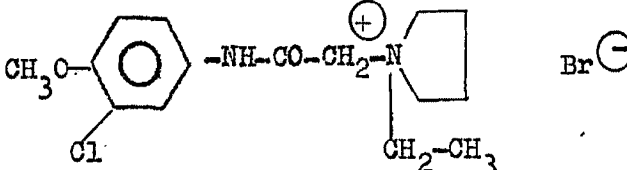


25.



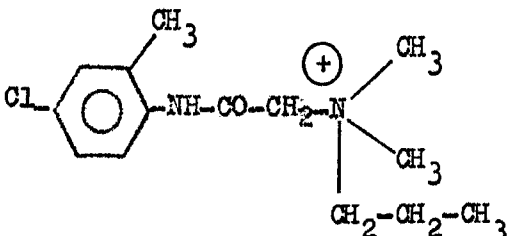
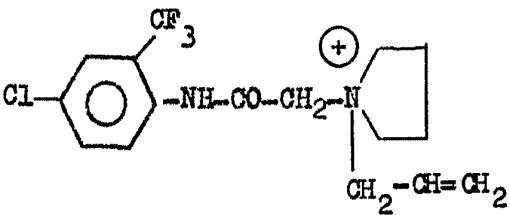
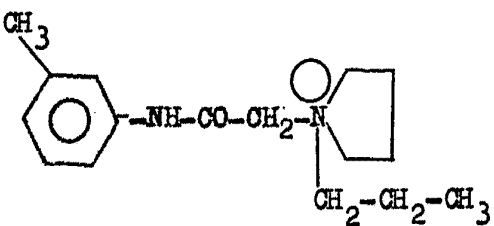
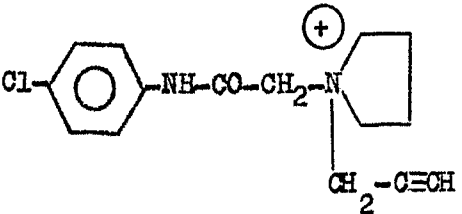
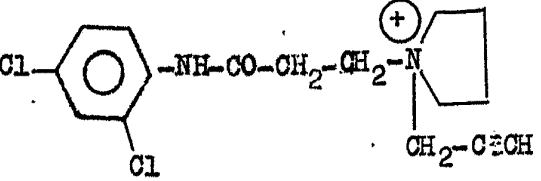
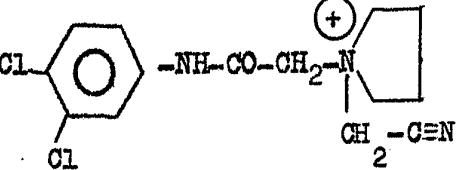
26

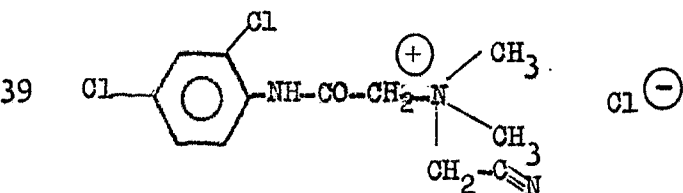
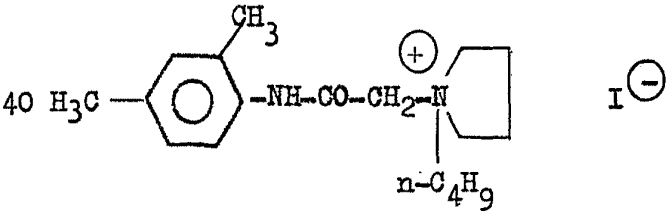
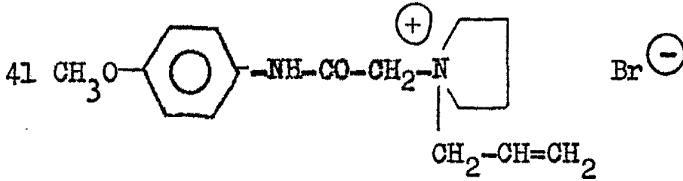
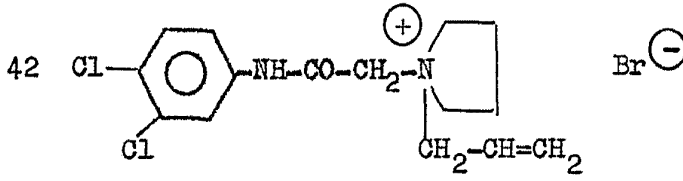
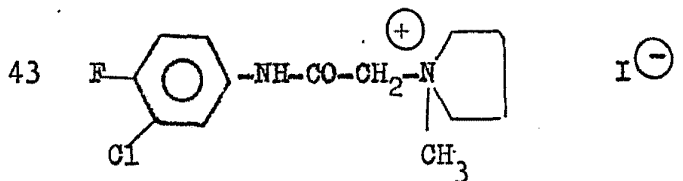
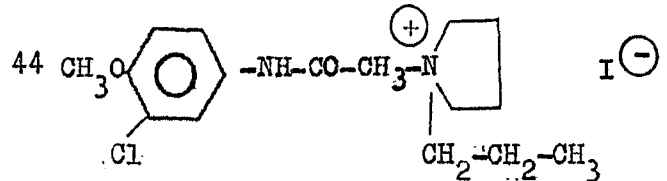


	<u>Ejemplo</u>	<u>Punto de fusión</u>
5.	27 	210-214º
10.	28 	158-160º
15.	29 	152-154º
15.	30 	144-146º
20.	31 	183-185º
25.	32 	178-180º

Ejemplo

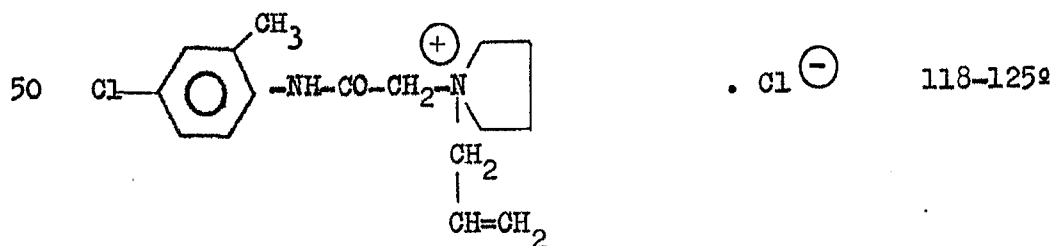
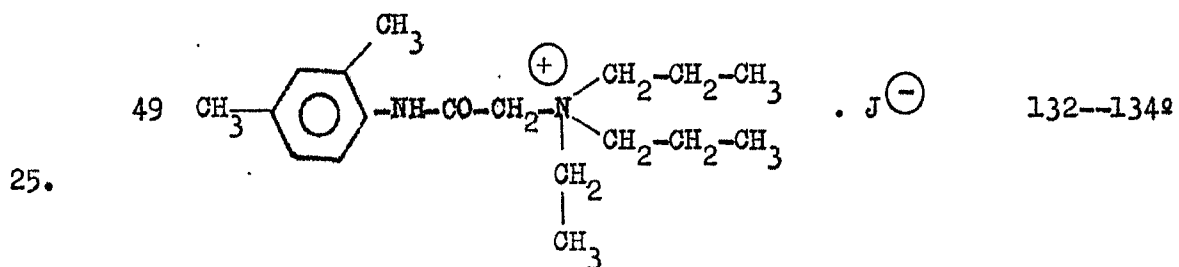
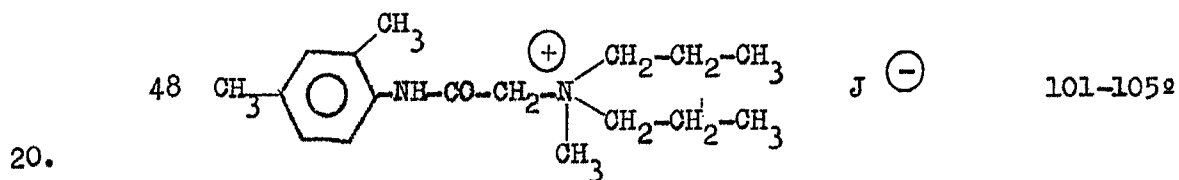
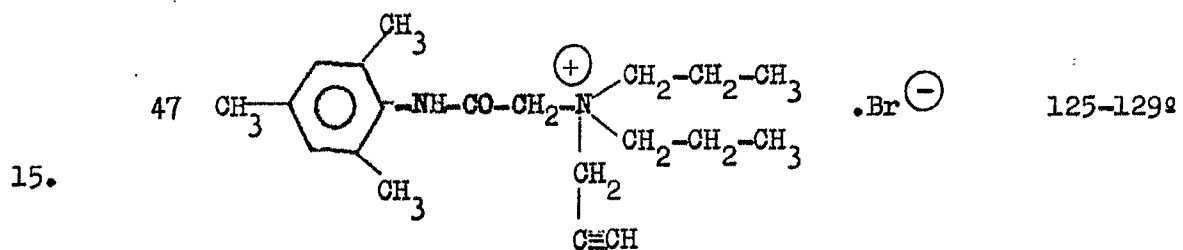
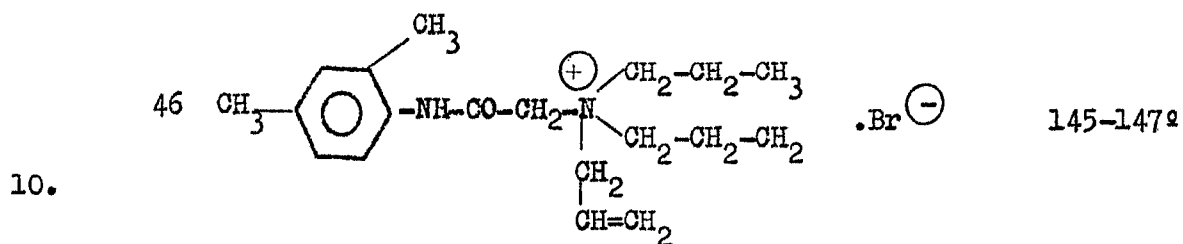
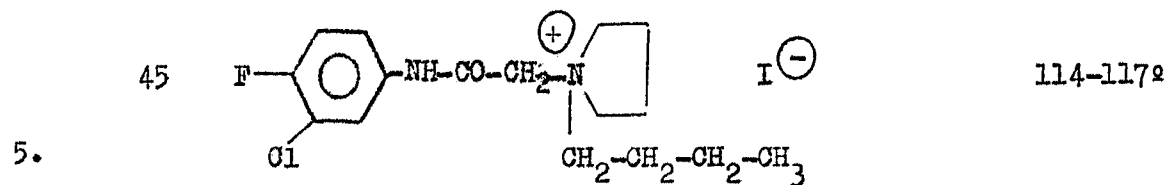
Punto de fusión

33		Br [⊖]	95-99º
5.			
34		Br [⊖]	153-156º
10.			
35		J [⊖]	163-166º
15.			
36		Br [⊖]	176-177º
20.			
37		Br [⊖]	
25.			
38		Cl [⊖]	196-199º

	<u>Ejemplo</u>	<u>Punto de fusión</u>
5.	<p>39 </p>	200-203°
10.	<p>40 </p>	119-123°
15.	<p>41 </p>	150-152°
20.	<p>42 </p>	143-145°
25.	<p>43 </p>	184-186°
	<p>44 </p>	154-158°

Ejemplo

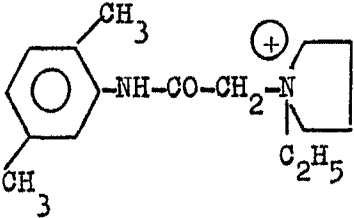
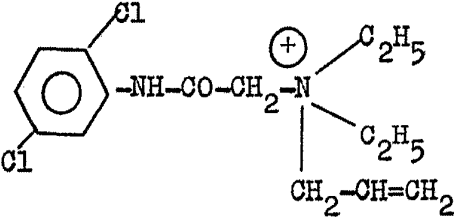
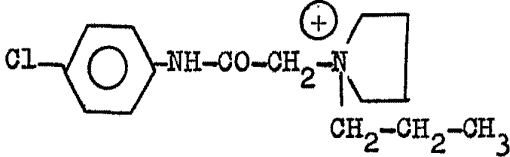
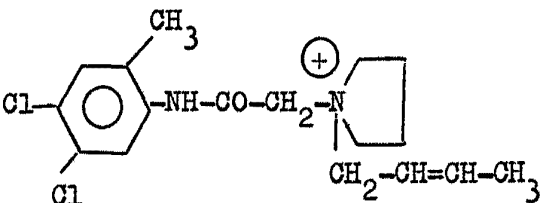
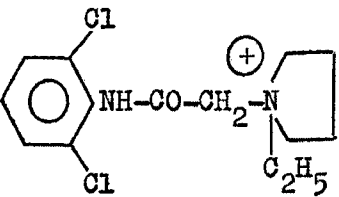
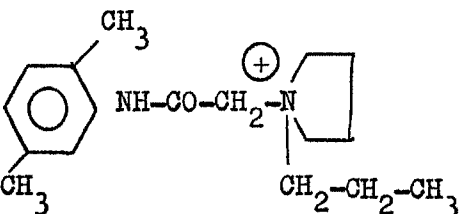
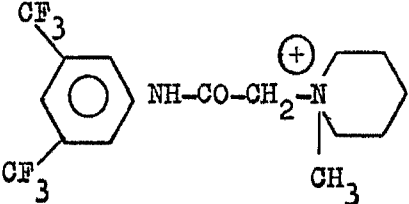
Punto de fusión

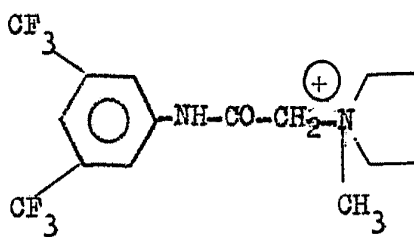
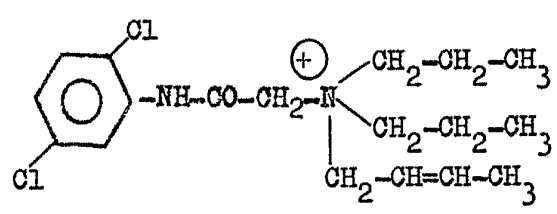
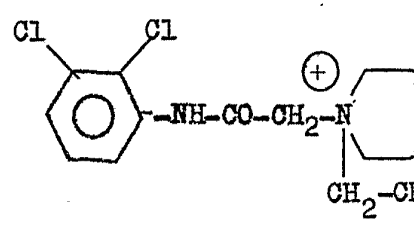
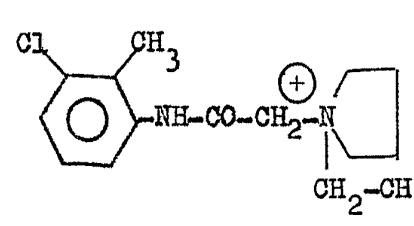
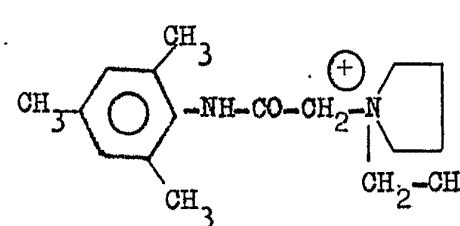
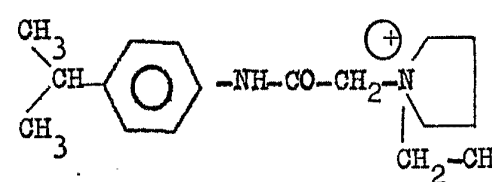


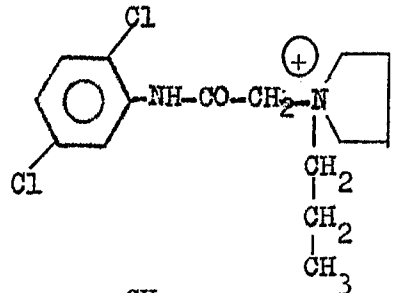
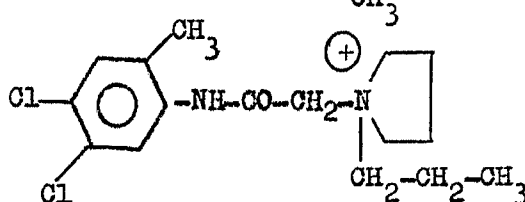
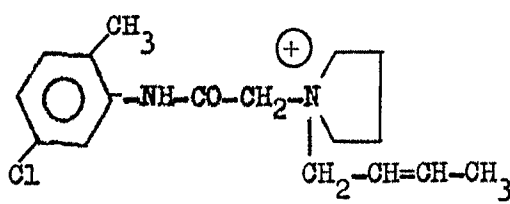
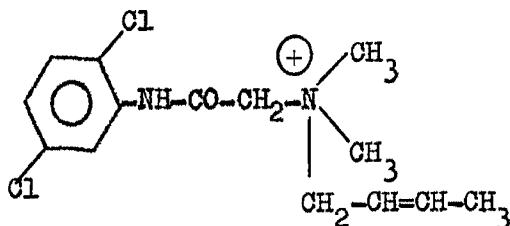
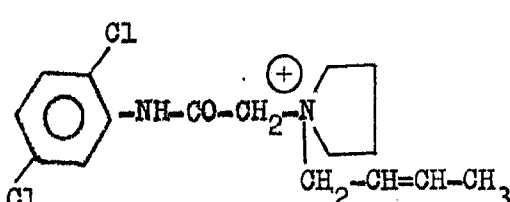
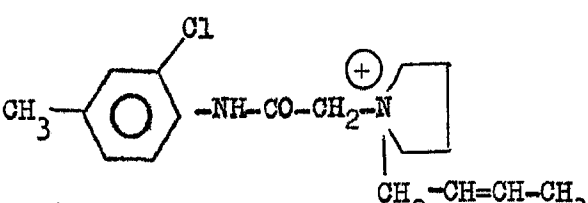
	<u>Ejemplo</u>	<u>Punto de fusión</u>
5.	<p>51</p> <p>Cl-$\text{-NH-CO-CH}_2\text{-N}^+(\text{C}_5\text{H}_9\text{CH}_2\text{CH=CH-CH}_3)$. Br^-</p>	150-152º
10.	<p>52</p> <p>Cl-$\text{-NH-CO-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$. Br^-</p>	186-188º
15.	<p>53</p> <p>Cl-$\text{-NH-CO-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$. Br^-</p>	196-197º
20.	<p>54</p> <p>Cl-$\text{-NH-CO-CH}_2\text{-N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$. J^-</p>	95-99º
25.	<p>55</p> <p>Cl-$\text{-NH-CO-CH}_2\text{-N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{-CH}_3$. J^-</p>	220-223º
	<p>56</p> <p>Cl-$\text{-NH-CO-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$. Br^-</p>	151-153º

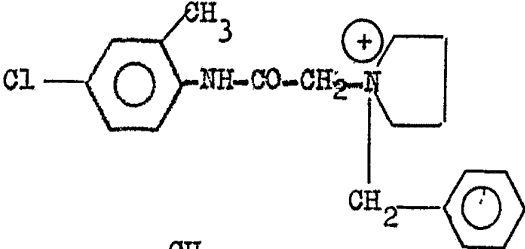
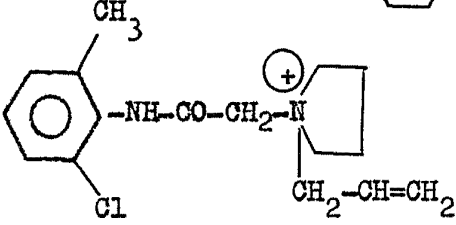
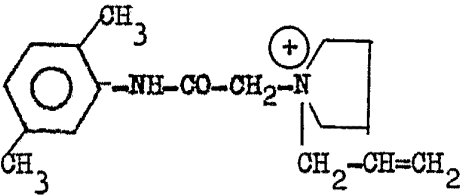
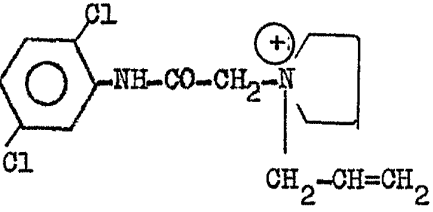
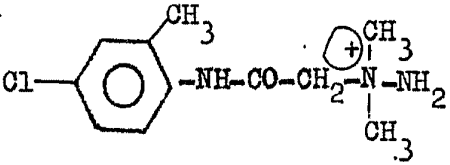
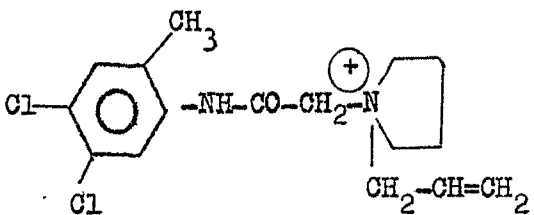
	<u>Ejemplo</u>	<u>Punto de fusión</u>
57 5.°		.J ⁻ 139-141°
58 10.°		.J ⁻ 175-177°
59 15.°		.Cl ⁻ 180-186°
60 20.°		.Br ⁻ 153-157°
61 25.°		Br ⁻ 165-170°
62		Br ⁻ 104-109°

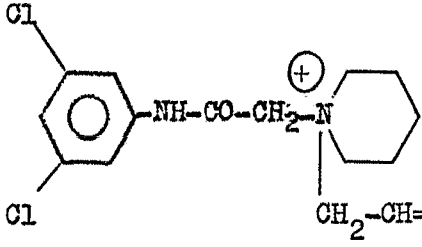
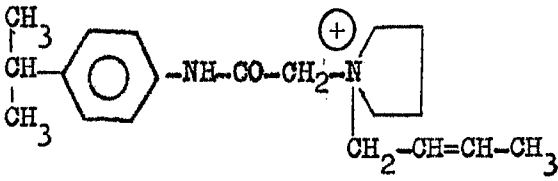
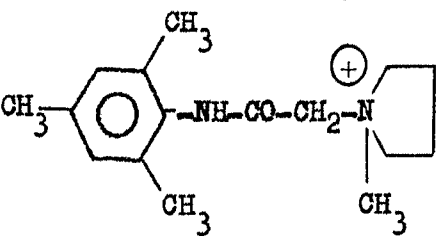
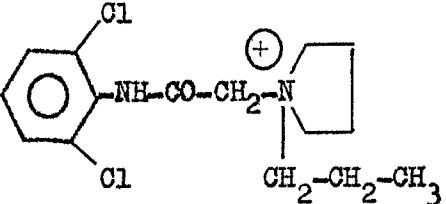
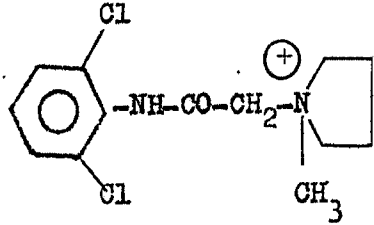
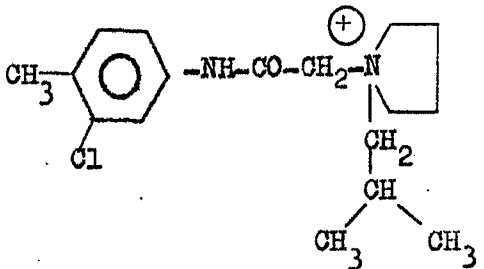
	<u>Ejemplo</u>		<u>Punto de fusión</u>	
5.	63	 <chem>Cc1ccc(Cl)cc1NC(=O)CCN1CCCC1C=O</chem>	Br ⁻	119-124°
10.	64	 <chem>C1=CC=CC=C1NC(=O)CN1CCCC1C=C</chem>	Br ⁻	115-118°
15.	65	 <chem>CCN1CCCC1C(=O)Nc2ccccc2C(F)(F)F</chem>	J ⁻	157-160°
20.	66	 <chem>C1=CC=C(F)C=C1NC(=O)CN1CCCC1C=C</chem>	Br ⁻	127-130°
25.	67	 <chem>CCCN1CCCC1C(=O)Nc2ccccc2F</chem>	Br ⁻	177-179°
	68	 <chem>C1=CC=CC=C1NC(=O)CN1CCCC1C=C</chem>	Cl ⁻	96-102°

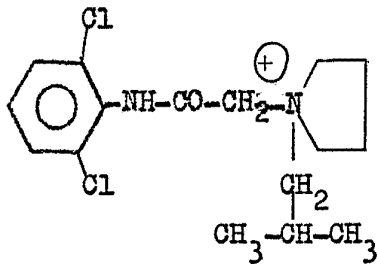
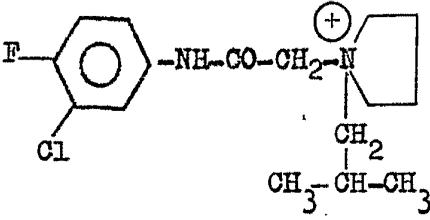
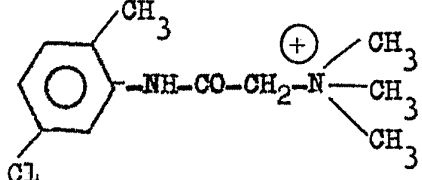
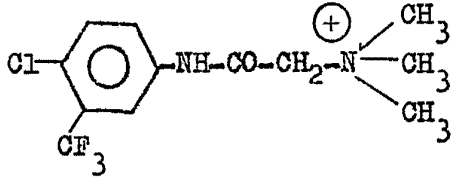
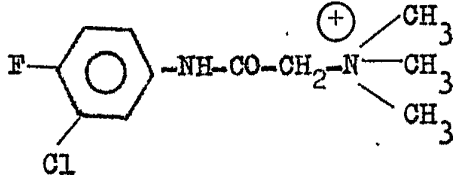
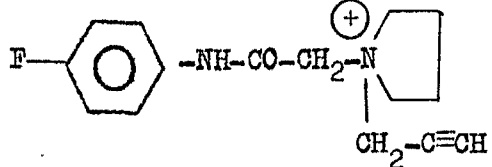
Ejemplo	Punto de fusión
<p>69</p> 	<p>J[⊖] 95-101^o</p>
<p>70</p> 	<p>Br[⊖] 134-138^o</p>
<p>71</p> 	<p>J[⊖] 181-183^o</p>
<p>72</p> 	<p>Br[⊖] 173-176^o</p>
<p>73</p> 	<p>J[⊖] 201-205^o</p>
<p>74</p> 	<p>J[⊖] 124-127^o</p>
<p>75</p> 	<p>J[⊖] 196-197^o</p>

	<u>Ejemplo</u>	<u>Punto de fusión</u>
5.	76 	J ⁻ 208-210°
10.	77 	Br ⁻ 160-163°
15.	78 	Br ⁻ 86-89°
20.	79 	J ⁻ 141-143°
25.	80 	J ⁻ 189-192°
	81 	Br ⁻ 131-133°

	<u>Ejemplo</u>	<u>Punto de fusión</u>
5.	82 	J [⊖] 156-158°
10.	83 	J [⊖] 154-156°
15.	84 	Br [⊖] 140-145°
20.	85 	Br [⊖] 66-70°
25.	86 	Br [⊖] 124-128°
	87 	Cl [⊖] 164-169°

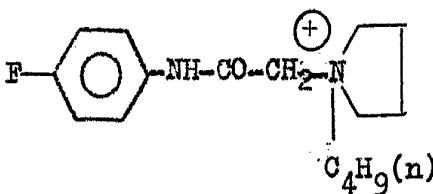
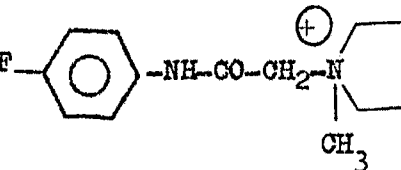
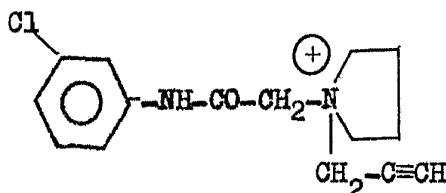
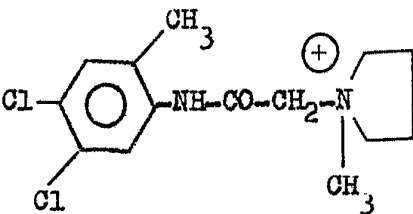
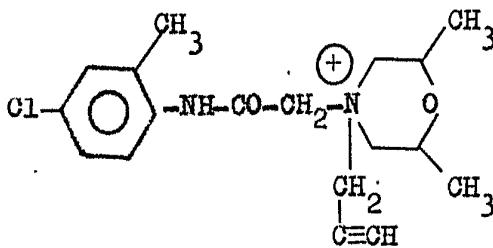
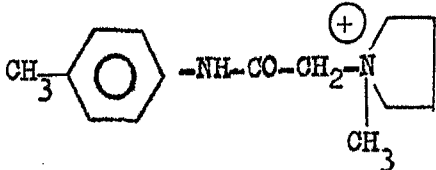
	<u>Ejemplo</u>	<u>Punto de fusión</u>
5.	88 	Cl^- 197-199°
10.	89 	Br^- 150-151°
15.	90 	Br^- 121-126°
20.	91 	Br^- 130-134°
25.	92 	Cl^- 186-188°
	93 	Br^- 195-198°

	<u>Ejemplo</u>	<u>Punto de fusión</u>
5.	<p>94</p>  <p>Br⁻</p> <p>204-206°</p>	
10.	<p>95</p>  <p>Br⁻</p> <p>166-168°</p>	
15.	<p>96</p>  <p>J⁻</p> <p>161-164°</p>	
20.	<p>97</p>  <p>J⁻</p> <p>204-208°</p>	
25.	<p>98</p>  <p>J⁻</p> <p>206-208°</p>	
	<p>99</p>  <p>J⁻</p> <p>132-135°</p>	

	<u>Ejemplo</u>	<u>Punto de fusión</u>
5.	100 	J ⁻ 145-155°
10.	101 	J ⁻ 131-134°
15.	102 	J ⁻ 214-220°
20.	103 	J ⁻ 228-230°
25.	104 	J ⁻ 244-247°
	105 	Br ⁻ 132-134°

Ejemplo

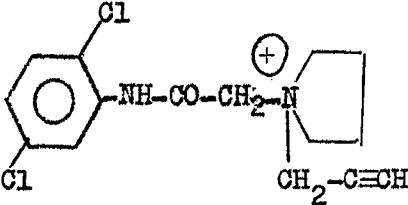
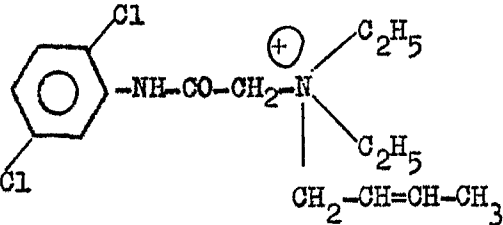
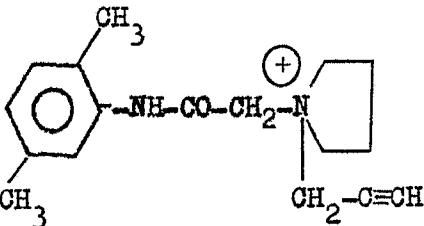
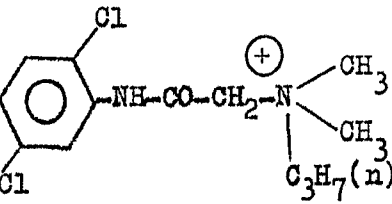
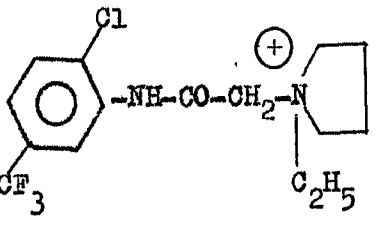
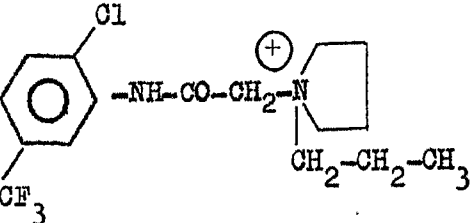
Punto de fusión

5.	106		J [⊖]	109-111 ^o
10.	107		J [⊖]	165-166 ^o
15.	108		Br [⊖]	116-121 ^o
20.	109		J [⊖]	233-235 ^o
25.	110		J [⊖]	185-185 ^o
	111		J [⊖]	180-182 ^o

Punto de fusión

Ejemplo

Identificación	Características	Química	Índice
144-146 ^o	f ⁻	<chem>OC1=CC=C(C=C1)NC(=O)CN2CCCC2</chem>	5.
117-119 ^o	f ⁻	<chem>OC1=CC=C(C=C1)NC(=O)CN2CCCC2</chem>	10.
147-149 ^o	f ⁻	<chem>OC1=CC=C(C=C1)C(=O)N2CCCC2</chem>	15.
165-167 ^o	f ⁻	<chem>CC1=CC=C(C=C1)NC(=O)CN2CCCC2</chem>	20.
128-133 ^o	Br ⁻	<chem>ClC1=CC=C(C=C1)NC(=O)CN2CCCC2</chem>	25.
214-219 ^o	f ⁻	<chem>OC1=CC=C(C=C1)C(=O)N2CCCC2</chem>	

<u>Ejemplo</u>	<u>Punto de fusión</u>
5.	<p>118  Br^- 173-175°</p>
10.	<p>119  Br^- 121-127°</p>
15.	<p>120  Br^- 165-167°</p>
20.	<p>121  J^- 146-148°</p>
25.	<p>122  J^- 134-135°</p>
	<p>123  J^- 180-182°</p>

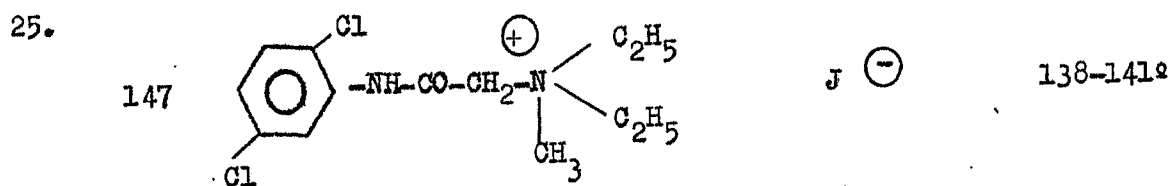
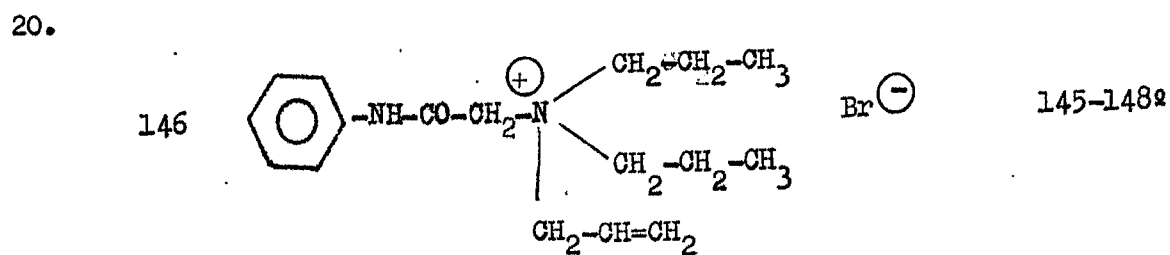
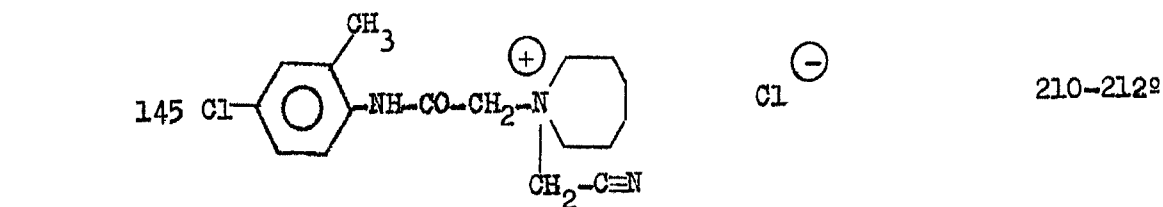
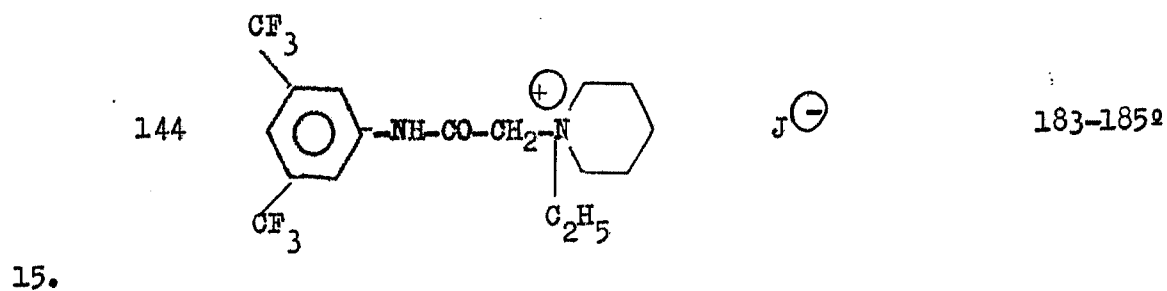
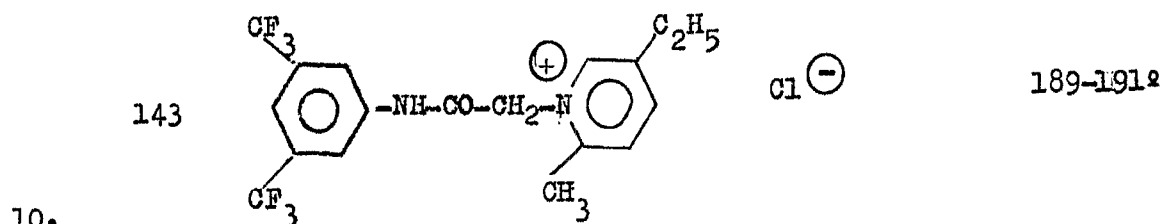
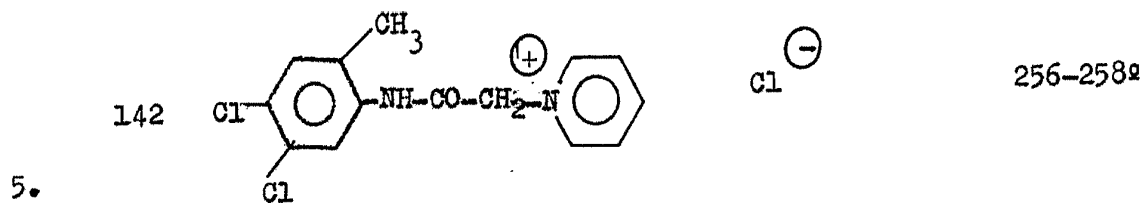
	<u>Ejemplo</u>	<u>Punto de fusión</u>
5.	124	Br ⁻ 110-119°
10.	125	Br ⁻ 101-107°
15.	126	J ⁻ 131-135°
20.	127	J ⁻ 141-143°
25.	128	Br ⁻ 90-96°
	129	J ⁻ 143-146°

	<u>Ejemplo</u>	<u>Punto de fusión</u>
5.	<p>130 </p>	<p>Br⁻ 162-166°</p>
10.	<p>131 </p>	<p>Br⁻ 149-156</p>
15.	<p>132 </p>	<p>Cl 133-138°</p>
20.	<p>133 </p>	<p>Br⁻ 181°</p>
25.	<p>134 </p>	<p>Br⁻ 202-204°</p>
	<p>135 </p>	<p>Br⁻ 165-167°</p>

	<u>Ejemplo</u>	<u>Punto de fusión</u>
5.	136	Br [⊖] 121-125°
10.	137	Br [⊖] 169-171°
15.	138	Br [⊖] 163-165°
20.	139	J [⊖] 78-81°
25.	140	Br [⊖] 136-144°
	141	Br [⊖] 139-141°

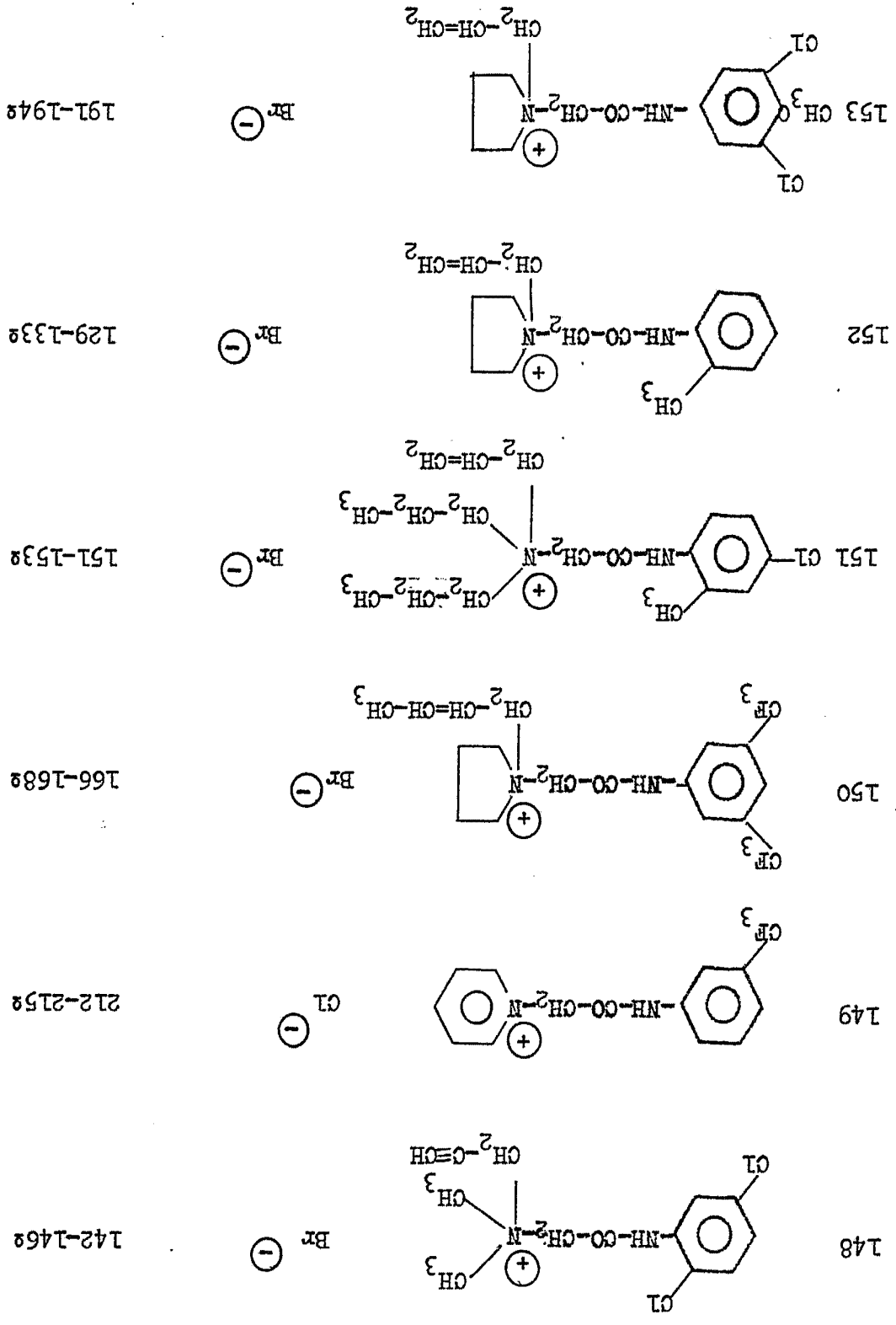
Ejemplo

Punto de fusión



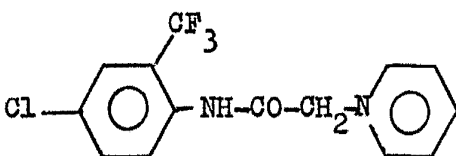
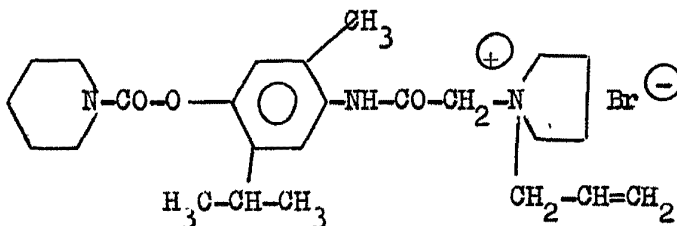
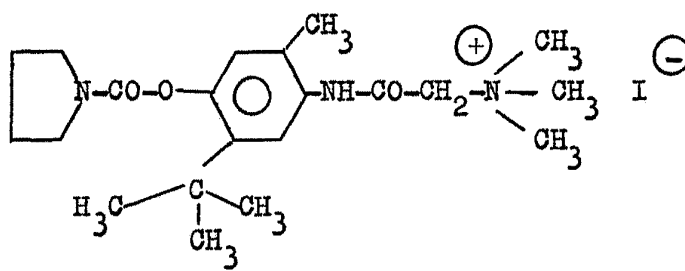
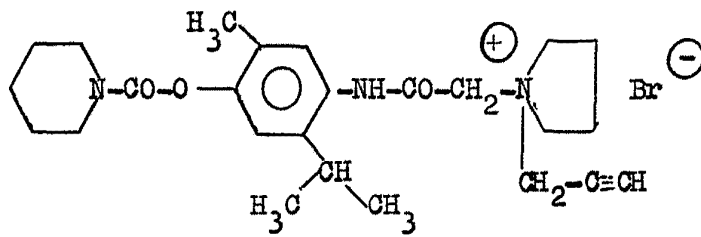
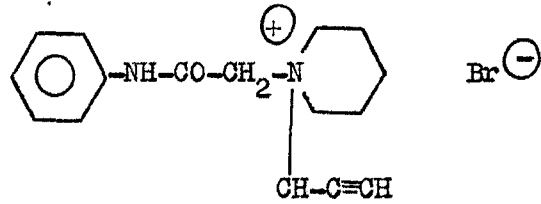
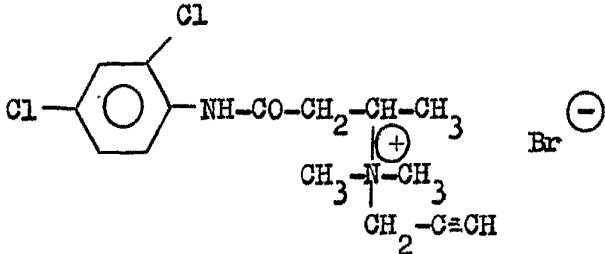
Ejemplo

Punto de fusión



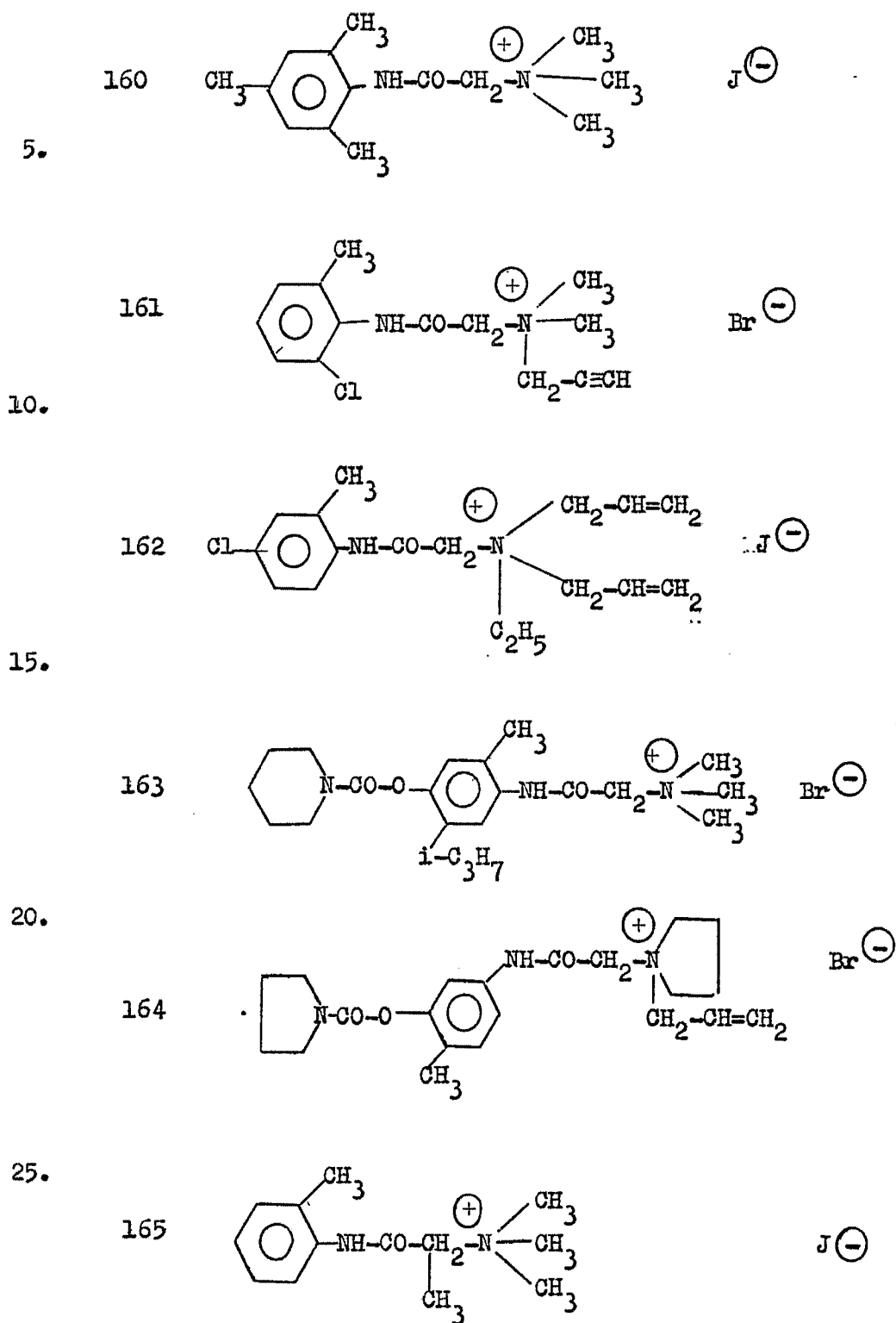
Ejemplo

Punto de fusión

- 154  Cl^{\ominus} 220-223°
- 5.
- 155  Br^{\ominus}
- 10.
- 156  I^{\ominus}
- 15.
- 157  Br^{\ominus}
- 20.
- 158  Br^{\ominus}
- 25.
- 159  Br^{\ominus}

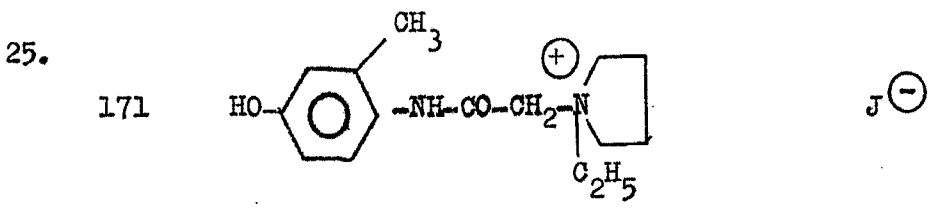
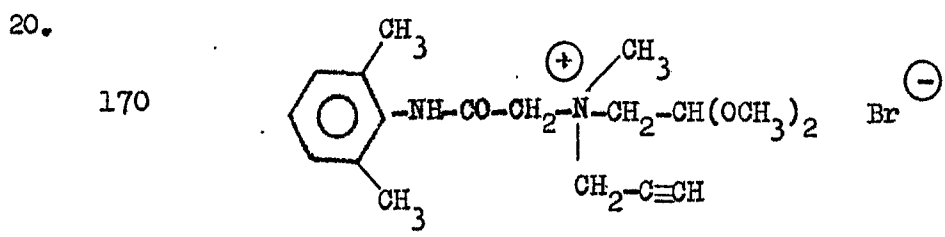
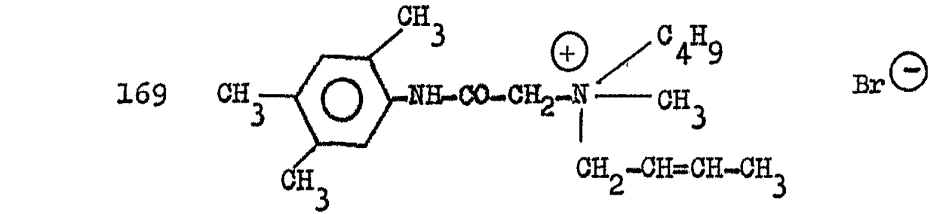
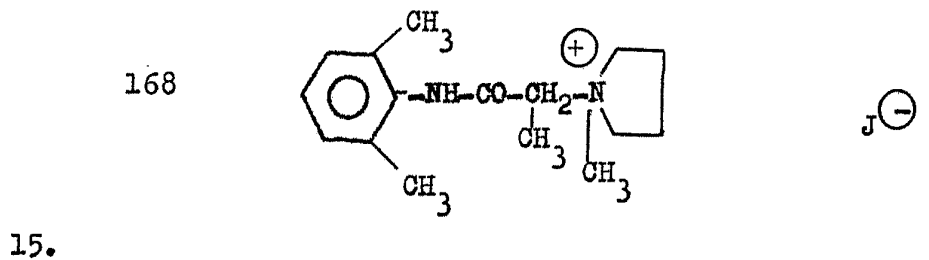
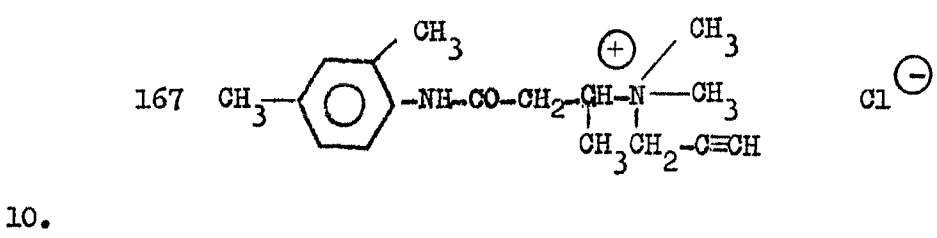
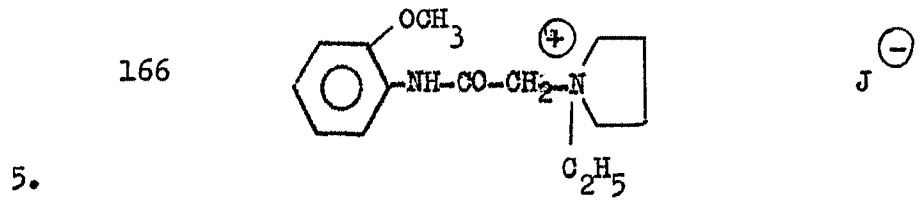
Ejemplo

Punto de fusión



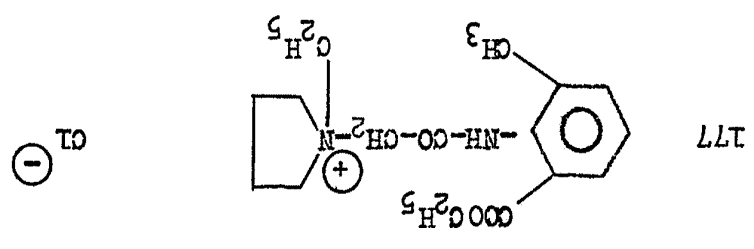
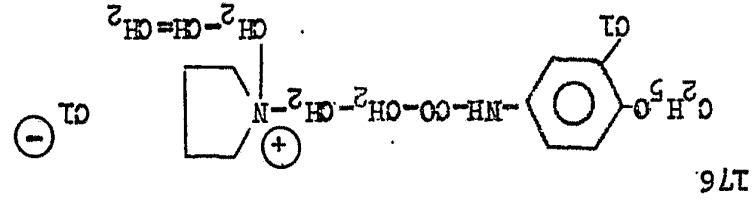
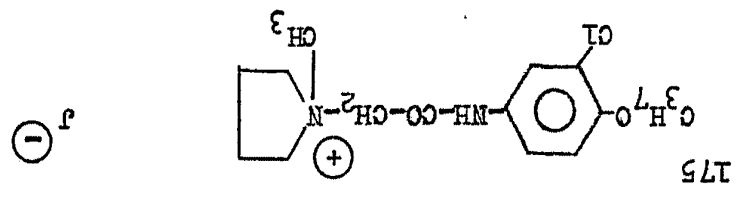
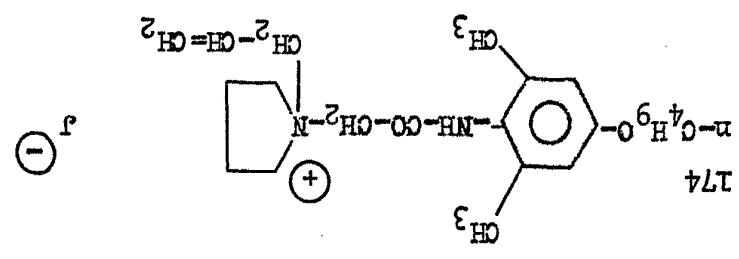
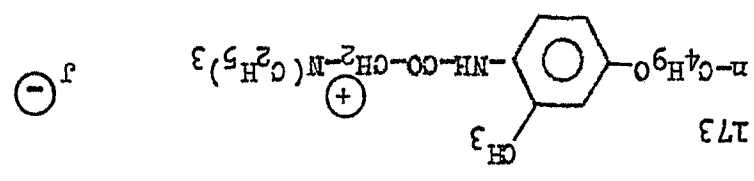
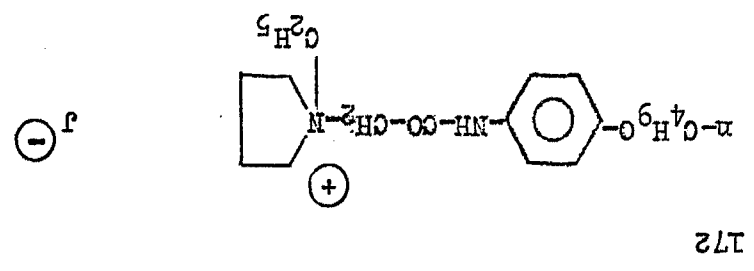
Ejemplo

Punto de fusión



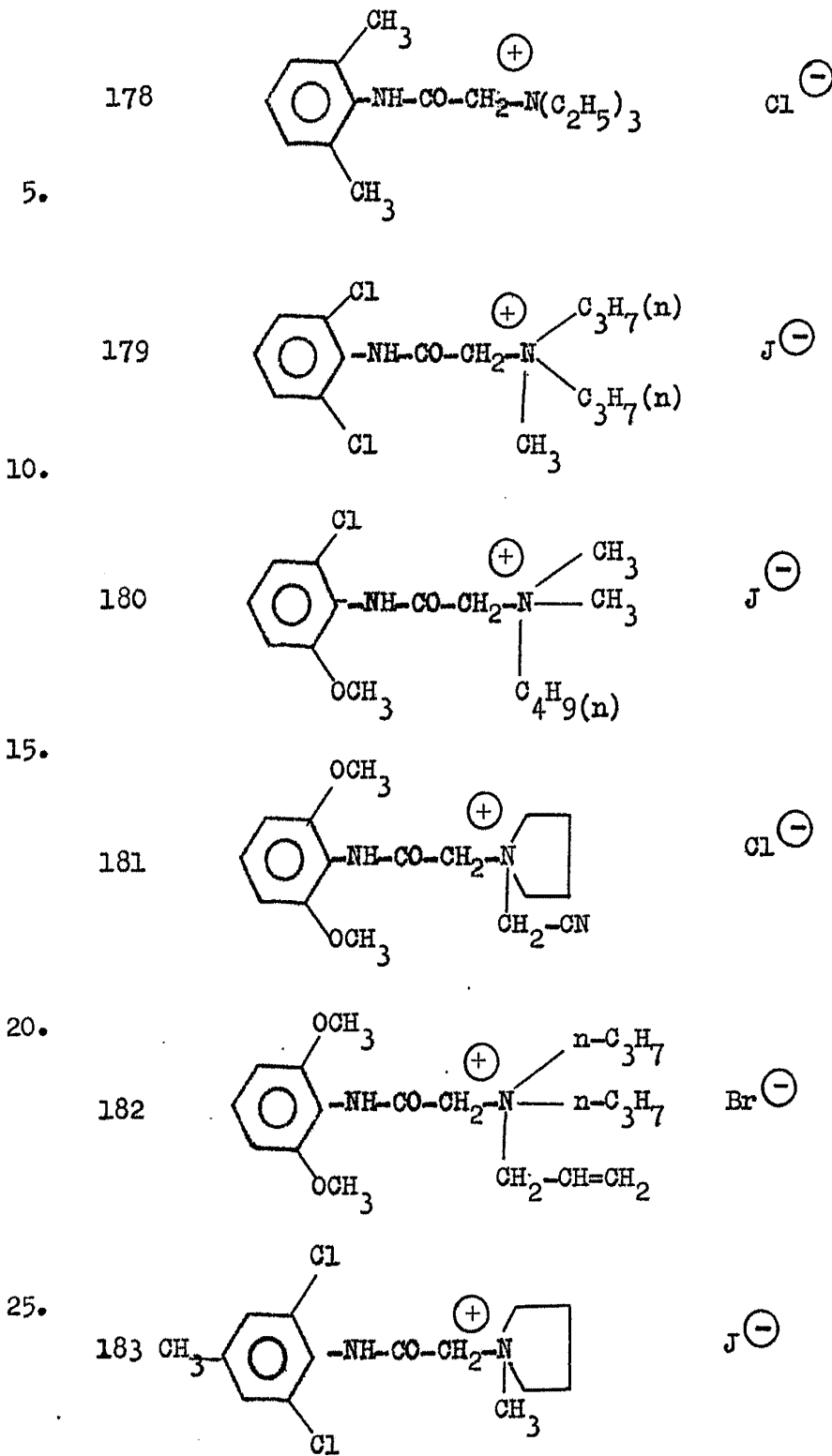
Punto de fusión

Ejemplo



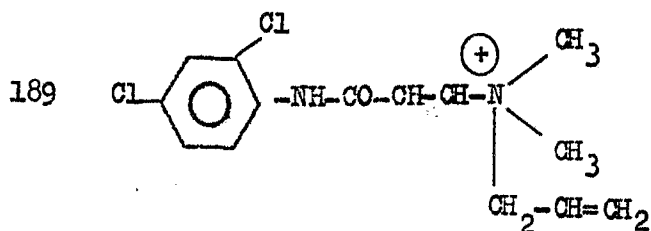
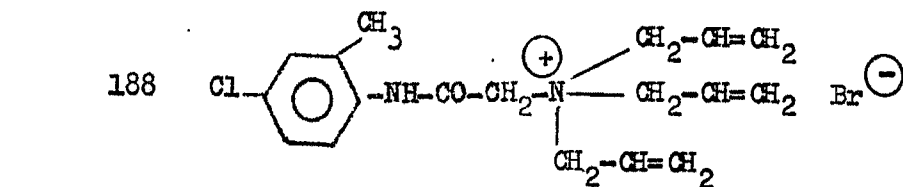
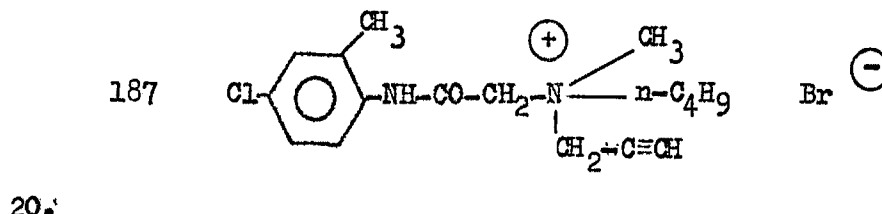
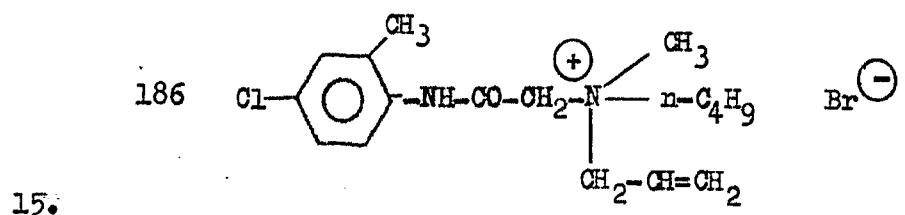
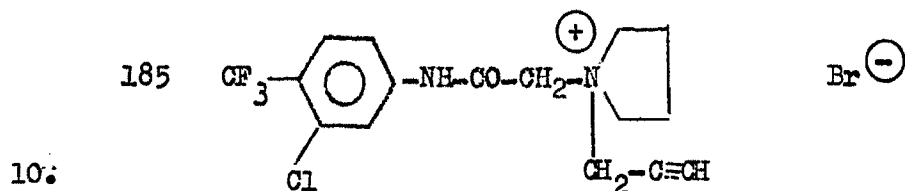
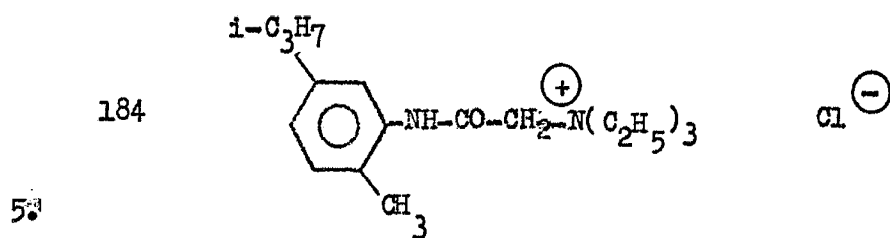
Ejemplo

Punto de fusión



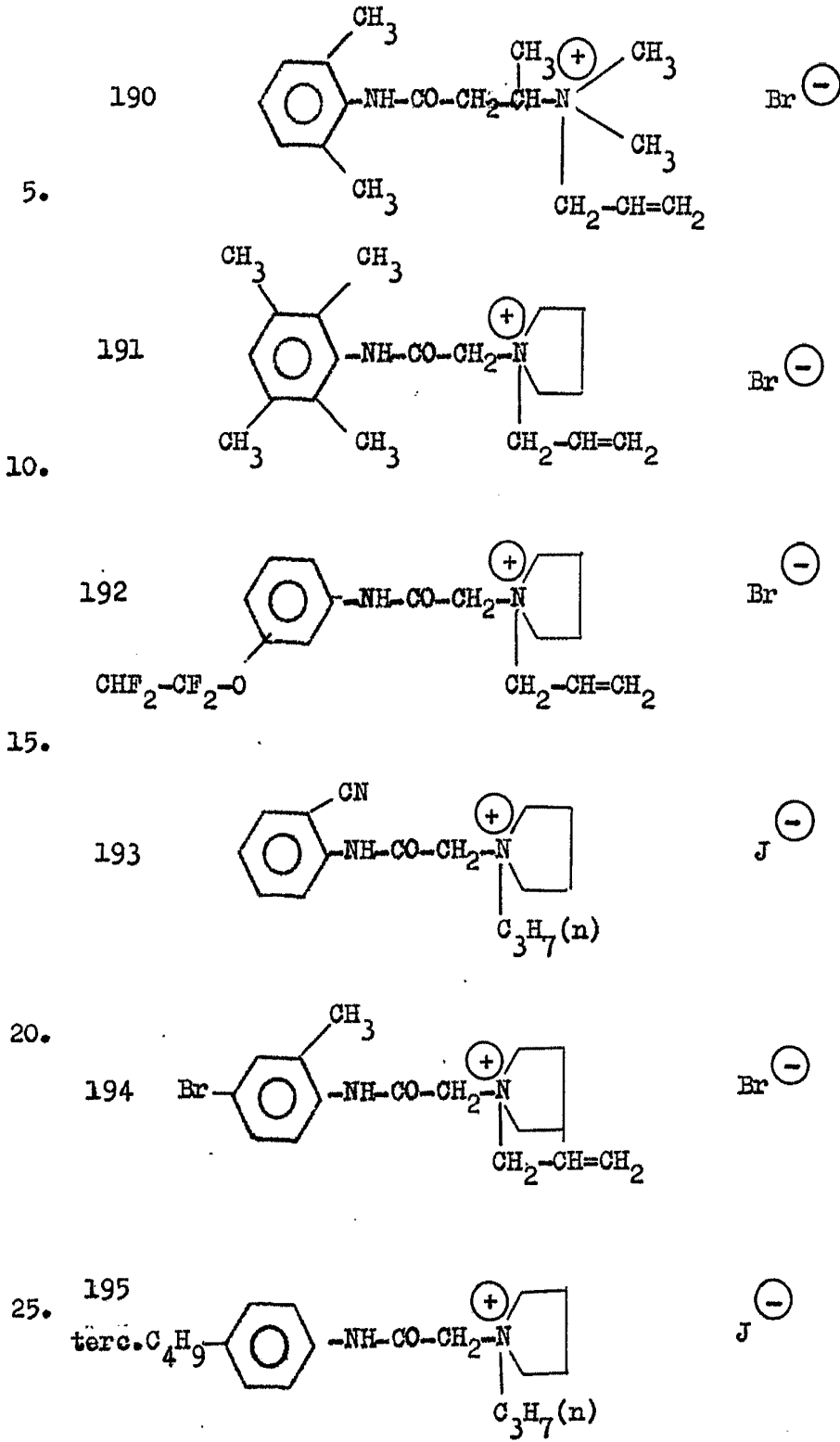
Punto de fusión

Ejemplo



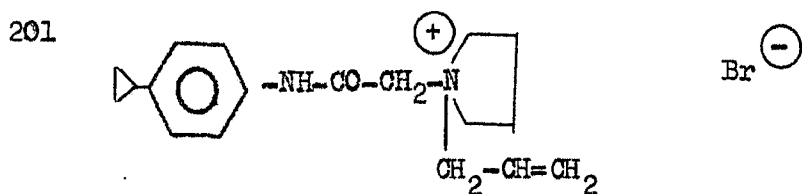
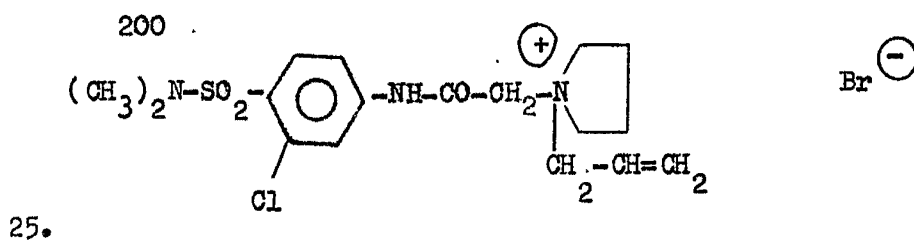
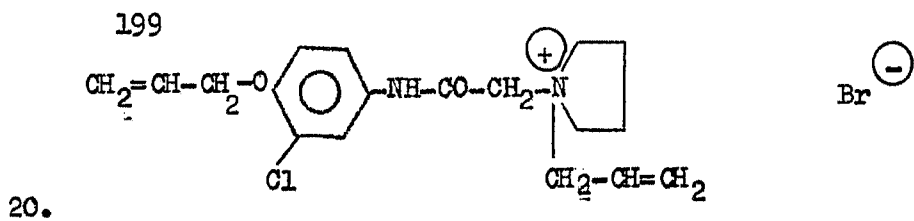
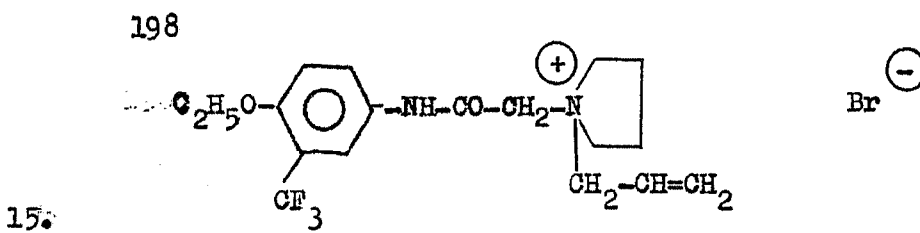
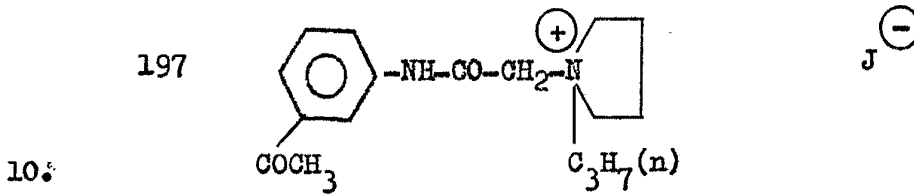
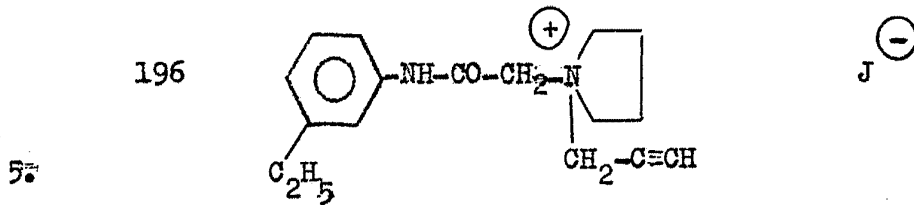
Ejemplo

Punto de fusión



Ejemplo

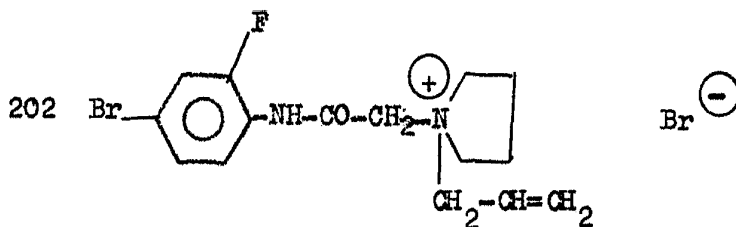
Punto de fusión



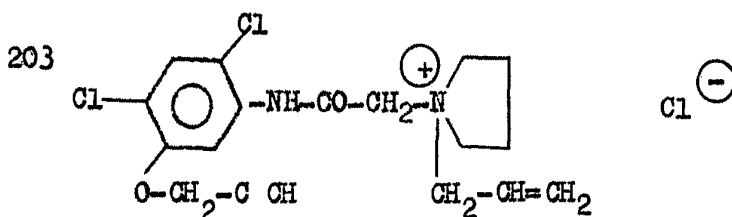
Ejemplo

Punto de fusión

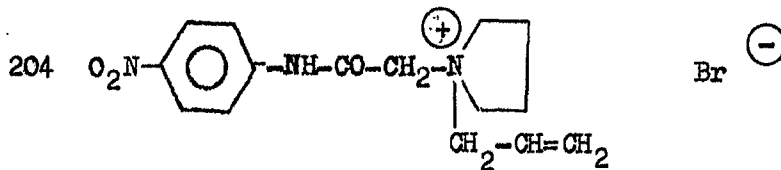
5.



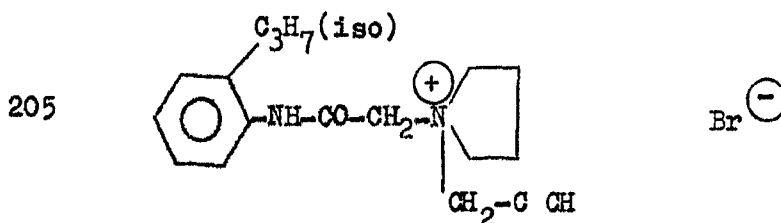
10.



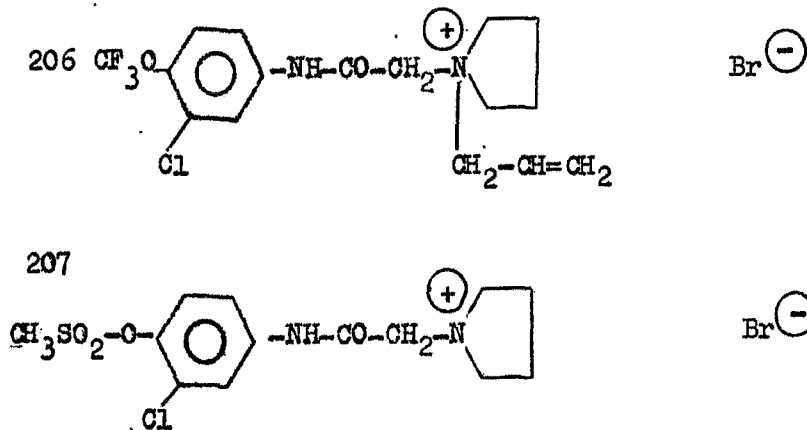
15.



20.

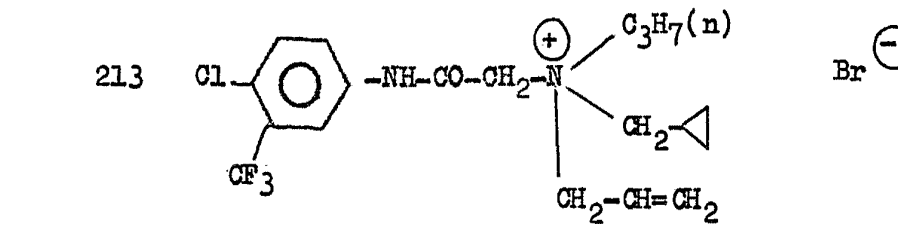
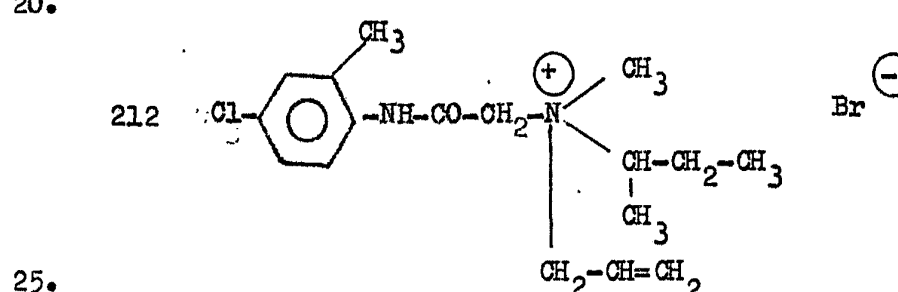
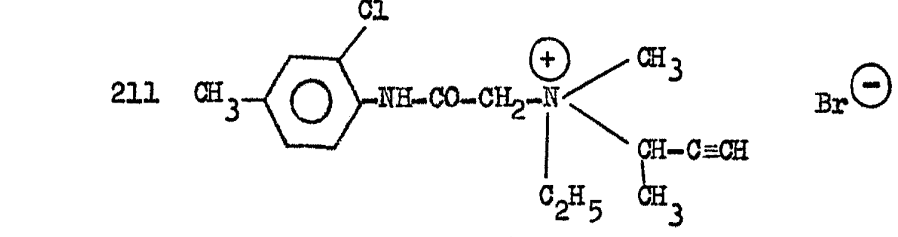
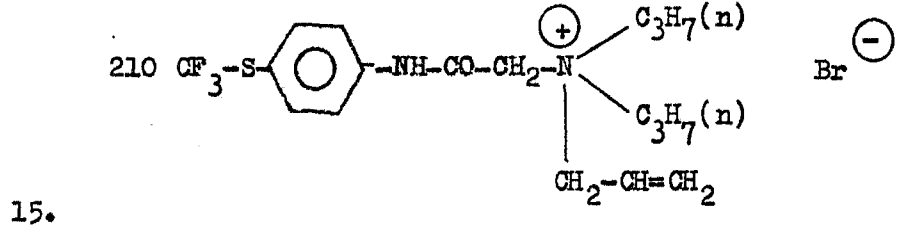
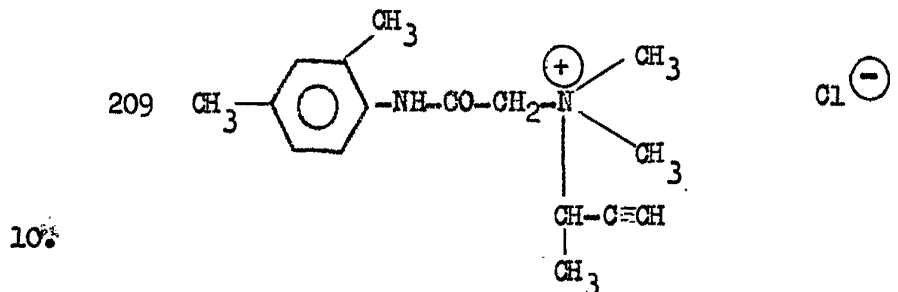
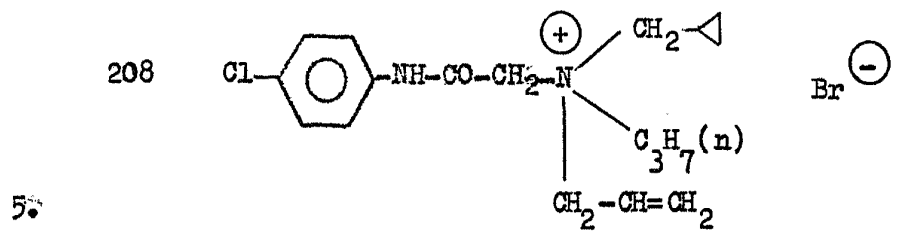


25.



Ejemplo

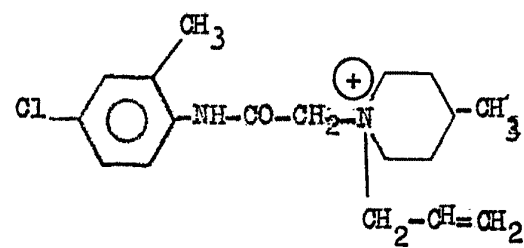
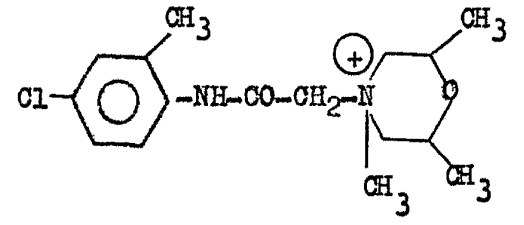
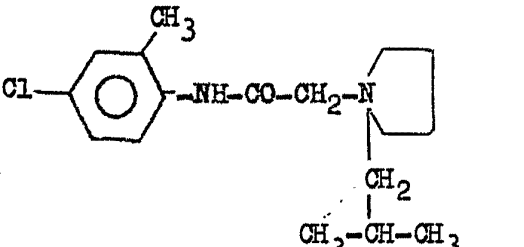
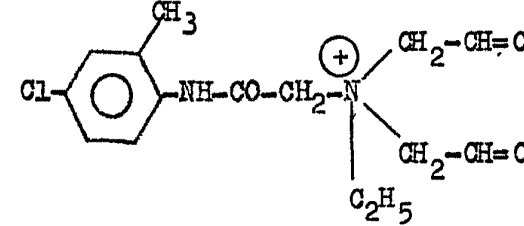
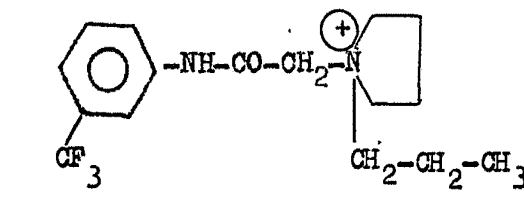
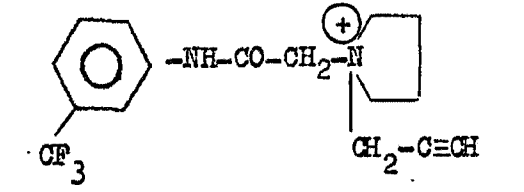
Punto de fusión

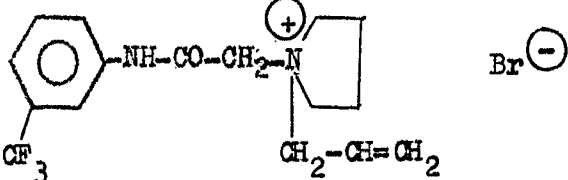
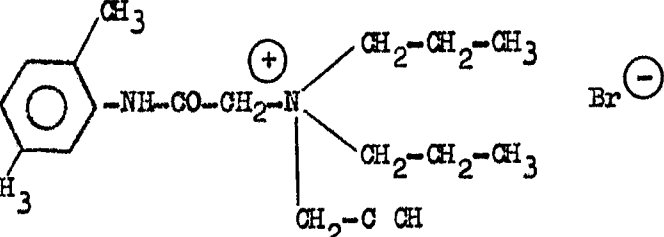
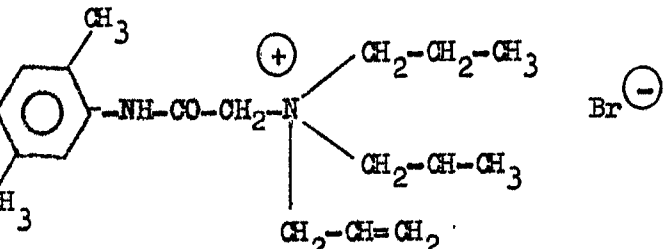
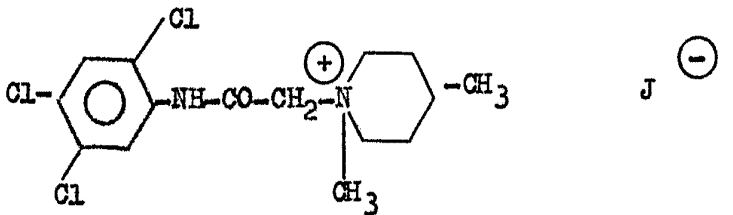
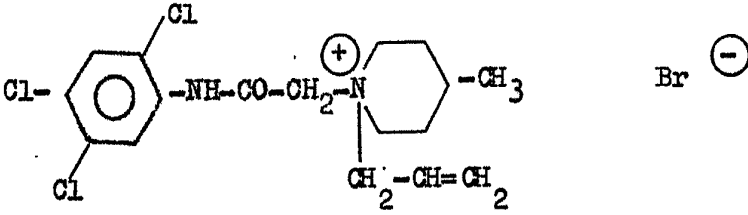
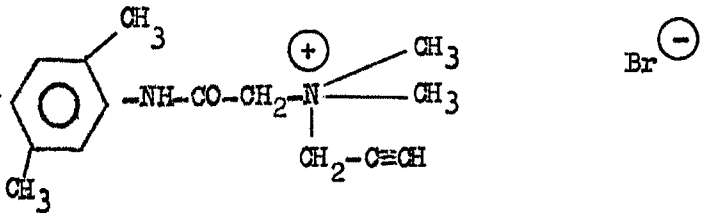


Ejemplo

Punto de fusión

5.	214		Br ⁻	
10.	215		J ⁻	116-120°
15.	216		J ⁻	155-159°
20.	217		Br ⁻	187-190°
25.	218		J ⁻	186-189°
	219		Br ⁻	170-173°

	<u>Ejemplo</u>		<u>Punto de fusión</u>	
5.	220		Br ⁻	174-178°
10.	221		J ⁻	169-170°
15.	222		J ⁻	168-172°
20.	223		Cl ⁻	147-150°
25.	224		J ⁻	116-118°
	225		Br ⁻	186-188°

	<u>Ejemplo</u>	<u>Punto de fusión</u>
5.	226 	112-113°
10.	227 	166-168°
15.	228 	169-170°
20.	229 	207-210°
25.	230 	176-178°
	231 	136-140°

	<u>Ejemplo</u>	<u>Punto de fusión</u>
5.	232	Br ⁻ 140-145°
10.	233	J ⁻ 164-168°
15.	234	J ⁻ 200-204°
20.	235	Br ⁻ 179-182°
25.	236	J ⁻ 160-162°
	237	J ⁻ 178-180°

La preparación de agentes conformes a este invento se realiza de manera ya de sí conocida por mixturación y molturación íntimas de materias activas de la fórmula general I con materias de vehículo apropiadas, eventualmente con adición de dispersantes o disolventes inertes respecto a las materias activas. Estas pueden hallarse y usarse en las formas de presentación siguientes:

5. formas de presentación
10. sólidas: agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento, granulados, granulados de envoltura, granulados de impregnación y granulados homogéneos
15. concentrados de materia activa dispersables en agua: polvos para aspersiones (polvos humectables), pastas, emulsiones, concentrados de emulsión
20. formas de presentación líquidas: soluciones.

Para preparar las formas de presentación sólidas (agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento, granulados) se mezclan las materias activas con las materias de vehículo sólidas. En calidad de materias de vehículo entran en cuenta, por ejemplo, el caolín, el talco, el bol, el loess, la creta, la piedra caliza, la calcita, la dolomita, la tierra fósil, el ácido silícico precipitado, los silicatos alcalinotérreos, los silicatos de

- aluminio sódicos y potásicos (feldespatos y mica), los sulfatos de calcio y de magnesio, los plásticos molidos, los abonos (como el sulfato amónico, el fosfato amónico, el nitrato amónico y la urea), los productos vegetales molidos (como la harina de cereales, la harina de corteza de árbol, la harina de madera, la harina de cáscaras de nuez), polvo de celulosa, residuos de extracciones de plantas, carbón activado, etc., cada uno de por sí o como mezclas entre sí.
- 5.
10. El tamaño granular de las materias de vehículo es convenientemente para los agentes de espolvoreo de 0,1 mm aproximadamente a lo sumo; para los agentes de esparcimiento, de 0,075 a 0,2 mm aproximadamente; y para los granulados, de 0,2 mm o más.
15. Las concentraciones de materia activa en las formas de presentación sólidas se hallan entre 0,5 y 80 %.
- A estas mezclas pueden añadirse además suplementos que estabilicen la materia activa y/o materias no iónicas, anionactivas y cationactivas que, por ejemplo, mejoren la adherencia de las materias activas a las plantas y a las partes de los vegetales (fijadores y adhesivos) y/o garanticen mejor humectabilidad (humectantes) y mejor dispersabilidad (dispersantes). En concepto de adhesivos entran en cuenta, por ejemplo, los siguientes:
- 20.
25. mezcla de olefina y cal, derivados de celulosa (metilcelulosa), éteres hidroxietilglicólicos de mono- y di-alquilfenoles con 1 a 15 radicales de óxido de etileno por mo-

- lécua y con 8 - 9 átomos de carbono en el radical alquílico, ácidos ligninsulfónicos, sales alcalinas y alcalinotérreas de éstos, éteres polietilenglicólicos (carbowaxes), éteres polietilenglicólicos de alcohol graso con 5 a 20 radicales de óxido de etileno por molécula y 8 a 18 átomos de carbono en la porción de alcohol graso, productos de condensación de óxido de etileno, óxido de propileno, polivinilpirrolidonas, alcoholes polivinílicos, productos de condensación de urea-formaldehído y asimismo productos de látex.
5.
10.

- Los concentrados de materia activa dispersables en agua, o sea los polvos para aspersiones (polvos humectables), las pastas y los concentrados de emulsión, constituyen agentes que pueden diluirse con agua hasta cualquier concentración que se desee. Se componen de materia activa, materia de vehículo, eventualmente aditamentos que estabilicen la materia activa, sustancias tensioactivas y agentes antiespumantes, así como eventualmente disolventes. La concentración de materia activa en estos agentes es de 5 a 80 %.
15.
20.

- Los polvos para aspersiones (polvos humectables) y las pastas se obtienen mezclando y moliendo hasta homogeneidad, en dispositivos apropiados, las materias activas con los dispersantes y las materias de vehículo pulverulentas. En concepto de materias de vehículo entran en cuenta, por ejemplo, las que se han mencionado antes para las formas de presentación sólidas. En muchos casos
- 25.

- es ventajoso emplear mezclas de varias materias de vehículo. En calidad de dispersantes pueden emplearse, por ejemplo: productos de condensación de naftalina sulfonada y derivados de naftalina sulfonados con
5. formaldehído, productos de condensación de la naftalina o respectivamente los ácidos naftalinsulfónicos con fenol y formaldehído, así como sales alcalinas, amónicas y alcalinotérreas del ácido ligninsulfónico; sulfonatos de alquilarilo, sales alcalinas y alcalinotérreas del
10. ácido dibutilnaftalinsulfónico, sulfatos de alcohol graso, como las sales de hexadecanoles, heptadecanoles y octadecanoles sulfatados y las sales de éter glicólico sulfatado de alcohol graso; la sal sódica del etionato de olefio, la sal sódica de la oleilmetiltaurida, ace-
15. tilenglicoles dterciarios, cloruro de dialquildilauril-amonio y sales alcalinas y alcalinotérreas de ácido graso.

En concepto de agentes antiespumantes entran en cuenta las siliconas, por ejemplo.

- Las materias activas se mezclan, muelen,
20. criban y tamizan con los aditamentos reseñados antes de modo que en los polvos para aspersiones la porción sólida no exceda de un tamaño granular de 0,02 a 0,04 mm y en las pastas de 0,03 mm. Para preparar concentrados de emulsión y pastas se emplean dispersantes, tales como
25. los reseñados en los párrafos anteriores, disolventes orgánicos y agua. En calidad de disolventes entran en cuenta los siguientes, por ejemplo: los alcoholes, el

benceno, los xilenos, el tolueno, el sulfóxido de dimetilo y las fracciones de aceite mineral hirvientes en el intervalo de 120 a 350° C. Los disolventes deben ser prácticamente inodoros, no fitotóxicos, inertes respecto a las materias activas y poco combustibles.

5.

Los agentes conformes a este invento pueden aplicarse además en forma de soluciones. Para ello se disuelve la materia activa, o respectivamente varias de las materias activas, de la fórmula general I en disolventes orgánicos apropiados, mezclas de disolventes o agua.

10.

En calidad de disolventes orgánicos pueden usarse hidrocarburos alifáticos y aromáticos, sus derivados clorados, alquilnaftalinas y aceites minerales, solos o como mezcla entre sí. Las soluciones deben contener las materias activas en un intervalo de concentración de 1 a 20 %.

15.

Estas soluciones pueden aplicarse valiéndose de un gas propulsor (como spray) o por medio de pulverizadores especiales (como aerosol).

20.

A los agentes conformes a este invento que se han descrito pueden mezclarse otras materias activas biocidas u otros agentes biocidas. Así, aparte de dichos compuestos de la fórmula general I, los nuevos agentes pueden contener, por ejemplo, insecticidas, fungicidas, bactericidas, fungistáticos, bacteriostáticos o nematocidas para completar o ensanchar el espectro de acción. Los agentes conformes a este invento pueden contener además abonos para las plantas, oligoelementos, etc.

25.

A continuación se describen formas de elaboración de las nuevas materias activas de la fórmula general I. Las partes significan partes en peso.

Granulado

5. Para preparar un granulado al 5 % se emplean las materias siguientes:

- 5 partes del Compuesto n° 1,
- 0,25 partes de epiclorohidrina,
- 0,25 partes de éter cetilpoliglicólico,
- 10. 3,50 partes de polietilenglicol ("Carbowax") y
- 91 partes de caolín (de tamaño granular 0,2 a 0,8 mm).

15. Se mezcla la sustancia activa con la epiclorohidrina y se disuelve con 6 partes de acetona; luego se añaden el polietilenglicol y el éter cetilpoliglicólico. La solución así obtenida se rocía sobre el caolín y a continuación se evapora la acetona en vacío. El granulado resultante es apto especialmente para incorporarlo a la tierra que sirve para la cría de plantones de plantas ornamentales cuyo crecimiento ha de ser reprimido.

20.

Polvos para aspersiones

25. Para preparar: a) un polvo para aspersiones al 40 %; b) un polvo para aspersiones al 50 %; c) un polvo para aspersiones al 25 %; y d) un polvo para aspersiones al 10 %, se emplean los ingredientes siguientes:

5. a) 40 partes de la materia activa n° 28,
5 partes de ácido ligninsulfónico, sal sódica,
1 parte de ácido dibutilnaftalinsulfónico,
sal sódica, y
54 partes de ácido silícico.
10. b) 50 partes de la materia activa n° 3,
5 partes de sulfonato de alquilarilo
("Tinovetín B"),
10 partes de ligninsulfonato cálcico,
1 parte de mezcla 1:1 de creta de Champagne
e hidroxietilcelulosa,
20 partes de ácido silícico y
14 partes de caolín.
15. c) 25 partes de la materia activa n° 1,
5 partes de oleilmetiltaurida, sal sódica,
2,5 partes de condensado de ácido naftalinsulfó-
nico y formaldehído,
0,5 partes de carboximetilcelulosa,
5 partes de silicato potásico de aluminio,
neutro, y
20. 62 partes de caolín.
25. d) 10 partes de la materia activa n° 14,
3 partes de mezcla de las sales sódicas de
sulfatos saturados de alcohol graso,
5 partes de condensado de ácido naftalinsulfó-
nico y formaldehído y
82 partes de caolín.

5. Se mezclan íntimamente las materias activas en mezcladoras apropiadas con las materias suplementarias y se muele en molinos y calandrias a propósito. Se obtienen polvos para aspersiones que se pueden diluir con agua para formar suspensiones de cualquier concentración que se desee. Tales suspensiones hallan empleo, por ejemplo, para eliminar los pimpollos indeseados, para la retención de los céspedes, para inhibir el crecimiento de la soja, los plantones, etc.

10. Concentrado de emulsión

Para preparar concentrados de emulsión al 25 % se mezclan entre sí:

15. a) 25 partes de la materia activa n° 1,
5 partes de mezcla de nonilfenolpolioxietileno y dodecílbensulfonato cálcico y
70 partes de xileno.
- b) 25 partes de la materia activa n° 31,
10 partes de mezcla de nonilfenolpolioxietileno y dodecílbensulfonato cálcico y
20. 65 partes de ciclohexanona.

Este concentrado puede diluirse con agua para formar emulsiones de concentración apropiada. Tales emulsiones son aptas para inhibir el crecimiento de las hierbas, los cereales, la soja, las plantas ornamentales, etc.; pero la segunda, en particular, para facilitar el desprendimiento de los frutos y las hojas.

25.

Como ya se ha indicado, los agentes conformes a este invento son aptos para inhibir el crecimiento vegetativo de las plantas monocotiledóneas y las dicotiledóneas, al paso que imparten a estas plantas una forma más compacta. Las materias activas de estos agentes tienen toxicidad sólo escasa para los animales de sangre caliente y, aplicados en cantidades razonables, no ocasionan ningún daño a las plantas. Los nuevos agentes, o respectivamente sus materias activas, enlentecen el crecimiento vegetativo, mientras promueven la floración, la maduración de los frutos y la formación de tejidos intersticiales.

Los campos principales de aplicación de estos agentes conformes al invento consisten en la inhibición del crecimiento en los cultivos de soja y de otras leguminosas, de tabaco, de cereales y también los de plantas ornamentales, arbustos (setos) y árboles, lo mismo que en la inhibición del crecimiento de la vegetación a lo largo de los bordes de las carreteras, los taludes de los canales, los campos de aviación, los céspedes deportivos y de adorno y los cultivos de frutales.

Mediante la inhibición del crecimiento es posible, por ejemplo, sembrar las plantas en los cultivos de soja en hileras más estrechas, lo que reporta mayor cosecha por unidad de superficie. Las plantas resultan de menor corpulencia y desarrollan hojas verdes vigorosas y mayor floración y fructificación respecto al follaje. Por la menor distancia entre las plantas estos cultivos

están también mejor protegidos contra el encamamiento sobre el suelo a causa de la lluvia y el viento.

5. En las plantas de tabaco la inhibición del crecimiento reprime sobre todo la brotación de pimpollos laterales o adventicios, lo cual favorece el desarrollo de hojas grandes y fuertes.

10. El empleo de estos agentes causa en la hierba un crecimiento más lento, en virtud de lo cual las extensiones de césped necesitan ser recortadas con menor frecuencia; en los cereales se forma paja fuerte más corta, lo cual repercute positivamente en la firmeza.

15. En las plantas ornamentales y los arbustos de adorno la inhibición del crecimiento produce plantas fuertes, bien proporcionadas y más pequeñas, con tallos más cortos. No hay necesidad de recortar los arbustos de adorno con tanta frecuencia.

20. El grado y el tipo de acción dependen de muy diversos factores que varían según la especie de la planta y especialmente de la concentración de empleo y del momento de la aplicación en relación al estadio de desarrollo de las plantas. La aplicación de las materias activas se efectúa preferentemente en forma de agentes líquidos, tanto a las partes aéreas de los vegetales como sobre el terreno o dentro del terreno. Se prefiere la aplicación a las partes aéreas de los vegetales, para la cual lo más propio son las soluciones o bien las dispersiones acuosas.

25.

Las cantidades de aplicación deben ajustarse a la planta de cultivo y al momento del empleo y se hallan más ventajosamente entre 0,01 y 2 kg por hectárea.

5. De las materias activas de la fórmula Ia reseñadas antes en los ejemplos, algunas son preferidas para campos de empleo determinados.

Especialmente para inhibir el crecimiento de las hierbas, son aptas las materias activas n° 25, 26 y 28, pero también las n° 1, 15, 21 y 30.

10. Como inhibidores del crecimiento en la soja se prefieren las materias activas n° 1 a 7, 13, 14 y 18.

15. Como inhibidores del crecimiento en las plantas ornamentales se han acreditado particularmente las materias activas n° 1, 6, 7, 10 a 16, 18 a 24, 26, 27, 30 y 40.

Para inhibir el crecimiento en los cereales son aptas especialmente las materias activas n° 1, 2, 4 y 21, mientras que las materias activas n° 17, 28 y 31 manifiestan también buena acción abscisoria.

20. Inhibición del crecimiento en las hierbas (método de postemergencia)

25. En macetas de plástico con mezcla de tierra, turba y arena se sembraron semillas de las hierbas Lolium perenne, Poa pratensis, Festuca ovina y Dactylis glomerata. Al cabo de tres semanas se recortaron las hierbas brotadas, dejándolas a 4 cm por encima del suelo, y dos días después

5. se las regó con caldos acuosos para aspersiones hechos de las materias activas n° 26 y 28. La cantidad de materia activa fue, según cálculo, de 5 kg de substancia activa por hectárea. A los 14 días de la aplicación se evaluó el crecimiento de las hierbas según la escala lineal de notas siguiente:

Nota 1 = inhibición intensa (ningún crecimiento a partir del momento de la aplicación)

10. Nota 9 = ninguna inhibición (crecimiento como el de los controles no tratados).

Se obtuvieron los resultados siguientes:

15.

Compuesto nº	Nota de inhibición			
	Lolium perenne	Poa pratensis	Festuca ovina	Dactylis glomerata
Controles	9	9	9	9
28	6	4	4	4
26	6	2	3	4

20. Inhibición del crecimiento de los céspedes y las hierbas de los prados

25. En primavera, al principio del crecimiento vegetativo, se regaron con preparaciones acuosas de la materia activa n° 1 unas parcelas de 10 m² de prado muy crecido. Cuatro semanas más tarde se comprobó la altura de crecimiento de las diversas especies vegetales y se comparó con la altura de crecimiento en el momento de la aplicación.

Se obtuvieron los resultados siguientes:

Clase de planta	% de inhibición del crecimiento respecto a los controles	
	5 kg de SA/ha	2,5 kg SA/ha
5. Holcus lanatus	90 %	20 %
Poa pratensis	80 %	40 %
Plantago lanceolata	80 %	10 %
Trifolium pratense	80 %	30 %
Vicia hirsuta	100 %	30 %
10. Taraxacum Officinale	80 %	70 %
Rumex obtusifolius	80 %	60 %

Inhibición del crecimiento en los cereales (método de postemergencia, incremento de la firmeza)

15. En macetas de arcilla con mezcla de tierra, turba y arena se sembraron semillas de trigo y de centeno. Una semana después de la brotación se regaron las plantas con una preparación acuosa de la materia activa n° 2. La cantidad de materia activa fué, según cálculo, de 6 y 20. respectivamente de 2 kg por hectárea.

Al cabo de tres semanas más se procedió a evaluar el experimento mediante la determinación de la altura de crecimiento de las plantas tratadas y las no tratadas. Se obtuvieron los resultados siguientes:



5.

Tratamiento	Altura del crecimiento	
	Trigo	Centeno
Controles (sin tratar)	40 cm	38 cm
6 kg SA/ha	21 cm	20 cm
2 kg SA/ha	23 cm	32 cm

Inhibición del crecimiento vegetativo de las plantas de soja

10.

Se criaron en macetas de arcilla plantas de soja de la clase "Hark" y tres semanas después de la brotación se las regó con preparaciones acuosas de las materias activas que se citan a continuación. Las concentraciones de materia activa en el caldo de aspersión fueron de 1000, 500, 100 y respectivamente 50 ppm. A las cuatro semanas de la aplicación se evaluó el crecimiento de las plantas según la escala lineal de notas siguiente:

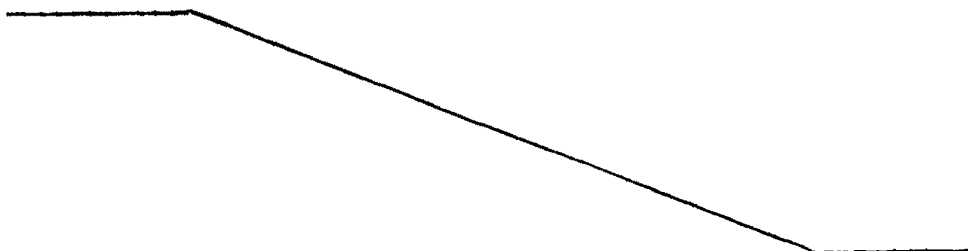
15.

Nota 1 = inhibición intensa (ningún crecimiento a partir del momento de la aplicación)

Nota 9 = ninguna inhibición (crecimiento como el de los controles no tratados)

20.

Se obtuvieron los resultados siguientes:



Compuesto Nº	Nota de inhibición *			
	1000 ppm	500 ppm	100 ppm	50 ppm
1	2	2	2	2
3	1	2	4	6
13	1	2	4	3
2	2	3	4	3
6	1	1	1	2
7	3	3	3	3
14	4	6	6	6

5.

10.

* Plantas no tratadas: Nota 9

Incremento de la cosecha en la soja

15.

20.

25.

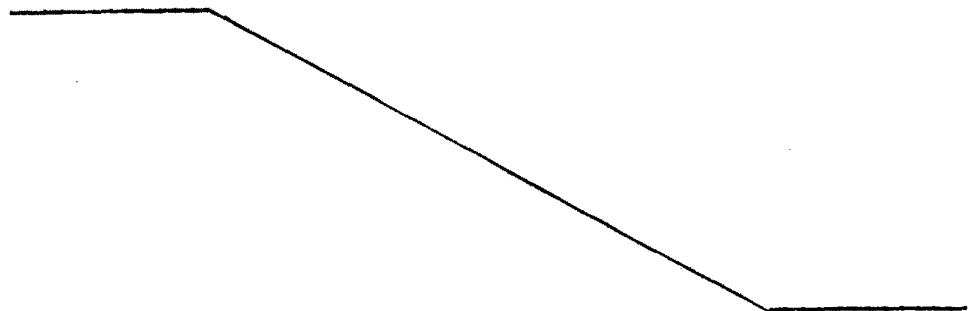
En un campo de plantas de soja de la clase "Lee 68" se regaron con preparaciones acuosas de la materia activa n° 1 parcelas de 50 m² cuando las plantas se hallaban en el estadio de las 5 a 6 hojas. La cantidad aplicada de materia activa fué de 500 g/ha. En el momento de la recolección se comprobó que el 90 % de las plantas no tratadas habían sido plegadas por el viento fuerte (encamamiento), mientras que en las parcelas tratadas todas las plantas estaban firmes. El encamamiento, como se sabe, es muy indeseado en la soja (y en otras leguminosas y otros cultivos de cereales) porque puede conducir a pérdidas respetables de cosecha. En este ejemplo las parcelas tratadas dieron mayores rendimientos que las parcelas no tratadas. Además, las plantas tratadas resultaron más pequeñas y rechonchas que las no tratadas. Entre las filas de las plantas tratadas quedaron franjas

5. sin crecimiento de unos 30 cm, mientras que en las parcelas de control toda la superficie estaba poblada. Esto indica que por la aplicación del regulador de crecimiento n° 1, además de aumentarse la firmeza de la planta e incrementarse el rendimiento por planta, pueden acortarse las distancias entre las hileras de siembra, lo cual, por la mayor densidad de población, conduce a mayor incremento de la cosecha.

Inhibición del crecimiento en los crisantemos

10. En este ejemplo se empleó una clase de crisantemo que por el fuerte crecimiento sólo puede ser criado como planta de maceta en combinación con inhibidores del crecimiento. Cuatro semanas después de plantar los plantones en las macetas se regaron las plantas con preparaciones acuosas de las materias activas que luego se citan. La cantidad aplicada de materia activa fué de 500 y respectivamente de 250 ppm. Al salir la floración, unas cuatro semanas después de la aplicación, se comprobó la altura de crecimiento de las plantas.

20. Se obtuvieron los resultados siguientes:



Compuesto y concentración	Inhibición del crecimiento (inhibición del nuevo crecimiento después de la aplicación)
5. Controles (sin tratamiento)	0%
Alar ^(R) 3000 ppm (Standard)	30%
1 500 ppm	70%
250 ppm	60%
10. 12 500 ppm	60%
250 ppm	40%
14 500 ppm	60%
250 ppm	50%
40 500 ppm	50%
250 ppm	20%
15. 19 500 ppm	70%
250 ppm	60%

Alar^(R) es el conocido inhibidor del crecimiento mono-N-dimetil-hidracida de ácido succínico
 $(CH_3)_2N-NH-CO-CH_2-CH_2-COOH$.

Acción abscisoria

20. Se sumergieron en una solución con 20 y respectivamente 10 ppm del Compuesto nº 31 unos segmentos de hojas de habichuela de la clase Tempo y se los mantuvo durante 3 días en condiciones controladas. Luego se averiguó el número de abscisiones (= constricciones entre el pulvino y el pecíolo) que se había producido.

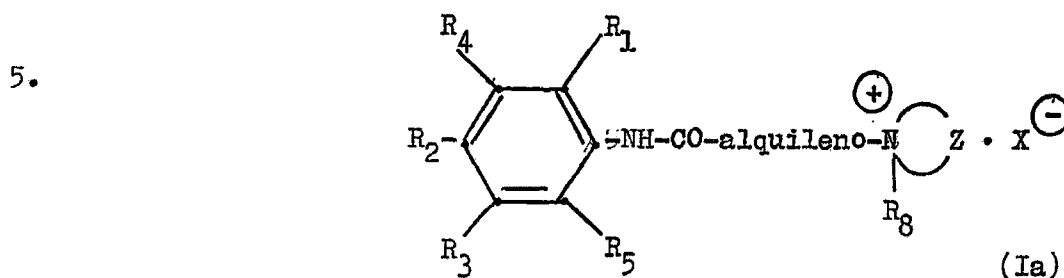
25.

Se obtuvieron los resultados siguientes:

Tratamiento Concentraciones en materia activa nº 31	Porcentajes de segmentos con constricción realizada
20. Controles (sin tratamiento)	0%
20 ppm	70%
10 ppm	30%

N O T A

1. Procedimiento para la preparación de anilidas cuaternarias de ácido aminoalcancarboxílico, de la fórmula general Ia



10. en la que

R_1 hasta R_5 denotan cada uno, independientemente uno de otro, hidrógeno o cualesquiera substituyentes iguales o diferentes,

15.

"alquileno" significa un puente de hidrocarbóno con tres átomos de C a lo sumo, saturado o insaturado y lineal o ramificado,

X significa el anión de cualquier ácido HX no fitotóxico,

20.

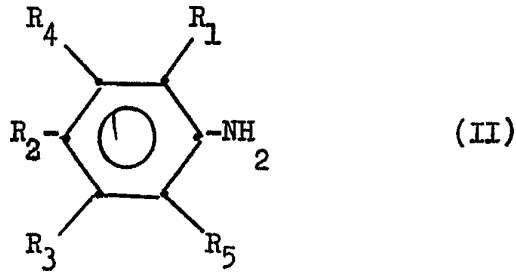
R_8 significa un radical de alquilo inferior, alquenoilo, alquinilo, cianoalquilo, haloalquilo, hidroxialquilo, o alcoxialquilo o carboalcoxialquilo y

25.

Z denota un puente de hidrocarbóno de 4 a 6 eslabones, saturado, en el cual uno de los eslabones puede ser reemplazado por un átomo de oxígeno,

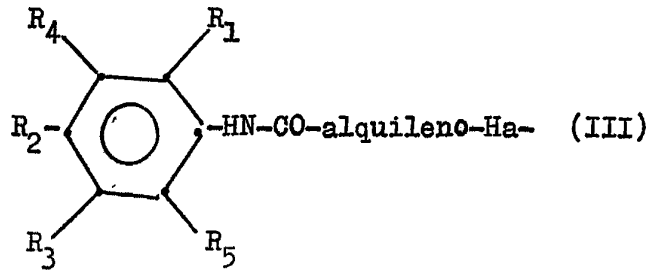
caracterizado por hacerse reaccionar una anilina, eventualmente substituida en el núcleo de 1 a 5 veces, de la fórmula

II



con un derivado reactivo de ácido haloalcánico, para formar una anilida de ácido haloalcancarboxílico de la fórmula III

10.



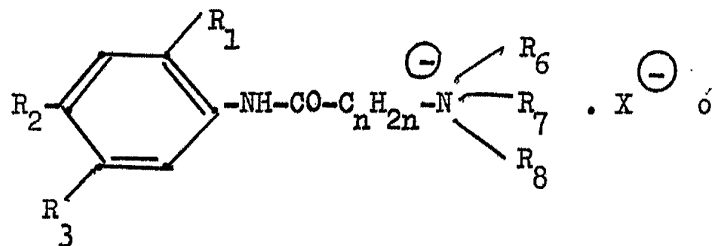
15.

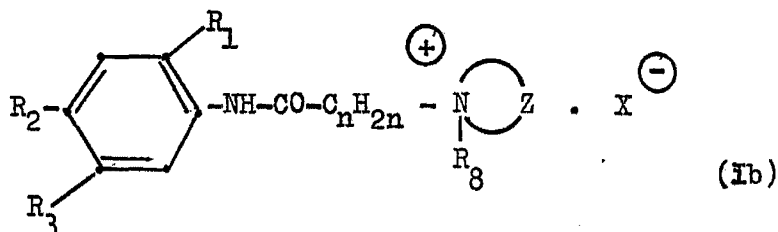
y dejarse reaccionar luego ésta con una amina saturada alifáticocíclica, eventualmente portadora de un óxigeno cíclico, para finalmente tratar las anilidas cíclicas de ácido aminoalifático obtenidas con un agente de cuaternización apto para introducir el radical R_8 .

20.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en una forma de realización más selectiva porque cuando las citadas anilidas de ácido aminoalcancarboxílico adoptan la estructura de las fórmulas

25.





5. en las que

R_1 , denota hidrógeno, Cl, CH_3 o CF_3 ,

R_2 denota un átomo de halógeno, metilo o alcoxilo inferior,

R_3 denota hidrógeno, Cl o CF_3 ,

10. n denota el número 1 ó 2,

R_6 hasta R_8 denotan cada uno un radical de alquilo, cianoalquilo, alquenilo o alquinilo con 6 átomos de carbono a lo sumo, pero dos de estos radicales junto con el átomo de nitrógeno que los lleva pueden también formar un anillo heterocíclico saturado, el cual puede contener todavía un átomo de oxígeno como eslabón cíclico, y en particular,

15.

R_8 , en la fórmula Ib, representa un radical de alquilo inferior, alquenilo o alquinilo con 6 átomos de C a lo sumo,

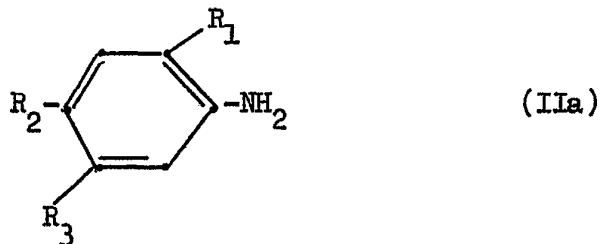
20.

Z representa un puente de hidrocarbano de 4 a 6 eslabones, saturado y eventualmente substituído, en el que un eslabón no contiguo al nitrógeno

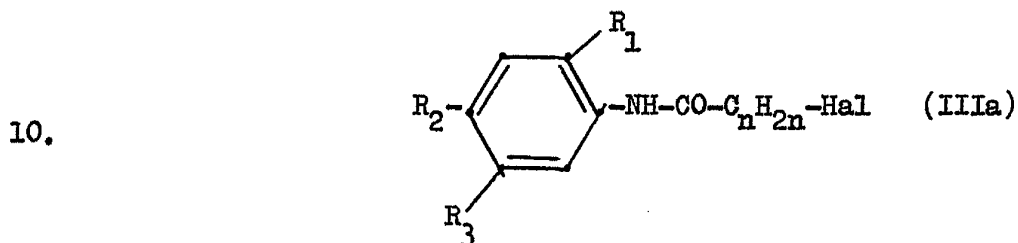
25.

puede estar reemplazado por un átomo de oxígeno, y X^- representa el anión de un ácido HX no fitotóxico,

se hace reaccionar una anilina substituida, de la fórmula IIa



5. con un derivado reactivo de ácido haloalifático, para formar una anilida de ácido haloalifático de la fórmula IIIa



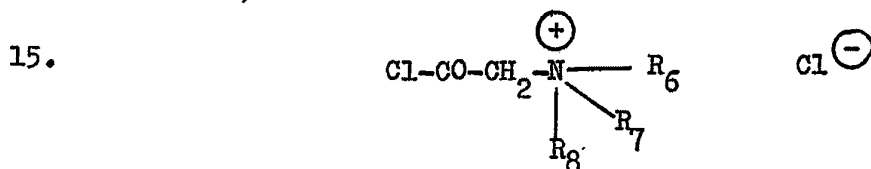
15. donde los sustituyentes tienen el significado indicado antes, dejarse reaccionar ésta con amoníaco o respectivamente una amina primaria, secundaria o terciaria alifática, alifáticoalíciclica o bien cíclica que contenga un átomo de oxígeno cíclico y, si es preciso, alquilarse, alqueniarse o alquinilarse con un agente de cuaternización las anilidas de ácido aminoalifático obtenidas, para obtener
20. los derivados de amonio respectivos.

25. 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por seleccionarse especialmente para la reacción con el producto intermedio de la fórmula IIIa, una amina cíclica saturada, eventualmente portadora de un átomo de oxígeno cíclico.

4. Procedimiento según la reivindicación 2,

- caracterizado en una variante de su realización por hacerse reaccionar un éster de ácido haloalifático, en particular el éster fenílico de ácido cloroacético, con amoníaco o respectivamente una amina saturada alifática o alifaticocíclica, primaria o terciaria, o una amina saturada primaria o terciaria cíclica que contenga un átomo de oxígeno cíclico, luego con agentes de cuaternización, para formar un éster cuaternario de ácido aminoalifático, y luego amidarse este último con una anilina substituida de la fórmula IIa definida en la reivindicación 2.
- 5.
- 10.

5. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en una forma particular de su realización por hacerse reaccionar un dicloruro de betaína de la fórmula



- en concepto de anilida de ácido haloalifático de fórmula III a, en la que R_6 hasta R_8 se definen como en la reivindicación 2, con una anilina substituida de la fórmula IIa, definida en la reivindicación 2, en presencia de un agente aceptor de ácido aminoacético.
- 20.

6. Procedimiento para la preparación de anilidas cuaternarias de ácido aminoalcanocarboxílico.

25. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 81 hojas foliadas y escritas

a máquina por una sola cara.

Madrid, a 22 de Diciembre de 1976

p.a.

JAIME ISERN

p. p.



Firmado: JESUS PICAZO

