

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial

20 NOV. 1978

ES

NUMERO	463.164
FECHA DE PRESENTACION	13.10.77

A1



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente solicitud y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 25 43 999.0	2 de Octubre de 1.975	Rep. Federal Alemana.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09F C05D	452.057
64 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DE FERROCENO.		
71 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.-		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Volker Mues, Dr. Johannes Niggemann.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
Don José Miguel Gómez-Acebo y Pombo.		

La presente invención se refiere a abonos que en parte contienen los conocidos derivados de ferroceno, así como a su empleo para evitar y curar las enfermedades por defecto de hierro en las plantas.

5 Ya es conocido que los derivados de ferroceno se pueden emplear para el tratamiento de la anemia por defecto de hierro en el ser humano y en el animal, como antioxidantes, agentes anti-knock, aditivos a los carburantes y al aceite, pigmentos de color, absorbentes de irradiación, insecticidas y/o fungicidas, (véanse patente británica 898 633, patentes US 3 432 533, 10 3 535 356, 3 553 241 y 3 557 143, publicaciones alemanas DOS 2 107 657, 2 453 936 y 2 453 977 así como la patente URSS 400 597).

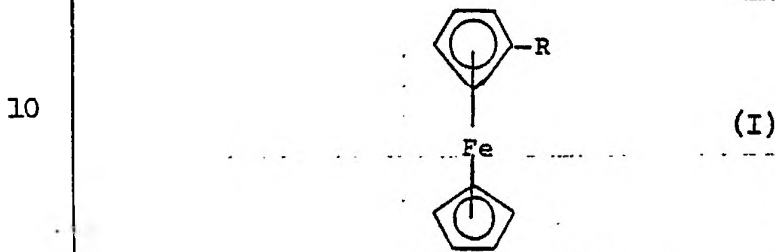
15 También se conoce el evitar o eliminar las enfermedades por defecto de hierro en las plantas agregándole al sustrato en el que crecen las plantas sales de hierro solubles en agua, tales como, por ejemplo, sulfato de hierro. Con tales medios tradicionales se puede lograr, en efecto, en sustratos de reacción débilmente ácida o también de reacción neutra un suministro a 20 las plantas con el hierro; el empleo en terrenos de reacción débilmente básica va, sin embargo, ligada a considerables dificultades. Así, los iones del hierro no son recogidos o sólo en cantidad insuficiente por las plantas en sustratos débilmente alcalinos, ya que estos iones se separan entonces en forma de hidróxidos de difícil solubilidad y no contribuyen a la alimentación 25 de las plantas.

También es conocido que se les puede alimentar a las plantas, en caso necesario, hierro en forma de complejos de quelato de hierro de los ácidos mencionados a continuación: ácido 30 cítrico, ácido glucónico, ácido nitrilotriacético, ácido etilen-

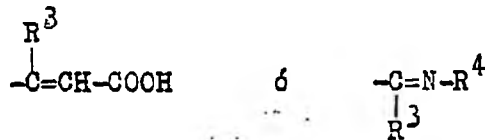
diaminotetraacético y ácido etilendiamin-N,N'-di(o-hidroxifenil)-
acético. [Véase "Der Vegetationsversuch" en "Methodenbuch",
tomo VIII, Neumann Verlag, Radebeul, Berlin, 1951, 180 hasta
194; Plant Physiology 26, 411 (1951); Soil Science 80, 101
5 a 108 (1955) y "Organic Sequestering Agents", John Wiley and
Sons, Inc. New York, 1959, 455 hasta 469]. Con ayuda de tales
complejos de hierro no sólo se puede lograr un suministro con
hierro a las plantas en terrenos débilmente ácidos o neutros,
sino también hasta cierto grado en terrenos débilmente alcalinos,
10 pues por la estabilidad relativamente grande de estos complejos
se evita ampliamente una precipitación indeseada de los cationes
de hierro en medio neutro o débilmente básico. Sin embargo, el
empleo de los complejos de quelato de hierro va ligado a ciertas
desventajas para la finalidad indicada. Así, la duración del
15 efecto de los complejos de quelato de hierro del ácido cítrico
o del ácido glucónico es relativamente corta, ya que estos áci-
dos de origen natural se disocian muy rápidamente por los micro-
organismos del suelo. Los complejos de quelato de hierro de los
ácido aminopolicarboxílicos sintéticos se pueden emplear, con
20 excepción del importante complejo de hierro del ácido etilen-
diamin-N,N'-di-(o-hidroxifenil)-acético en terrenos fuertemente
alcalinos sólo en forma limitada, ya que la estabilidad de los
complejos no siempre es suficiente para evitar una fijación
de los cationes de hierro en forma de hidróxidos u óxidos de
25 difícil solubilidad. Otra desventaja consiste en que los ácidos
aminopolicarboxílicos con los iones de metal pesado de cadmio,
plomo y mercurio, que pueden estar contenidos en el terreno en
forma de compuestos casi insolubles, forman unos complejos de
quelato muy estables, altamente tóxicos y al mismo tiempo hidro-
30 solubles. Ya que estos complejos de iones de metal pesado pueden
llegar a las aguas subterráneas, debido a su buena solubilidad,

el empleo de los ácidos aminopolicarboxílicos es incompatible, también por razones toxicológicas. El complejo de hierro del ácido etilendiamin-N,N'-di-(o-hidroxifenil)-acético si bien posee, como ya se ha mencionado, una importancia práctica para combatir la clorosis tiene la desventaja de que esta sustancia es relativamente difícil de obtener y, además, no es estable a la luz.

Se ha descubierto ahora que los derivados de ferroceno, parcialmente conocidos, de fórmula general

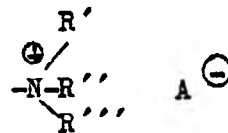


15 donde R significa el grupo COOR^1 , donde R^1 significa hidrógeno, alquilo, un equivalente de un catión de metal alcalino, alcalinotérreo o metal pesado, así como un catión amonium, donde uno o varios átomos de hidrógeno pueden estar sustituidos por alquilo y R significa además el grupo COR^2 , donde R^2 significa alquilo, en caso dado sustituido, alqueno, en caso dado sustituido, cicloalquilo, en caso dado sustituido, cicloalqueno en caso dado sustituido o fenilo en caso dado sustituido y R significa además los grupos



20 donde R^3 significa hidrógeno o alquilo y R^4 significa un resto ureído o tioureído o un resto de fórmula $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}=\text{CH}-$ ferroceno, un resto heterocíclico de 5 o de 6 miembros, así como $-\text{OR}^5$ ó

-NH-R⁶, donde R⁵ significa hidrógeno, alquilo, un equivalente de un catión de metal alcalino o alcalinotérreo así como un catión amonium, en el que uno o varios átomos de hidrógeno pueden estar sustituidos por alquilo, y R⁶ significa arilo o un resto heterocíclico de 5 ó 6 miembros, y R, además, significa el grupo sulfonamida o el resto -SO₃R⁷, donde R⁷ significa hidrógeno, alquilo, un equivalente de un catión de metal alcalino o alcalinotérreo, así como un catión amonium, donde uno o varios átomos de hidrógeno pueden estar sustituidos por alquilo, y R significa finalmente los restos alquilo, aralquilo y arilo, que pueden estar sustituidos por hidroxí, ciano, COOR¹ ó



donde R¹ tiene el significado arriba indicado, R', R'' y R''' independientes entre sí significan hidrógeno o alquilo y A[⊖] significa haluro o metosulfato, son excelentemente adecuados para suministrar el micronutriente hierro a las plantas.

Objetos de la presente invención son, por lo tanto, abonos micronutrientes que contienen derivados de ferroceno de fórmula (I) así como su empleo para la alimentación de hierro a las plantas.

La excelente eficacia de las sustancias de la presente invención en el suministro de hierro a las plantas se ha de considerar muy sorprendente, pues teniendo en consideración el conocido estado de la técnica era de suponer que las sustancias de la presente invención serían poco adecuadas para la finalidad indicada, ya que, en comparación con los ácidos aminopolicarboxílicos, contienen hierro muy fuertemente complejado. Contrario a lo esperado tienen las sustancias de la presente invención en el abono de micronutrientes, sin embargo, una eficacia mejor o como

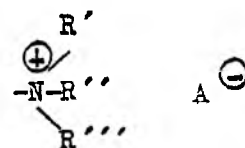
mínimo igual de buena como los complejos de quelato de hierro de los ácidos aminopolicarboxílicos, que son las sustancias más próximas de igual eficacia. Especialmente ventajoso es que las sustancias de la presente invención no forman con los iones de metal pesado del cadmio, del plomo y del mercurio existentes en el terreno complejos estables; un empleo de los derivados de ferroceno para la alimentación con hierro a las plantas es, por lo tanto, compatible por razones toxicológicas. Hay que agregar además que los derivados de ferroceno de la presente invención no sólo aseguran una excelente alimentación de la planta a través de la raíces - contrario a todos los complejos de hierro hasta ahora descritos - sino que también son capaces de rendir por aplicación a las hojas una alimentación de hierro altamente eficaz y aportar de esta manera hasta ahora no posible a la alimentación de las plantas y para evitar y curar las enfermedades por falta de hierro en las plantas. Las sustancias de la presente invención representan, por lo tanto, un valioso enriquecimiento de la técnica.

Los derivados de ferroceno utilizables según la presente invención están en general definidos por la fórmula (I). En la fórmula (I) R significa preferentemente el grupo COOR^1 , donde R^1 significa preferentemente hidrógeno, alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 6 átomos de carbono, un equivalente de un catión de sodio, potasio, calcio, magnesio, manganeso, cobre, molibdeno, zinc, o hierro, así como un catión de amonio, donde uno o varios átomos de hidrógeno pueden estar sustituidos por alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, especialmente por metilo. R significa además, preferentemente, el grupo COR^2 , donde R^2 significa preferentemente hidrógeno, alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 6 átomos de carbono, alqueno de cadena rec-

ta o ramificada con 2 a 6 átomos de carbono, ciclohexilo, ciclohexenilo o fenilo, donde cada uno de los 5 restos mencionados en último lugar pueden estar sustituidos por carboxilo, hidroxilo o los grupos CO-OX u OX, donde X significa preferentemente un equivalente de un catión de sodio, potasio, calcio, magnesio, manganeso, cobre, molibdeno, zinc o hierro, o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono. Además, R significa preferentemente los grupos $-CR^3=CH-COOH$ y $-CR^3=N-R^4$, donde R^3 significa preferentemente hidrógeno o alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 6 átomos de carbono, especialmente metilo, y R^4 significa preferentemente un resto ureído o tioureído o un resto de fórmula $-CH_2-CH_2-N=CH-$ ferroceno, así como un resto heterocíclico de 5 ó 6 miembros, tal como, por ejemplo, imidazolilo, 1,2,4-triazolilo, 1,3,4-triazolilo, piridilo, pirimidilo o morfolinilo.

Además, R^4 significa preferentemente el grupo OR^5 , donde R^5 significa preferentemente hidrógeno, alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 4 átomos de carbono, especialmente metilo o etilo, además un equivalente de un catión de sodio, potasio o calcio o un catión de amonio, donde uno o varios átomos de hidrógeno pueden estar sustituidos por alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, especialmente por metilo. R^4 significa finalmente con preferencia el grupo $-NH-R^6$, donde R^6 significa preferentemente fenilo o un resto heterocíclico de 5 ó 6 miembros, tal como, por ejemplo, imidazolilo, 1,2,4-triazolilo, 1,3,4-triazolilo, piridilo, pirimidilo, o morfolinilo. En la fórmula (I) significa R además preferentemente el grupo sulfonamida o el resto $-SO_2R^7$, donde R^7 significa preferentemente hidrógeno, alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 6 átomos de carbono, especialmente metilo o etilo, además, un catión de sodio o potasio o un catión de amonio. Finalmente R significa preferentemente alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 6 átomos de

carbono, fenilo o bencilo, donde cada uno de estos restos puede estar sustituido por hidroxilo, ciano, COOR^1 ó



5 donde R^1 significa preferentemente los restos que más arriba se mencionaron como preferentes y R' , R'' y R''' , independientes entre sí, significan hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, especialmente metilo, y $\text{A} \ominus$ significa preferentemente cloruro, bromuro, ioduro o metosulfato.

10 Como ejemplos de los derivados de ferroceno de fórmula (I) utilizables según la presente invención sean mencionados en detalle:

- Acido ferrocencarboxílico
- Ferrocencarboxilato de sodio
- Ferrocencarboxilato de potasio
- Ferrocencarboxilato de magnesio
- 15 Ferrocencarboxilato de zinc,
- Ferrocencarboxilato de hierro
- Ferrocencarboxilato de amonio
- Ferrocencarboxilato de metilo
- Ferrocencarboxilato de etilo
- 20 Ferrocencarboxilato de n-propilo
- Ferrocencarboxilato de i-propilo
- Ferrocencarboxilato de n-butilo
- Ferrocencarboxilato de iso-butilo
- 25 Formilferroceno, su oxima, oxima-O-metiléter, oxima-O-etiléter, oximato de sodio, oximato de potasio, oximato de amonio, semi-carbazona, tiosemicarbazona e hidrazona del 1-amino-1,3,4-triazol
- Acetilferroceno, su oxima, oxima-O-metiléter, oxima-O-etiléter,

- oximato de sodio, oximato de potasio, oximato de amonio, semicarbazona y tiosemicarbazona.
- 5 Propionilferroceno, su oxima, oxima-O-metiléter, oxima-O-etiléter, oximato de sodio, oximato de potasio, oximato de amonio, semicarbazona y tiosemicarbazona.
- n-butirolferroceno, su oxima, oxima-O-metiléter, oxima-O-etiléter, oximato de sodio, oximato de potasio, oximato de amonio, semicarbazona y tiosemicarbazona.
- 10 Benzilferroceno, su oxima, oxima-O-metiléter, oxima-O-etiléter, oximato de sodio, oximato de potasio, oximato de amonio, semicarbazona y tiosemicarbazona.
- o-carboxi-benzilferroceno, su sal sódica, potásica y amónica, así como su éster metílico.
- 15 β -carboxi-propionilferroceno, su sal sódica, potásica y amónica, así como su éster de metilo.
- β -carboxi-propenilferroceno, su sal sódica, potásica y amónica, así como su éster de metilo.
- β -carboxi-butirolferroceno, su sal sódica, potásica y amónica, así como su éster de metilo.
- 20 β -carboxi-ciclohexilferroceno, su sal sódica, potásica y amónica, así como su éster de metilo.
- β -carboxi-ciclohexenilferroceno, su sal sódica, potásica y amónica, así como su éster de metilo.
- Sulfoferroceno y su hidrato, sulfonamidaferroceno y su hidrato.
- 25 Etilferroceno
- n-propilferroceno
- i-propilferroceno

n-butilferroceno

i-butilferroceno

Acido ferrocenacrílico, su sal sódica, potásica y amónica, así como su éster de metilo

- 5 Acido ferrocenhidracrílico, su sal sódica, potásica y amónica, así como su éster de metilo

Ferrocenacetoniitrilo

Acido ferrocenacético, su sal sódica, potásica y amónica, así como éster de metilo

- 10 Ioduro ferrocenilmetil-trimetilamónico

Metosulfato ferrocenilmetiltrimetilamónico

Ferrocenilmetanol

1-ferroceniletanol

1-ferrocenil-n-propanol

- 15 1-ferrocenil-n-butanol

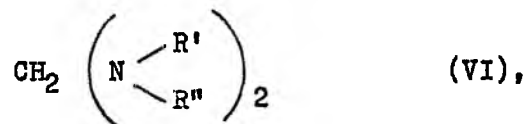
p-hidroxifenil-ferroceno, su sal sódica y potásica, así como su acetato.

- 20 Los derivados de ferroceno de fórmula (I) utilizables según la presente invención son en parte conocidos (véase "Organic Reactions", volumen 17, capítulo 1, páginas 1 hasta 151). Su empleo para el suministro de hierro a las plantas es, sin embargo, nuevo.

- 25 Algunos derivados de ferroceno utilizables según la presente invención no han sido hasta ahora descritos, pero se pueden obtener, sin embargo, en forma sencilla según procedimientos en principio conocidos.

Los derivados de ferroceno de fórmula (I) utilizables

según la presente invención se obtienen si ferroceno se hace reaccionar con un formaldehído-aminal de fórmula



5. donde R' y R'' tienen el significado arriba indicado, en presencia de un disolvente, tal como, por ejemplo, ácido acético, así como en presencia de un catalizador, tal como, por ejemplo ácido fosfórico, y los compuestos así obtenidos se hacen reaccionar con hidrógeno halogenado, haluro de alquilo o sulfato dimetílico.

10. Los derivados de ferroceno de fórmula (I) utilizables según la presente invención son excelentemente adecuados para alimentar las plantas con el micronutriente hierro. Con especial ventaja se pueden emplear para el abono de las hojas, ya que se pueden absorber muy bien por las hojas. Los derivados de ferroceno de fórmula (I) se pueden emplear, por lo tanto, para evitar y para curar las enfermedades por falta de hierro en las plantas. En muchos casos se ha logrado también un efecto curativo en un estado de enfermedad avanzado.

15. Entre las plantas que son propensas a enfermedades por falta de hierro (clorosis por falta de hierro) se encuentran: las distintas clases de cereales (por ejemplo, arroz, maíz y mijo), los tubérculos y frutos de raíces (por ejemplo, remolacha), los frutos oleginosos (por ejemplo, soja, cacahuate, olivas y girasol), frutas (por ejemplo, melocotón, pera, manzana, albaricoque, ciruela, cereza, membrillo, citrus, vi-

20. des, avellanas, nueces, frambuesas, grosellas, moras, ánanas y avacado), verduras (por ejemplo, lechuga, judías, guisantes, tomates y melones), maderas de adorno (por ejemplo, rosa, euca-

25. 30.

5. liptos, liquidambar, mimosa, olmo, catalpa, spirea, piracantha, junípero, ligustrum, hibiscus, siringa e hidrangea), arbustos (por ejemplo, delfinium, primula, paenia, papaver, antirrinum, iris y lupinus), flores de tiesto y de verano (por ejemplo, pelargonía, petunia, gardenia, calceolaria, crisantemo, camelia y begonia), plantas de arriates (por ejemplo, azalea, rododendron, érica y skimia) y hierbas (por ejemplo, hierbas de césped).

10. Los derivados de ferroceno utilizables según la presente invención se pueden emplear como tales o en sus formulaciones para suministrar hierro a las plantas.

15. Los derivados de ferroceno de la presente invención se pueden transformar en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas se obtienen en forma conocida, por ejemplo, mezclando las sustancias activas con agentes de carga, etc es, disolventes líquidos, gases licueificados bajo presión y/o sustancias soporte sólidas, en caso dado empleando agentes tensioactivos, esto es, emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes formadores de espuma. En el caso de emplear agua como

20. agente de carga se pueden emplear, por ejemplo, también disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran esencialmente en consideración: los aromatos, tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalinas, los

25. aromatos clorados o los hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro metilénico, los hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano o parafinas, por ejemplo, fracciones de petróleo, alcoholes, tales como butanol o glicol así como sus éteres y ésteres, las cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona

30.

5. o ciclohexanona, los disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido dimetílico, así como agua; agentes de carga gaseosos licueficados o sustancias soporte son aquellos líquidos que a temperatura normal y presión normal son gaseosos, por ejemplo, gases de propulsión de aerosol, tales como diclorodifluórometano o triclorofluórometano; como sustancias soporte sólidas: los minerales naturales molturados, tales como caolinas, arcillas, talco, creta, cuarzo; atapulguita, montmorillonita o tierra de diatomeas y minerales sintéticos molturados, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos; como emulsionantes: los emulsionantes no ionógenos y aniónicos, tales como éster polioxietilénico de ácido graso, éter polioxietilénico de alcohol graso, por ejemplo, alquilarilpoliglicoléter, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, arilsulfonatos así como hidrolizados de albúmina; como agentes de dispersión: por ejemplo, lignina, lejías de sulfitación y celulosa metflica.
- 10.
- 15.

20. Las sustancias según la presente invención para alimentar las plantas con hierro se pueden presentar en las formulaciones en mezcla con otros abonos o sustancias activas pesticidas. Las formulaciones contienen, por lo general, entre 0,1 y 95 % en peso de sustancia activa, preferentemente entre 0,5 y 90 % en peso.

25. Las sustancias activas se pueden utilizar como tales, en forma de sus formulaciones o formas de aplicación preparadas de ellas, tales como soluciones, emulsiones, espumas, suspensiones, polvos, pastas y granulados listos para su uso. La aplicación se realiza según los métodos usuales en la agricultura y horticultura, esto es, por ejemplo, por introducción directa en el terreno, por riego, pulverización, espolvoreo,
- 30.

- esparción, etc. Como clases de aplicación especiales sean mencionadas: la aplicación a las raíces, aplicación a las hojas, inyección en el tronco y aplicación en la corteza. En la aplicación en las raíces se puede mezclar el abono bien con el sustrato de cultivo o también introducir en surcos en el terreno. Además es posible introducir el abono con ayuda de una lanza de abono, así como a través de taladros en la zona de raíces más profunda. La aplicación sobre las hojas se efectúa por regla general pulverizando las plantas con una solución de abono o bien introduciendo las plantas o bien partes de las plantas en una solución de abono. En la inyección de tronco se introduce el abono a través de taladros en los troncos o en las ramas directamente en las plantas. Las aplicaciones en la corteza se pueden efectuar pulverizando la madera pelada con solución de abono, o también colocando bandas de papel textil o material espumado impregnadas con el nutriente sobre los troncos o ramas de los árboles, en caso dado después de una eliminación parcial o total de la capa de corteza o bien corcho en la zona de tratamiento. También es posible una aplicación sobre la corteza con ayuda de pastas que contengan el nutriente.

- Asimismo es posible una aplicación de los derivados de ferroceno según la presente invención según el procedimiento Ultra-low-volume (procedimiento ULV). Además, aquellos derivados de ferroceno que contienen grupos iónicos se pueden aplicar sobre intercambiadores de iones y aplicar en esta forma como abonos.

- La cantidad de derivados de ferroceno según la presente invención empleada se puede variar dentro de un amplio margen. Depende esencialmente de la clase del terreno así como

de las necesidades en nutriente de la planta en cuestión. Por lo general, se encuentran las cantidades de aplicación de sustancia activa entre 0,1 y 100 kg/ha, preferentemente entre 1 y 50 kg/ha.

5. La buena eficacia de los derivados de ferroceno de la presente invención para la administración a las plantas se desprende de los ejemplos siguientes:

Ejemplo A

10. Tratamiento contra la falta de hierro/ensayo de recepción a través de las raíces

Planta de ensayo: *Chrysanthemum indicum*
(clase: Yellow Delaware)

15. Sustrato de cultivo: Mezcla de copos de espuma de poliestireno (Styromull) y alginato potásico en proporción en volumen de 10 : 1.

20. En un sustrato de cultivo de la composición arriba indicada se cultivan plantas de ensayo efectuándose el abono y el riego adicionando dos veces por semana una solución de alimentación mineral contra falta de hierro según Hoagland y Arnon (Circular 347, College of Agriculture, University of California, Berkeley 1950). Las plantas de ensayo totalmente cloróticas, así criadas, se trasplantan en estado de cinco hojas a otro sustrato de cultivo de la composición arriba indicada, al que, sin embargo, se le han mezclado las cantidades de abono de hierro en cada caso deseadas. Durante el ulterior crecimiento se efectúa el abono y el riego igual como durante la cría.

25. La evaluación se efectúa entonces cuando con un abono de hierro usual en el mercado, hidrosoluble, las plantas
- 30.

tratadas con cantidades óptimas hayan formado en promedio 5 nuevas hojas. En cada caso se determina el número promedio de nuevas hojas formadas en todas las plantas de cultivo. Además se bonifica la intensidad del verde en las hojas formadas de nuevo y se expresa por números índice. Aquí significan:

5.

Índice 1 = 0 % clorótica (verde oscuro)

Índice 3 = 25 % clorótica

Índice 5 = 50 % clorótica

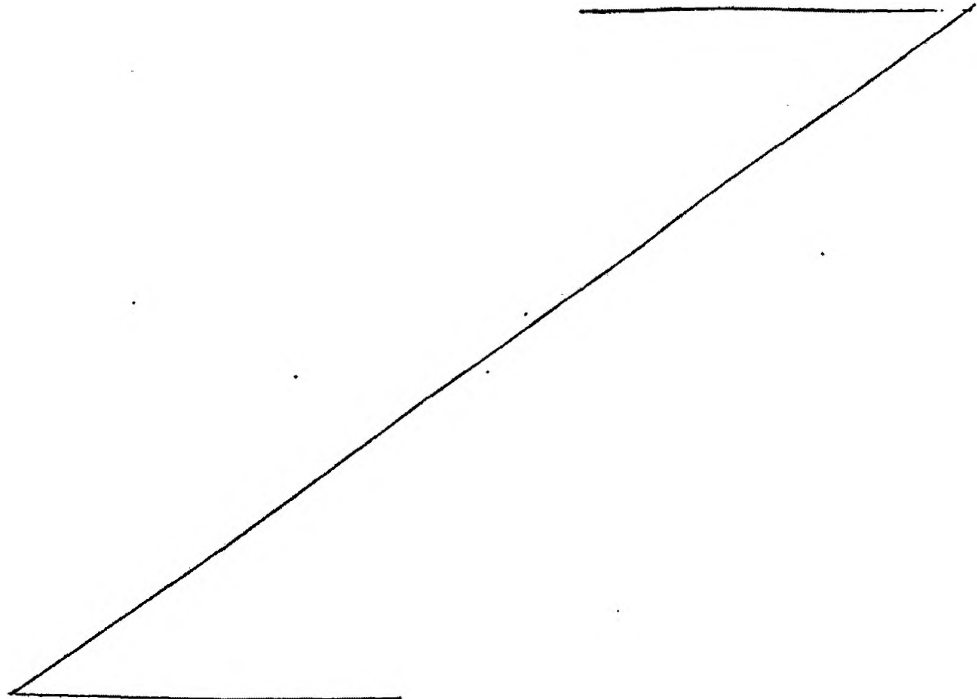
10.

Índice 7 = 75 % clorótica

Índice 9 = 100 % clorótica (correspondiente a las plantas de control sin tratar).

15.

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



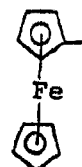
T A B L A A

Tratamiento contra la falta de hierro/ensayo de recepción por las raíces
 Planta de ensayo: *Chrysanthemum indicum*/clase: Yellow Delaware

Preparado nutriente	Solubilidad en agua del preparado	Concentra- ción del nutriente en el sus- trato (mg/l)	Concentra- ción de hierro en el sustra- to (mg/l)	Intensi- dad del verde en hojas jóvenes	Promedio del nú- mero de hojas nuevas formadas	Obser- vacio- nes
- (Control)	-	-	-	9	0	
FeSO ₄ · 7H ₂ O (conocido)	total	15	3	9	0	
"Sequestren 138 Fe" *) (conocido)	total	50	3	2	5	
Fer-COO [⊖] Na [⊕] (2)	total	120	3	1	6	
Fer-CH ₂ -N- (CH ₃) ₂ · HCl (22)	total	131	3	1	1	efecto d recalca adiciona
Fer-COO [⊖] K [⊕] (3)	total	60	3	1	5	
Fer-SO ₃ H · 2H ₂ O (28)	total	50	9,3	2	4	
Fer-COO [⊖] NH ₄ [⊕] (4)	total	50	11,3	1	7	

*) "Sequestren 138 Fe" = Ahono de hierro
 comercial a base de un complejo de quelato
 de hierro del ácido etilendiamin-N,N'-di-(O-
 hidroxifenil)-acético

**) Fer significa en ca
 da caso el resto



Ejemplo B

Tratamiento contra la falta de hierro/ensayo de recepción por las raíces

Planta de ensayo: *Chrysanthemum indicum*

5

(clase: Yellow Delaware)

Sustrato de cultivo: Mezcla de copos de espuma de poliestireno (Styromull) y alginato potásico en proporción en volumen de 10 : 1.

10

En un sustrato de cultivo de la composición arriba indicada se cultivan plantas de ensayo efectuándose el abono y el riego adicionando dos veces por semana una solución de alimentación mineral contra falta de hierro según Hoagland y Arnon (Circular 347, College of Agriculture, University of California, Berkeley 1950). Las plantas de ensayo totalmente cloróticas así criadas se trasplantan en estado de cinco hojas a otro sustrato de cultivo de la composición arriba indicada, al que, sin embargo, se le han mezclado las cantidades de abono de hierro en cada caso deseadas. Durante el ulterior crecimiento se efectúa el abono y el riego igual como durante la cría.

15

20

La evaluación se efectúa entonces cuando con un abono de hierro usual en el mercado, hidrosoluble, las plantas tratadas con cantidades óptimas hayan formado en promedio 5 nuevas hojas. En cada caso se determina el número promedio de nuevas hojas formadas en todas las plantas de cultivo. Además se bonifica la intensidad del verde en las hojas formadas de nuevo y se expresa por números índice. Aquí significan:

25

Indice 1 = 0 % clorótica (verde oscuro)

Indice 3 = 25 % clorótica

Indice 5 = 50 % clorótica

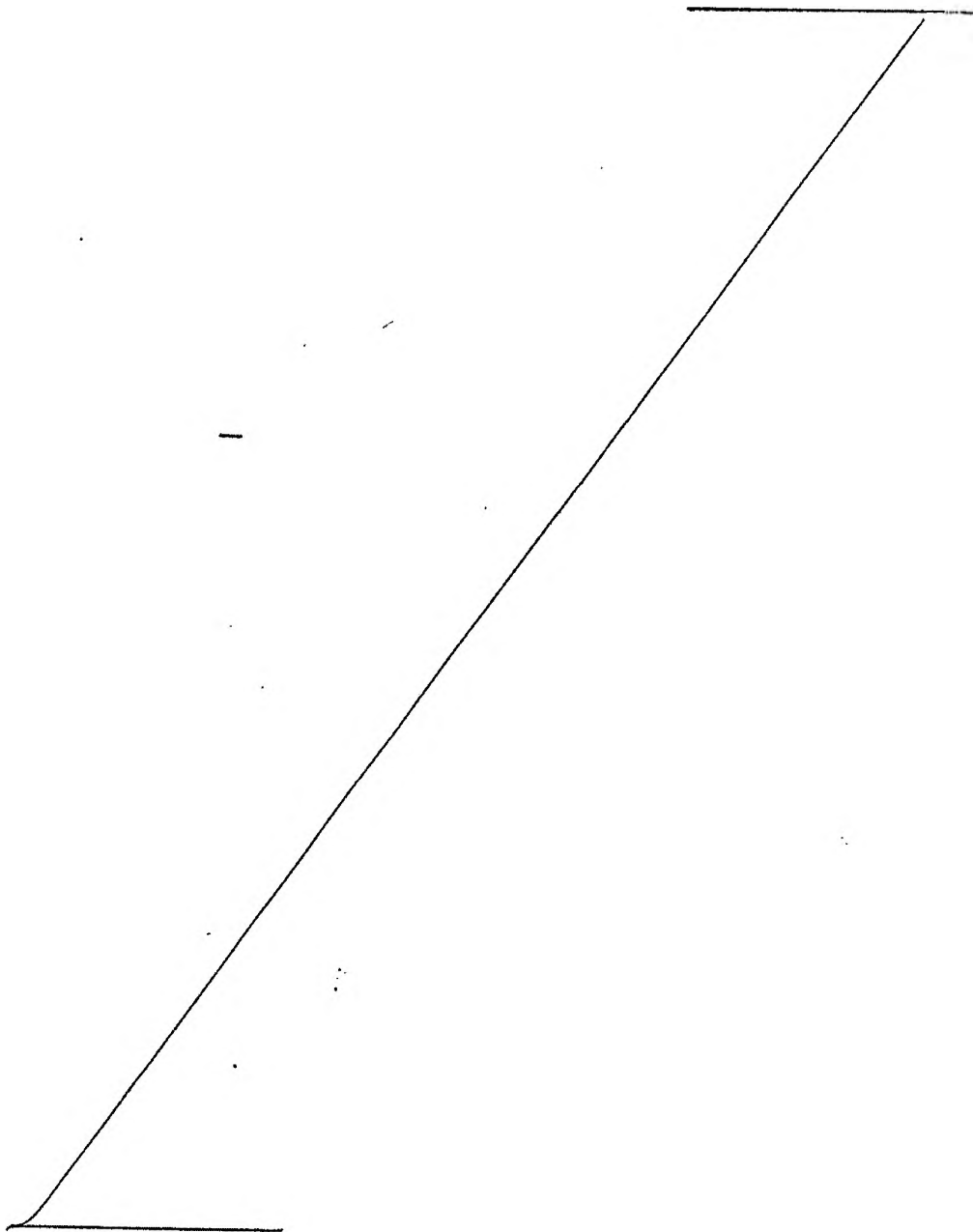
30

Indice 7 = 75 % clorótica

Indice 9 = 100 % clorótica (correspondiente a las plantas de control sin tratar).

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

5



T A B L A B

Tratamiento contra la falta de hierro/ ensayo de recepción por las raíces
 Planta de ensayo: *Chrysanthemum indicum*/clase: Yellow Delaware

Preparado nutriente	Solubilidad en agua del preparado	Concentración del nutriente en el sustrato (mg/l)	Concentración de hierro en el sustrato (mg/l)	Intensidad del verde en hojas jóvenes	Promedio del número de hojas nuevas formadas	Observaciones
(control)	-	-	-	9	0	
"Sequestren 138 Fe" *) (conocido)	total	50	3	2	5	
**) Fer-COOH (29)	reducida	62	15	1	6	
(Fer-COO [⊖]) ₃ Fe ³ ⊕ (1)	reducida	52	15	1	5	
Fer-CO-CH ₃ (8)	reducida	123	30	1	1	efecto de recalcado adicional
Fer-CH=N-CH ₂ -CH ₂ Fer-CH=N (16)	reducida	29,9	3	1	4	
Fer-CHO (30)	reducida	57,7	15	1	3	
Fer-CH=N-NH-CS-NH ₂ (13)	reducida	154	30	1	6	
Fer-CH=N N-N N (15)	reducida	151	30	1 a 2	5	

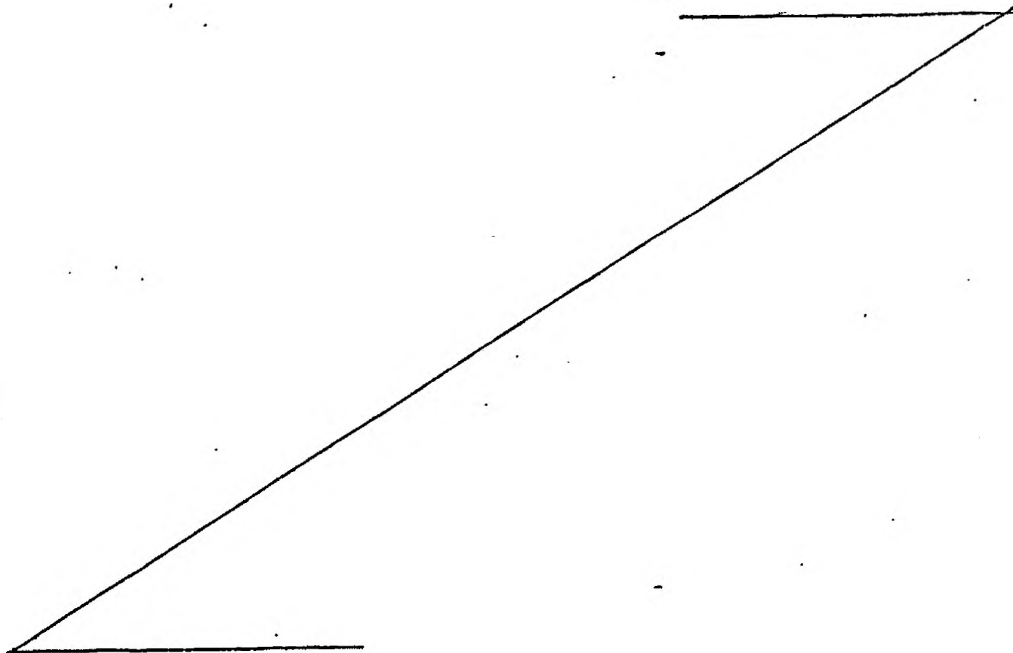
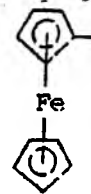
T A B L A B (cont.)

Tratamiento contra la falta de hierro/ ensayo de recepción por las raíces
Planta de ensayo: *Chrysanthemum indicum*/clase: Yellow Delaware

Preparado nutriente	Solubilidad en agua del preparado	Concentra ción del nutriente en el sus trato (mg/l)	Concentra ción de hierro en el sustra to (mg/l)	Intensi dad del verde en hojas jóvenes	Promedio del nú mero de hojas nuevas formadas	Obser vacio nes
Fer-CH=N-OH (11)	reducida	123	30	1	4	

*) "Sequestren 138 Fe" = Abono de hierro
comercial a base de un complejo de quelato
de hierro del ácido etilendiamin-N,N'-di-
(O-hidroxifenil)-acético

**) Fer significa en
cada caso el resto



Ejemplo C

Tratamiento contra la falta de hierro/ensayo de recepción por las raíces

Planta de ensayo: Vides (clase: Müller Thurgau)

- 5 Sustrato de cultivo: Mezcla de copos de espuma de poliestireno (Styromull) y alginato potásico en proporción en volumen 10 :1

10 En un sustrato de cultivo de la composición arriba indicada se cultivan plantas de ensayo efectuándose el abono y el riego adicionando dos veces por semana una solución de alimentación mineral contra falta de hierro según Hoagland y Arnon (Circular 347, College of Agriculture, University of California, Berkeley 1950). Las plantas de ensayo totalmente cloróticas así criadas se trasplantan en estado de cinco hojas a otro sustrato de cultivo de la composición arriba indicada, al que, sin embargo, se le han mezclado las cantidades de abono de hierro en cada caso deseadas. Durante el ulterior crecimiento se efectúa el abono y el riego igual como durante la cría.

20 La evaluación se efectúa entonces cuando con un abono de hierro usual en el mercado, hidrosoluble, las plantas tratadas con cantidades óptimas hayan formado en promedio 1 nueva hoja. En cada caso se determina el número promedio de nuevas hojas formadas en todas las plantas de cultivo. Además se bonifica la intensidad del verde en las hojas formadas de nuevo y se expresa por números índice. Aquí significan:

Indice 1 = 0 % clorótica (verde oscuro)

Indice 3 = 25 % clorótica

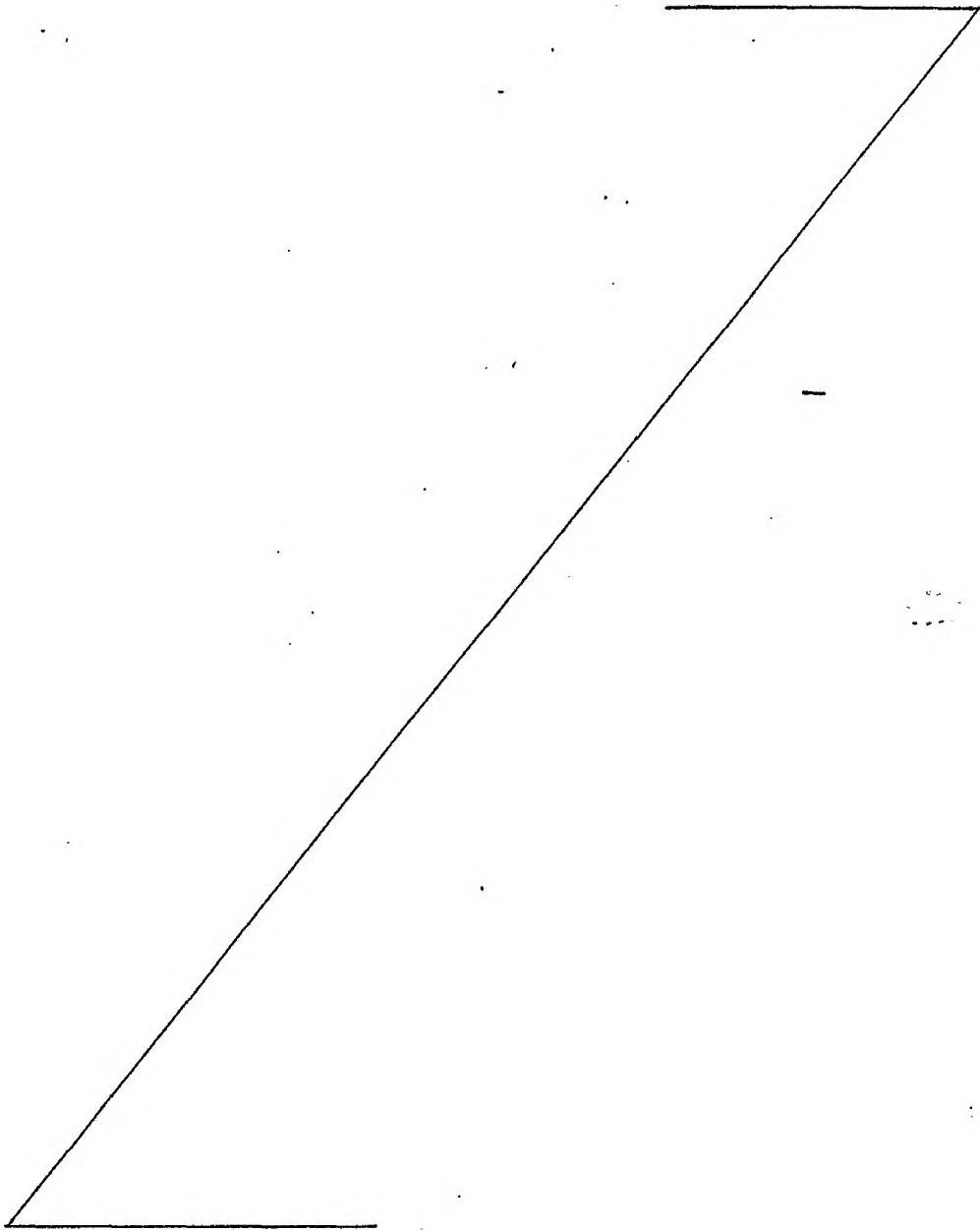
Indice 5 = 50 % clorótica

Indice 7 = 75 % clorótica

Indice 9 = 100 % clorótica (correspondiente a las plantas de control sin tratar)

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

5



T A B L A C

Tratamiento contra la falta de hierro/ ensayo de recepción por las raíces
 Planta de ensayo: Vides/clase: Müller Thurgau

Preparado nutriente	Solubilidad en agua del preparado	Concentración del nutriente en el sustrato (mg/l)	Concentración de hierro en el sustrato (mg/l)	Intensidad del verde en hojas jóvenes	Promedio del número de hojas nuevas formadas	Observaciones
(control)	-	-	-	9	0	
FeSO ₄ ·7H ₂ O (conocido)	total	15	3	9	0	
"Sequestren 38 Fe" *) (conocido)	total	50	3	3	1	
Fer-COO ⁻ Na ⁺ **) (2)	total	120	3	2	4	
Fer-COO ⁻ K ⁺ (3)	total	120	6	2	5	

*) "Sequestren 138 Fe" = Abono de hierro comercial a base de un complejo de quelato de hierro del ácido etilendiamin-N,N'-di-(O-hidroxifenil)-acético

**) Fer significa en cada caso el resto



Ejemplo D

Tratamiento contra la falta de hierro/ensayo de recepción por las raíces

Planta de ensayo: Vides (clase: Müller Thurgau)

- 5 Sustrato de cultivo: Mezcla de copos de espuma de poliestireno (Styromull) y alginato potásico en proporción en volumen 10 : 1

10 En un sustrato de cultivo de la composición arriba indicada se cultivan plantas de ensayo efectuándose el abono y el riego adicionando dos veces por semana una solución de alimentación mineral contra falta de hierro según Hoagland y Arnon (Circular 347, College of Agriculture, University of California, Berkeley 1950). Las plantas de ensayo totalmente cloróticas así

15 oriadas se trasplantan en estado de cinco hojas a otro sustrato de cultivo de la composición arriba indicada, al que, sin embargo, se le han mezclado las cantidades de abono de hierro en cada caso deseadas. Durante el ulterior crecimiento se efectúa el abono y el riego igual como durante la cría.

20 La evaluación se efectúa entonces cuando con un abono de hierro usual en el mercado, hidrosoluble, las plantas tratadas con cantidades óptimas hayan formado en promedio 1 nueva hoja. En cada caso se determina el número promedio de nuevas hojas formadas en todas las plantas de cultivo. Además se bonifica la intensidad del verde en las hojas formadas de nuevo y se

25 expresa por números índice. Aquí significan:

Indice 1 = 0 % clorótica (verde oscuro)

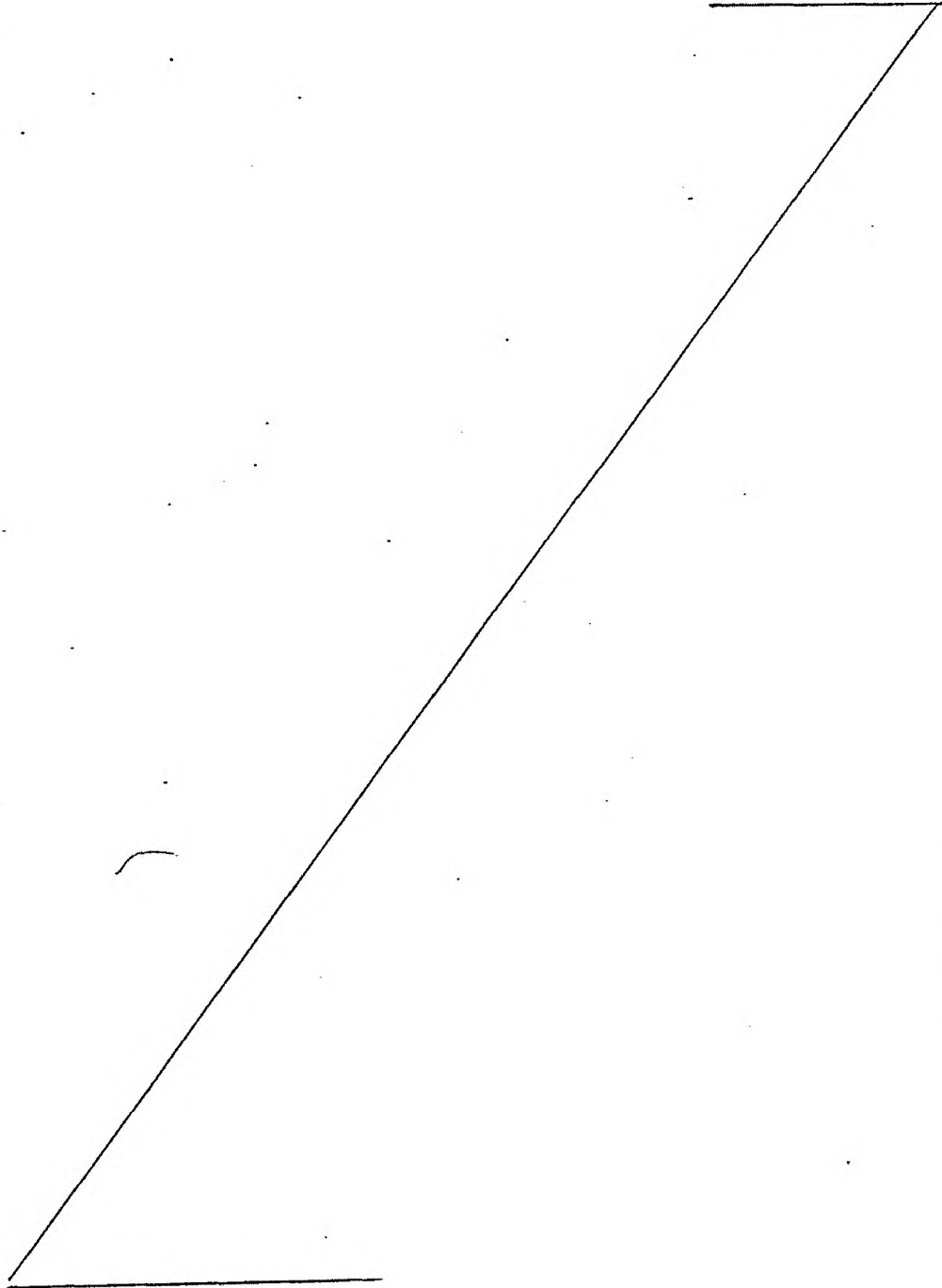
Indice 3 = 25 % clorótica

Indice 5 = 50 % clorótica

Indice 7 = 75 % clorótica

- 30 Indice 9 = 100 % clorótica (correspondiente a las plantas de control sin tratar)

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



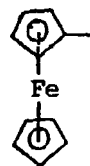
T A B L A D

Tratamiento contra la falta de hierro/ensayo de recepción por las raíces
 Planta de ensayo: Vides/clase: Müller Thurgau

Preparado nutriente	Solubilidad en agua del preparado	Concentración del nutriente en el sustrato (mg/l)	Concentración de hierro en el sustrato (mg/l)	Intensidad del verde en hojas jóvenes	Promedio del número de hojas nuevas formadas	Observaciones
(control)	-	-	-	9	0	
FeSO ₄ ·7H ₂ O (conocido)	total	15	3	9	0	
*) "Sequestren 138 Fe" (conocido)	total	50	3	3	1	
***) Fer-COOH (29)	reducida	123	30	2	5	
(Fer-COO ⁻) ₃ Fe ³⁺ (1)	reducida	104	30	2	4	
Fer-CO-CH ₃ (8)	reducida	123	30	2	7	
Fer-CH=N-CH ₂ -CH ₂ Fer-CH=N (16)	reducida	302	30	2	5	
Fer-CHO (30)	reducida	115	30	2	6	

*) "Sequestren 138 Fe" = Abono de hierro comercial a base de un complejo de quelato de hierro del ácido etilendiamin-N,N'-di-(O-hidroxifenil)-acético

**) Fer significa : en cada caso el resto



Ejemplo E

Tratamiento contra la falta de hierro/ensayo de recepción a través de las hojas

Planta de ensayo: *Chrysanthemum indicum*

5

(clase: Yellow Delaware)

Sustrato de cultivo: Mezcla de copos de espuma de poliestireno (Styromull) y alginato potásico en proporción en volumen 10 : 1.

10

Preparación de la sustancia activa: Para la obtención de un preparado de sustancia activa conveniente se disuelve en agua en cada caso la cantidad de sustancia activa deseada. En las sustancias activas con reducida solubilidad en agua se efectúa la obtención del preparado de sustancia activa disolviendo 1 g de sustancia activa en 10 cc de una mezcla de formulación (FG),

15 compuesta de 47 partes en volumen de dimetilformamida, 47 partes en volumen de acetona y 6 partes en volumen de alquilarilpoliclicoléter (emulsionante), y diluyendo el concentrado así obtenido a continuación con agua a la concentración deseada.

20

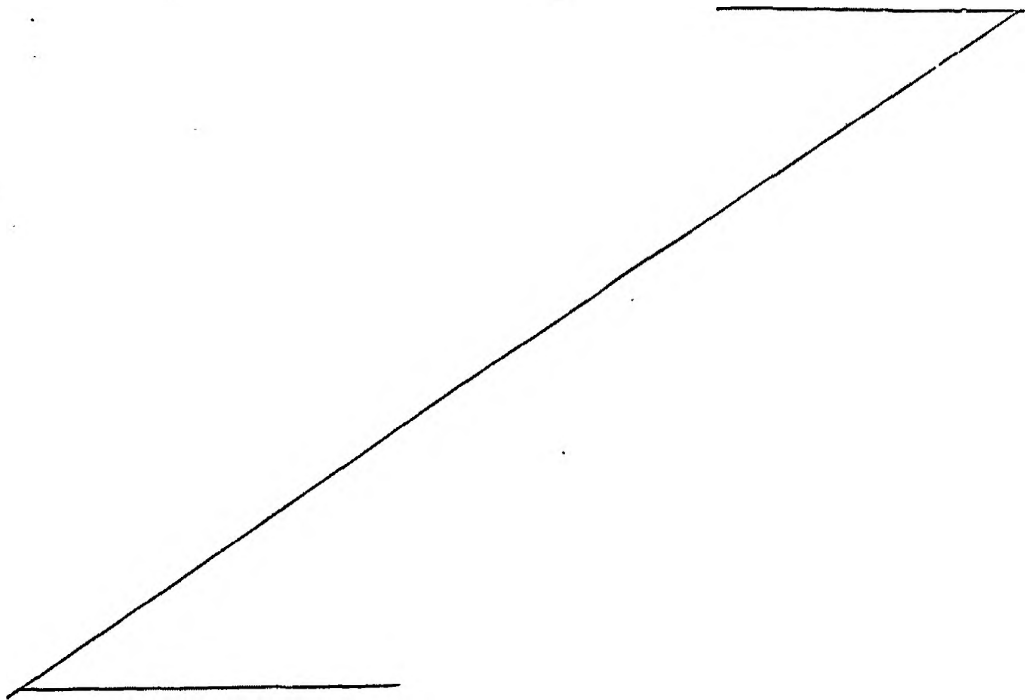
En un sustrato de cultivo de la composición arriba indicada se cultivan plantas de ensayo efectuándose el abono y el riego agregando dos veces por semana una solución de cultivo mineral contra falta de hierro según Hoagland y Arnon (Circular 347, College of Agriculture, University of California, Berkeley 1950). Las plantas de ensayo totalmente cloróticas

25 así cultivadas se rocían hasta estar húmedas goteando en estado de 5 hojas con el preparado de sustancia activa cuidándose mediante cobertura de que el preparado de sustancia activa no llegue al sustrato de cultivo. Después de 2 días se vuelve a pulverizar en igual forma con el preparado de sustancia activa.

5 La evaluación se efectúa entonces cuando las plantas tratadas en cantidad óptima con un abono de hierro usual en el mercado, hidrosoluble, se hayan formado dos nuevas hojas. Se determina en cada caso el número promedio de nuevas hojas formadas en todas las plantas de ensayo. Además se bonifica la intensidad del verde de las hojas formadas de nuevo y se expresa mediante índices. Aquí significan:

- Indice 1 = 0 % clorótica
- Indice 3 = 25 % clorótica
- 10 Indice 5 = 50 % clorótica
- Indice 7 = 75 % clorótica
- Indice 9 = 100 % clorótica (correspondiente a las plantas de control sin tratar).

15 La sustancia activa, las concentraciones de sustancia activa y los resultados del ensayo se desprenden de las tablas a continuación:



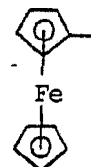
T A B L A E

Tratamiento contra la falta de hierro/ensayo de recepción por las raíces
 Planta de ensayo: Chrysanthemum indicum/clase: Yellow Delaware

Preparado nutriente	Solubilidad en agua del preparado	Concentración del nutriente en el sustrato (mg/l)	Concentración de hierro en el líquido (mg/l)	Intensidad del verde en hojas jóvenes	Promedio del número de hojas nuevas formadas	Observaciones
(control)	-	-	-	9	0	
*) "Fetrilon" (conocido)	total	0,2	100	3	2	
**) Fer-COO ⁻ Na ⁺ (2)	total	0,4	100	1	8	
Fer-CH ₂ -N-(CH ₃) ₂ ·HCl (22)	total	0,44	100	2	4	
Fer-COO ⁻ K ⁺ (3)	total	0,2	100	2	4	
Fer-COOH (29)	reducida	0,1	250	2	7	
Fer-CO-CH ₃ (8)	reducida	0,1	250	1	6	
Fer-CH=N-OH (11)	reducida	0,5	1250	1	7	

*) "Fetrilon" = Abono de hierro comercial a base de un complejo de quelato de hierro de la sal sódica del ácido etilendiamin-tetraacético.

**) Fer significa en cada caso el resto



Ejemplo F

Tratamiento contra la falta de hierro/ensayo de recepción por las hojas

Planta de ensayo: Vides (clase: Müller Thurgau)

- 5 Sustrato de cultivo: Mezcla de copos de material espumado de poliestireno (Styrolmull) y alginato potásico en proporción en volúmen 10 : 1.

Preparación de la sustancia activa: Para la obtención de un preparado de sustancia activa conveniente se disuelve en agua en cada caso la cantidad de sustancia activa deseada. En las sustancias activas con reducida solubilidad en agua se efectúa la obtención del preparado de sustancia activa disolviendo 1 g de sustancia activa en 10 cc de una mezcla de formulación (FG), compuesta de 47 partes en volúmen de dimetilformamida, 47 partes en volúmen de acetona y 6 partes en volúmen de alquilarilpoliglicoléter (emulsionante), y diluyendo el concentrado así obtenido a continuación con agua a la concentración deseada.

10

15

En un sustrato de cultivo de la composición arriba indicada se cultivan plantas de ensayo efectuándose el abono y el riego agregando dos veces por semana una solución de cultivo mineral contra falta de hierro según Hoagland y Arnon (Circular 347, College of Agriculture, University of California, Berkeley 1950). Las plantas de ensayo totalmente cloróticas así cultivadas se rocían hasta estar húmedas goteando en estado de 5 hojas con el preparado de sustancia activa cuidándose mediante cobertura de que el preparado de sustancia activa no llegue al sustrato de cultivo. Después de 2 días se vuelve a pulverizar en igual forma con el preparado de sustancia activa.

20

25

La evaluación se efectúa entonces cuando las plantas tratadas en cantidad óptima con un abono de hierro usual en el

30

mercado, hidrosoluble, se hayan formado dos nuevas hojas. Se determina en cada caso el número promedio de nuevas hojas formadas en todas las plantas de ensayo. Además se bonifica la intensidad del verde de las hojas formadas de nuevo y se expresa mediante índices. Aquí significan:

5

Indice 1 = 0 % clorótica

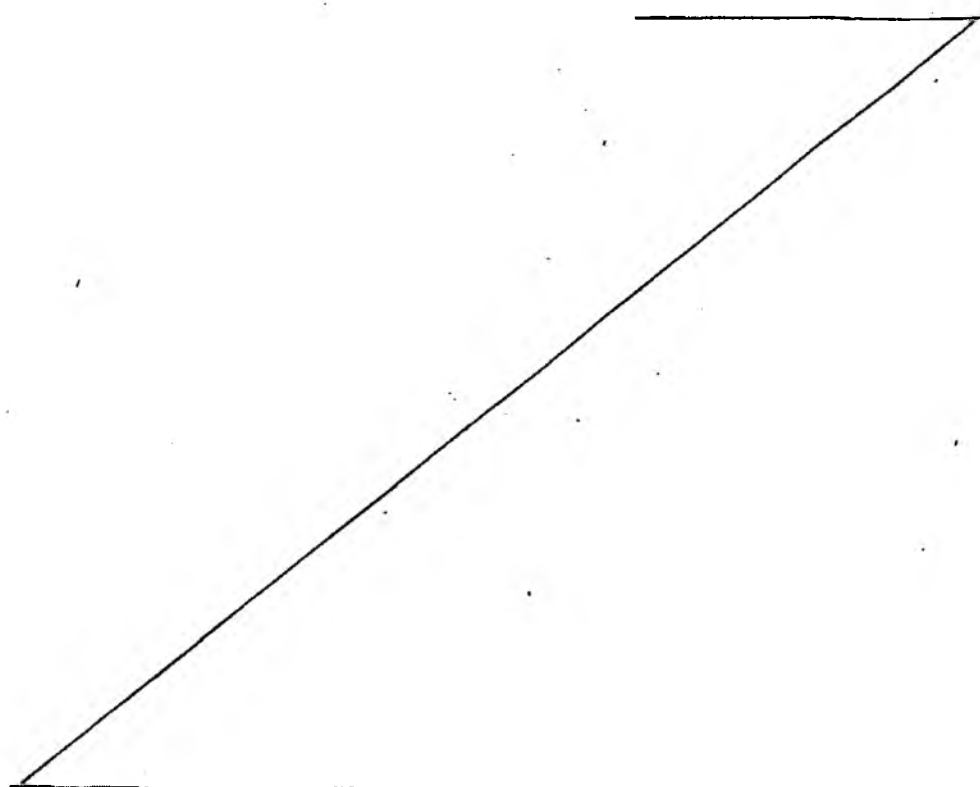
Indice 3 = 25 % clorótica

Indice 5 = 50 % clorótica

Indice 7 = 75 % clorótica

10 Indice 9 = 100 % clorótica (correspondiente a las plantas de control sin tratar).

La sustancia activa, las concentraciones de sustancia activa y los resultados del ensayo se desprenden de las tablas a continuación:



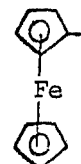
T A B L A F

Tratamiento contra la falta de hierro/ensayo de recepción por las raíces
 Planta de ensayo: Vides/clase: Müller Thurgau

Preparado nutriente	Solubilidad en agua del preparado	Concentración del nutriente en el sustrato (mg/l)	Concentración de hierro en el líquido (mg/l)	Intensidad del verde en hojas jóvenes	Promedio del número de hojas nuevas formadas	Observaciones
(control)	-	-	-	9	0	
"Petrilon" *) (conocido)	total	0,2	100	3	1	
Fer-COO [⊖] Na [⊕] (**) (2)	total	0,4	100	2	5	
Fer-COO [⊖] K [⊕] (**) (3)	total	0,2	100	2	3	
Fer-COOH (29)	reducida	0,1	250	2	4	
Fer-CO-CH ₃ (8)	reducida	0,5	1250	1	6	
Fer-CH=N-OH (11)	reducida	0,7	1250	2	5	

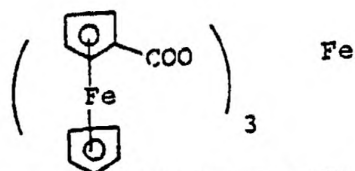
*) "Petrilon" = Abono de hierro comercial a base de un complejo de quelato de hierro de la sal sódica del ácido etilendiaminotetraacético.

**) Fer significa en cada caso el resto



Ejemplos de obtención

Ejemplo 1



5 A una solución de 1,7 g (0,043 moles) de hidróxido
sódico en 100 cc de agua se agregan bajo agitación a temperatu-
ra ambiente 9,9 g (0,043 moles) de ácido ferrocencarboxílico
y después se agrega una solución de 3,9 g (0,0143 moles) de
hexahidrato de cloruro de hierro-III en 30 cc de agua. Se ob-
tiene un precipitado gris, que, después de agitar durante 2
10 horas, se separa por succión, se lava y se seca. De esta manera
se obtienen 9,8 g (casi un 100 % de la teoría) de ferrocencarbo-
xilato de hierro con un punto de fusión superior a 300°C.

Análisis elemental:

15 $C_{33}H_{27}O_6Fe_4$ (742,97) calculado: 53,35 % C; 3,66 % H
hallado: 52,7 % C; 3,9 % H

Según las indicaciones en el ejemplo 1 se obtienen los
compuestos mencionados en la tabla 1 a continuación:

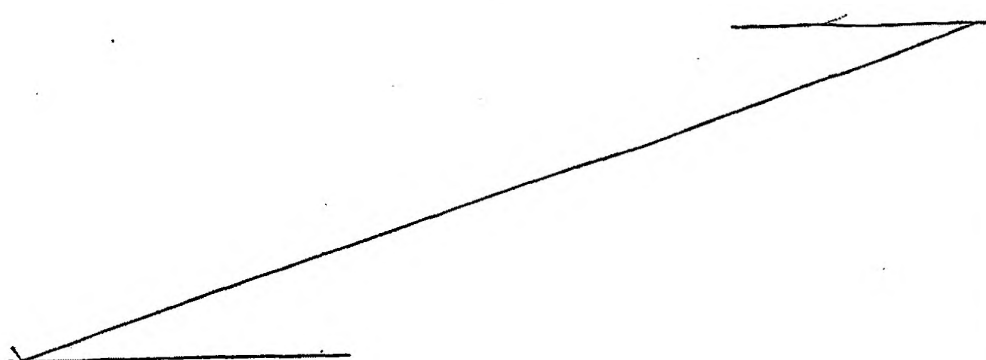
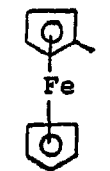


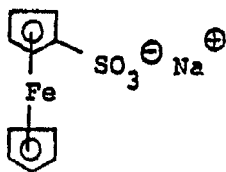
Tabla 1

Fer significa en cada caso el resto



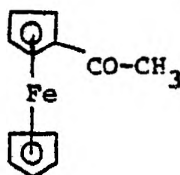
Ejemplo N°	Fórmula estructural	Punto de fusión [°C]	
5	2	Fer-COO ⁻ Na ⁺	superior a 300
	3	Fer-COO ⁻ K ⁺	superior a 300
	4	Fer-COO ⁻ NH ₄ ⁺	superior a 195 (descomposición)
	5	(Fer-COO ⁻) ₂ Mg ²⁺	superior a 300
	6	(Fer-COO ⁻) ₂ Zn ²⁺	superior a 300

10 Ejemplo 7



Según las indicaciones en el ejemplo 1 se obtiene, partiendo del ácido ferrocensulfónico e hidróxido sódico, la sal sódica del ácido ferrocensulfónico.

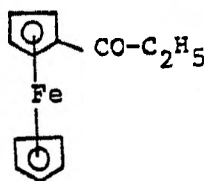
Ejemplo 8



Una mezcla de 93,0 g (0,5 moles) de ferrocen, 250 cc de anhídrido acético y 20 cc de ácido fosfórico al 85 % se ca-
5 lienta durante 10 minutos a 100°C, después se enfría y se vierte sobre hielo. Después de dejar reposar durante la noche se separa por succión el residuo sólido y se lava con agua. Para la ul-
terior purificación se disuelve el residuo bajo calentamiento en ciclohexano agregándose carbón animal/tonsil. A continuación
10 se separa por succión y el filtrado se evapora bajo presión reducida hasta sequedad. De esta manera se obtienen 64 g (55,4 % de la teoría) de acetilferroceno del punto de fusión 84-85°C.

Según las indicaciones en el ejemplo 8 se obtienen los compuestos mencionados en los ejemplos 9 y 10 a continuación.

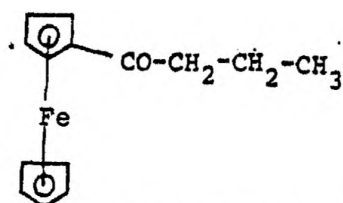
15 Ejemplo 9



Rendimiento: 45 % de la teoría

Punto de ebullición: 132-136°C/4 mm Hg

Ejemplo 10

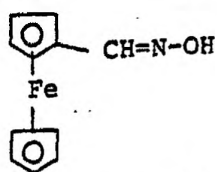


Rendimiento: 49 % de la teoría

Punto de fusión: 35-38°C

5 Punto de ebullición: 140°C/3 mm Hg

Ejemplo 11

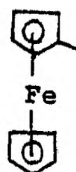



10 A una suspensión de 20,9 g (0,3 moles) de hidroclicru-
ro de hidroxilamina en 200 cc de etanol se gotea bajo enfriamien-
to una solución de 12 g (0,3 moles) de hidróxido sódico en 20
cc de agua y después se agrega una solución de 42,8 g (0,2 mo-
les) de aldehído ferrocénico en 200 cc de etanol. Después de her-
vir durante 5 horas bajo reflujo se enfría la mezcla de reacción.
15 Los componentes insolubles se separan por succión, el filtrado
se concentra hasta sequedad, el residuo que queda se suspende
en agua, se separa por succión y se seca. De esta manera se ob-
tienen 42 g (91,7 % de la teoría) de aldoxima de ferroceno del
p.f. 228°C.

20 Según las indicaciones en el ejemplo 11 se obtienen
los compuestos mencionados en la tabla 2 a continuación:

Tabla 2

Fer significa en cada caso el resto



Ejemplo N°	Fórmula estructural	Punto de fusión [°C]
12	$\text{Fer-CH=N-NH-CO-NH}_2$	225 (descomp.)
13	$\text{Fer-CH=N-NH-CS-NH}_2$	184
14	$\text{Fer-C(=N)-NH-CS-NH}_2$ CH_3	148-154 (descomp.)
15	Fer-CH=N-N 	>170 (descomp.)
16	$\text{Fer-CH=N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N=CH-Fer}$	154 (descomp.)

10

Los compuestos mencionados en la tabla 3 a continuación se obtienen a partir de ferrocenoximas por reacciones usuales.

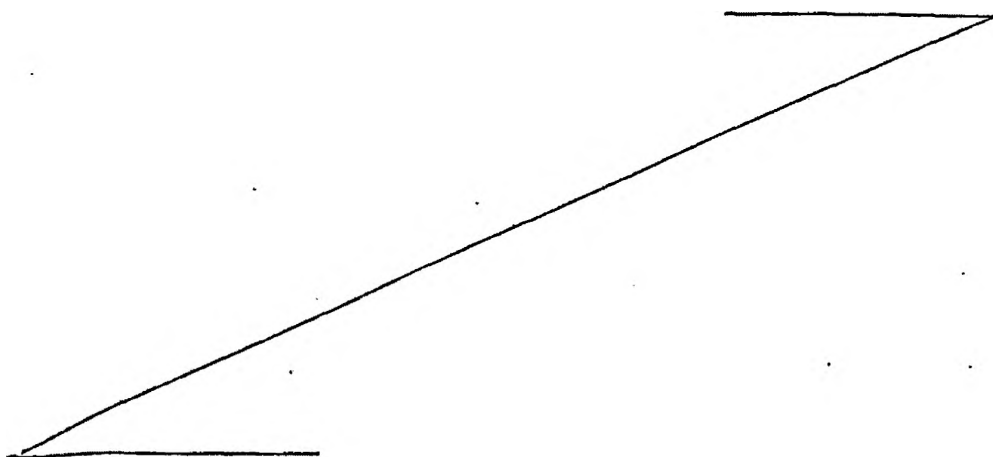


Tabla 3

Fer significa en cada caso el resto

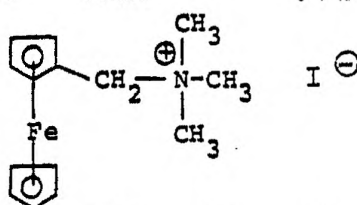


5

Ejemplo N°	Fórmula estructural	Punto de fusión [°C]
17	Fer-CH=N-O [⊖] Na [⊕]	> 180 (descomp.)
18	Fer-CH=N-OCH ₃	45-48 (descomp.)
19	Fer-CH=N-OC ₂ H ₅	173
20	Fer-CH=N-O-CO-NH-CH ₃	105

Ejemplo 21

10



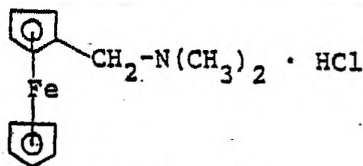
15

Bajo enfriamiento se mezcla una solución de 173 g de ácido fosfórico en 1600 cc de ácido acético glacial con 173 g (1,69 moles) de bisdimetilaminometano, se agregan entonces 185,6 g (1,0 moles) de ferroceno y se calienta durante 5 horas bajo atmósfera de nitrógeno al baño maría. La mezcla de reacción se enfría entonces a temperatura ambiente, se diluye con 2200 cc de agua y el ferroceno sin reaccionar se retira por extracción con éter. La mezcla de reacción restante se pone alcalina median-

te adición de 480 g de hidróxido sódico, se diluye con otros 800 cc de agua y después se extrae tres veces con éter. La fase orgánica se separa, se lava con agua y después de secar sobre sulfato sódico se concentra por evaporación. Quedan entonces 204 g (89 % de la teoría) de N,N-dimetilaminometilferroceno, que se recogen en 215 cc de metanol. La solución formada se mezcla con 215 cc (500 g) de ioduro metílico, se calienta durante 5 minutos en el baño maría hirviendo y después de enfriar a temperatura ambiente se vierte en 3200 cc de éter. El producto que se obtiene primeramente en forma oleaginosa cristaliza al frotar. De esta manera se obtienen 323 g (83,9 % de la teoría) de metioduro de N,N-dimetilaminometilferroceno del punto de fusión 213°C (descomposición).

Ejemplo 22

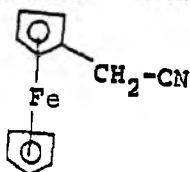
15



Mediante reacción de N,N-dimetilaminometilferroceno con ácido clorhídrico se obtiene el hidrocloreuro del N,N-dimetilamino-metilferroceno.

Ejemplo 23

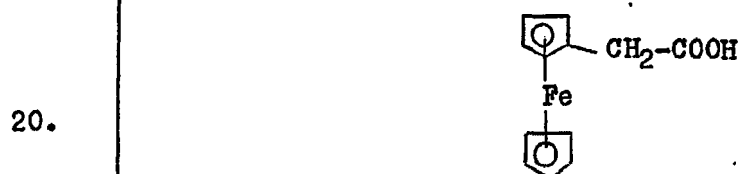
20



Punto de fusión: 82-83°C.

5. A una solución de 57 g (0,88 moles) de cianuro potásico en 570 cc de agua se agregan 58 g (0,15 moles) de metoioduro de N,N-dimetilaminometilferroceno y se calienta hasta hervir con lo que se disuelve el sólido. En el transcurso de pocos minutos comienza el desarrollo de trimetilamina mientras que, al mismo tiempo, se separa un aceite volátil en forma de vapor. Después de agitar durante 2 horas bajo reflujo se enfría a temperatura ambiente, con lo que solidifica el producto oleaginoso. El material sólido se separa y la solución restante se extrae con éter. Las fases orgánicas reunidas se lavan con agua y después de secar sobre sulfato sódico se concentra por evaporación bajo presión reducida. El residuo que queda se recrystaliza en 200 cc de hexano. De esta manera se obtienen 26 g (76,9 % de la teoría) de cianometilferroceno del punto de fusión 82-83°C.
- 10.
- 15.

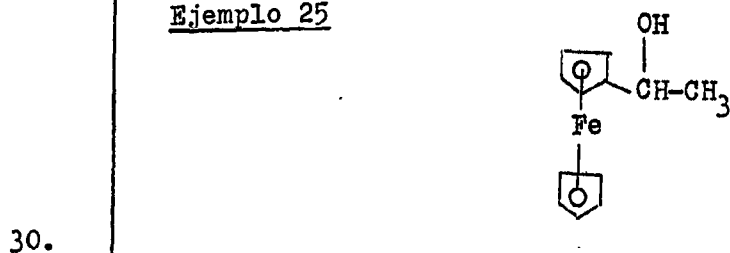
Ejemplo 24



Punto de fusión 150-152°C.

25. Por saponificación de cianometilferroceno se obtiene carboximetilferroceno.

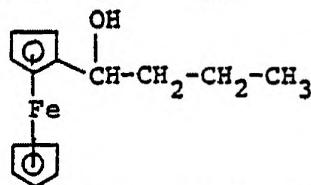
Ejemplo 25



5 A una solución de 30,4 g (0,8 moles) de borohidru-
ro sódico en 200 cc de agua se gotea a temperatura ambiente una so-
lución de 46,2 g (0,2 moles) de acetilferroceno en 200 cc de
etanol. Se agita durante la noche a temperatura ambiente, la
mezcla de reacción se vierte en agua y el sólido obtenido se
separa por succión. El producto se lava y se seca. De esta mane-
ra se obtienen 40 g de 1-hidroxi-etilferroceno del punto de fu-
sión 69°C.

Ejemplo 26

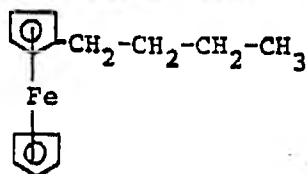
10



Según las indicaciones en el ejemplo 25 se obtiene por
reacción de n-butirolferroceno y borohidruro sódico el 1-hidro-
xi-n-butil-ferroceno. Punto de fusión: 30-35°C.

Ejemplo 27

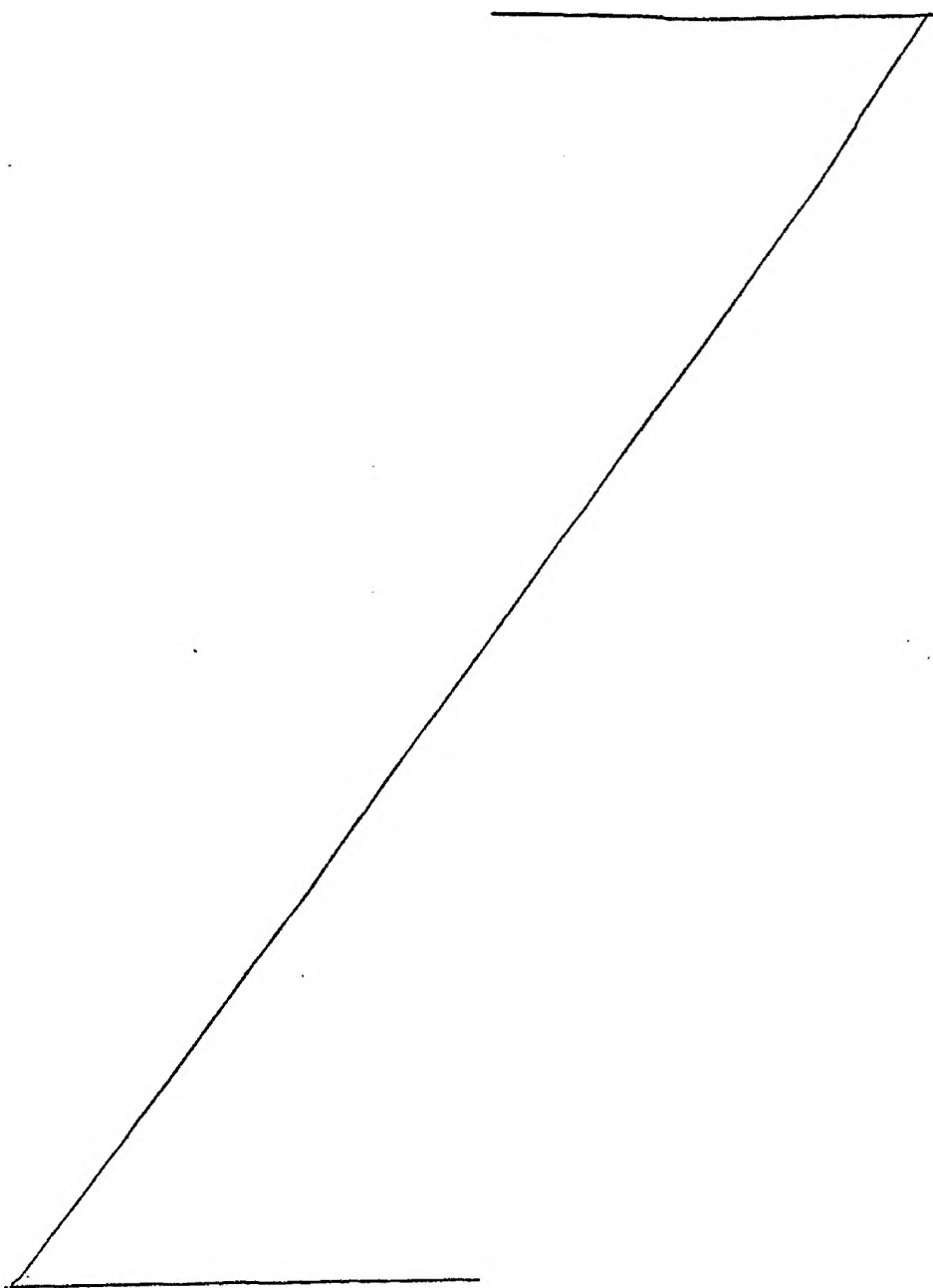
15



Mediante reducción de n-butirolferroceno se obtiene
el n-butilferroceno. Punto de ebullición: 130°C/2-3 mm Hg.

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

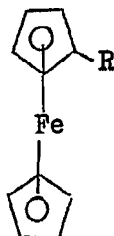
5.



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de derivados de ferroceno de fórmula I:

5.



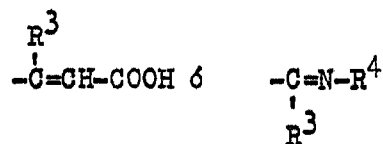
10.

donde R significa el grupo COOR^1 , donde R^1 significa hidrógeno, alquilo, un equivalente de un catión de metal alcalino, alcalinotérreo o metal pesado, así como un catión amonium, donde uno o varios átomos de hidrógeno pueden estar sustituidos por alquilo y R significa además el grupo COR^2 , donde R^2 significa

15.

alquilo, en caso dado sustituido, alqueniilo, en caso dado sustituido, cicloalquilo, en caso dado sustituido, cicloalqueniilo en caso dado sustituido o fenilo en caso dado sustituido y R significa además los grupos

20.



25.

donde R^3 significa hidrógeno o alquilo y R^4 significa un resto ureído o tioureído o un resto de fórmula $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}=\text{CH}-$, además un resto heterocíclico de 5 o de 6 miembros, así como $-\text{OR}^5$ ó $-\text{NH}-\text{R}^6$, donde R^5 significa hidrógeno, alquilo, un equivalente de un catión de metal alcalino o alcalinotérreo así como un catión amonium, en el que uno o varios átomos de hidrógeno pueden estar sustituidos por alquilo, y R^6 significa arilo o un resto heterocíclico de 5 ó 6 miembros, y R, además, significa el grupo sulfonamida o el resto $-\text{SO}_3\text{R}^7$, donde R^7

30.

significa hidrógeno, alquilo, un equivalente de un catión de metal alcalino o alcalinotérreo, así como un catión amonium, donde uno o varios átomos de hidrógeno pueden estar sustituidos por alquilo, y R significa finalmente los restos alquilo, aralquilo y arilo, que pueden estar sustituidos por hidroxilo, ciano, COOR¹ ó

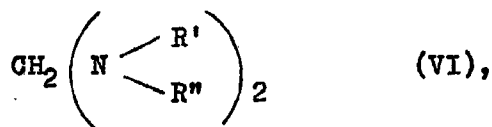
5.



10.

donde R¹ tiene el significado arriba indicado, R', R'' y R''' independientes entre sí significan hidrógeno o alquilo y A⁻ significa haluro o metosulfato, caracterizado porque ferroceno se hace reaccionar con un formaldehído-aminal de fórmula

15.



20.

donde R' y R'' tienen el significado arriba indicado, en presencia de un disolvente, tal como, por ejemplo, ácido acético, así como en presencia de un catalizador, tal como, por ejemplo ácido fosfórico, y los compuestos así obtenidos se hacen reaccionar con hidrógeno halogenado, haluro de alquilo o sulfato dimetílico.

2.- Procedimiento para la obtención de derivados de ferroceno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 46 hojas escritas a máqui
na por una sola cara.

Madrid, 17 AGO. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ ACEDO Y ROMBO
p. p. Firmados J. Suarez Diaz

