

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	468159	10	A3
		21				
		23	FECHA DE PRESENTACION	22 MAR. 1978		

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

468159

PATENTE DE INTRODUCCION

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL
			A01N
54	TITULO DE LA INVENCIÓN		
	PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UN AGENTE REGULADOR DEL CRECIMIENTO DE PLANTAS.		
58	PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION		
	Patente belga No. 795.534 de 16 de Agosto de 1.973.		
71	SOLICITANTE (S)		
	BASF AKTIENGESELLSCHAFT		
	DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
	6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.		
72	INVENTOR (ES)		
73	TITULAR (ES)		
74	REPRESENTANTE		
	D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.		

La presente invención se refiere a agentes reguladores del crecimiento de plantas que contienen como sustancias activas sales de compuestos cíclicos nitrogenados, y al empleo de estas sales para regular el crecimiento de plantas.

5

Es sabido que se pueden utilizar compuestos nitrogenados, tales como el cloruro de clorocolina (CCC) (J. Biol. Chem. 235 (1960), página 475) o el cloruro de 1-(β -cloroetil)-1,1-dimetilhidracina (CMH) (Naturwissenschaften 55 (1968), página 217) para regular el crecimiento de plantas. Estos compuestos intervienen en el desarrollo fisiológico del crecimiento de la planta por lo que se pueden emplear como reguladores de este crecimiento.

10

Uno de los efectos típicos de los reguladores del crecimiento es la reducción de la altura de las plantas. También pueden influir en la germinación y floración, es decir el ritmo anual de las plantas. Con la ayuda de los reguladores del crecimiento es asimismo posible favorecer o inhibir la formación de brotes laterales.

15

20

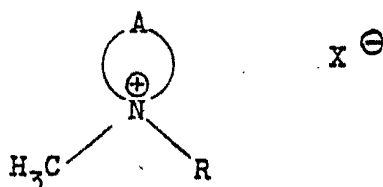
Es por ejemplo de interés económico evitar el "almacenamiento" de los cereales antes de la cosecha con la ayuda de los reguladores del crecimiento, o la reducción del desarrollo de hierbas en los bordes de carreteras y en céspedes para evitar segaderas tan frecuentes.

25

Sin embargo, los reguladores de crecimiento conocidos no dan resultados satisfactorios cuando se usan, por ejemplo, para limitar la altura de cereales con el fin de evitar un almacenamiento.

5 Se ha encontrado que son apropiadas como reguladores del crecimiento de numerosas plantas, particularmente para limitar su altura, las sales de la fórmula general:

10



15

en la cual R significa un radical metilo o étilo, X es el anión de un ácido mineral u orgánico no fitotóxico, preferiblemente un cloruro o bromuro, y A representa una cadena de 4 ó 5 grupos metilénicos, en caso dado sustituidos por cloro, bromo o radicales metilo, clorometilo, bromometilo, hidroximetilo o metileno, o que lleva uno o dos enlaces dobles, o A puede ser una cadena $-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}$ con $n = 3$ ó 4 . Su eficiencia es superior a la de los reguladores de crecimiento conocidos.

20

Estas sales también se pueden emplear conjuntamente con otros agentes fitosanitarios, por ejemplo con herbicidas, insecticidas y sobre todo con fungicidas. En la práctica resulta particularmente favorable utilizar las sales conjuntamente con abonos, espe-

25

cialmente en combinación con urea.

La acción de estas sales se manifiesta sobre todo frente a cereales, por ejemplo, trigo, centeno, cebada, arroz y avena, pero también
5 frente a dicotiledóneas (p.ej. papas, tomates, vid, algodón) y diferentes plantas de adorno, tales como poinsetias e hibisco. Las plantas tratadas presentan, por lo tanto, una altura más reducida y en general más comprimida; además puede observarse una
10 coloración más oscura de las hojas.

La eficiencia de las sales se debe al catión de manera que la selección del anión tiene poca importancia. Sin embargo, no se deben utilizar las aniones de ácidos fitotóxicos cuando se quiere
15 únicamente influir sobre el crecimiento de las plantas y no destruirlas. Algunos ácidos apropiados son por ejemplo: ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido sulfúrico, ácido carbónico, ácido fosfórico, ácido acético, ácido propiónico, ácido benzoico, éster monometílico o monoetilico del ácido sulfúrico, ácido 2-etilhexánico, ácido acrílico, ácido maleico, ácido succínico, ácido
20 adipico, ácido fórmico, ácido cloroacético, ácido p-toluenosulfónico y ácido bencenosulfónico.

Las sales se pueden administrar a las plantas sea por vía del suelo, es decir por las raíces, sea por pulverización de las hojas.
25 Además puede realizarse un tratamiento preliminar de las semillas.

Debido a la compatibilidad relativamente elevada con las plantas, las cantidades de aplicación pueden variar en un amplio margen; ascendiendo por ejemplo a hasta 15 kg de sustancia activa por hectárea. Generalmente, son suficientes las aplicaciones de 0,5 a
5 8 kg/ha.

Algunas de las sales eficaces son:

- cloruro de 4-cloro-1,1-dimetil-piperidina (p.f. 230°C con descomposición),
- 10 cloruro de 3-cloro-1,1-dimetil-piperidina (p.f. 245°C, con descomposición),
- cloruro de 1,1-dimetil-piperidina (p.f. superior a 350°C),
- bromuro de 1,1-dimetil-piperidina (p.f. 346°C, recristalizado a partir de etanol),
- 15 yoduro de 1,1-dimetil-piperidina (p.f. 350°C, con descomposición),
- cloruro de 3,4-dehidro-1,1-dimetil-piperidina (p.f. 330°C, con descomposición),
- bromuro de 3,4-dehidro-1,1-dimetil-piperidina (p.f. superior a 300°C),
- 20 yoduro de 3,4-dehidro-1,1-dimetil-piperidina (p.f. 274 - 275°C, con descomposición),
- cloruro de 1,1,2-trimetilpiperidina,
- cloruro de 1,1,2,6-tetrametilpiperidina,
- cloruro de 1,1,3-trimetil-piperidina,
- 25 yoduro de cis-2,6-dimetil-1,1-dimetil-piperidina (p.f. 275°C),

- cloruro de 2-hidroximetil-1,1-dimetilpiperidina (p.f. 288°C, con descomposición),
cloruro de 1-metil-1-etil-piperidina,
yoduro de 1-metil-1-etil-piperidina (p.f. 325°C),
5 metosulfato de 1,1-dimetilpiperidina (p.f. 112°C),
bromuro de 1,2-dihidro-1,1-dimetil-piperidina (p.f. 167 - 170°C, con descomposición),
cloruro de 1,1-dimetil-pirrolidina,
bromuro de 1,1-dimetil-pirrolidina (p.f. 342°C, recristalizado
10 a partir de etanol),
cloruro de 2-metil-1,1-dimetil-pirrolidina (p.f. 217°C),
cloruro de 2-bromometil-1,1-dimetil-pirrolidina (p.f. 224 - 225°C, con descomposición),
yoduro de 3,4-dehidro-1,1-dimetil-pirrolidina (p.f. 286°C, con
15 descomposición),
cloruro de 1-metil-1-etil-pirrolidina (p.f. 284°C, con descomposición),
yoduro de 1-metil-1-etil-pirrolidina (p.f. 335°C, con descomposición).

20

Se trata generalmente de compuestos sólidos hidrosfópicos con un punto de fusión elevado, poco característico que aumenta normalmente cuando disminuye el contenido en agua.

25

Las sales son generalmente conocidas. La preparación de algunas

de ellas está descrita en la literatura abajo citada:

R.R.Renshaw et al., J.Amer.Chem.Soc. 60, 745 (1938); ibid.
61 638 (1939);

R.Willstätter, Chem.Ber.33, 365 (1900);

E.Wedekind y R.Oechslen, Chem. Ber.35, 1076 (1902);

F. Weygand y H.Daniel, Chem.Ber. 94, 1688 (1961);

R.Lukes y Z.Vesely. Coll. Czech. Chem.Comm. 22.638 (1957);

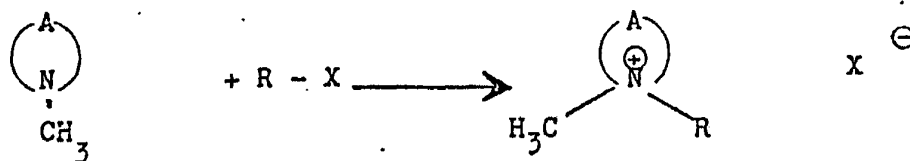
J.von Braun y W.Teuffert, Chem.Ber. 61, 1092 (1928);

G. Mannich, Archiv Pharm.272, 323 (1934);

G.L.Ciamician y M.Dennstedt, Chem.Ber.16, 1542 (1883);

M.Saunders y E.H.Gold, J.Amer. Chem.Soc.88, 3376 (1966).

Las sales se pueden obtener en forma muy simple, haciendo re-
accionar una amina cíclica terciaria con un haluro de alquilo o
dialquilsulfato en un disolvente inerte, según el siguiente es-
quema:



Los siguientes ejemplos ilustrarán diversos procedimientos para la
preparación de ciertas sales. Las partes indicadas en los ejemplos
se refieren, salvo indicación contraria, al peso.

Ejemplo 1

Se disuelven 17 partes de 4-cloro-1-metil-piperidina en 150 partes de éter absoluto y se agregan gota a gota 40 partes de una solución 5 normal de bromuro de metilo en acetonitrilo. Al cabo de 4 horas se aspira la precipitación formada, obteniéndose 22 partes de bromuro de 4-cloro-1,1-dimetil-piperidina de un punto de fusión de 295°C (con descomposición).

Ejemplo 2

10 Se disuelven 19,3 partes de bromuro de 1,1-dimetil-1,2,3,6-tetrahidro-piridazina en 50 partes de metanol y se hidrogenan en un reactor rotatorio a temperatura ambiente bajo una presión efectiva de hidrógeno de 20 atmósferas y en presencia de 1,5 partes de paladio sobre carbón. A continuación, se separa el catalizador por filtración y se evapora hasta sequía, obteniéndose 15 partes de bromuro de 1,1-dimetil-hexahidropiridazina de un punto de fusión de 250°C (con descomposición).

Ejemplo 3

20 Se disuelven 19,4 partes de bromuro de 1,1-dimetil-piperidina en 60 partes de agua y se agita 30 minutos a temperatura ambiente con 40 partes de cloruro de plata. A continuación, se filtra y se concentra el filtrado al vacío. El residuo se lava con acetona y éter y se seca. Se obtienen 13,5 partes de cloruro de 1,1-dimetil-piperidina de un punto de fusión superior a 350°C.

Los agentes de la invención se pueden usar en forma de soluciones, emulsiones, suspensiones, granulados y agentes de espolvoreo. Las formas de aplicación vienen determinadas por las finalidades de empleo, siendo en todo caso necesario que esté asegurada una fina
5 distribución de la sustancia activa.

Para la obtención de soluciones directamente pulverizables se pueden disolver las sales en agua. Como líquidos de pulverización se pueden usar también los hidrocarburos con un punto de ebullición
10 por encima de 150°C, por ejemplo tetrahidronaftaleno o alquilnaftalenos o líquidos orgánicos con un punto de ebullición por encima de 150°C que llevan uno o varios grupos funcionales, por ejemplo el grupo ceto, éter, éster o amida, pudiendo estos grupos ser sustituyentes de una cadena de hidrocarburo o formar parte
15 de un anillo heterocíclico.

Las formas de aplicación acuosas se preparan agregando agua a emulsiones concentradas, pastas o polvos humectables (polvos de pulverización). Para preparar emulsiones se pueden homogeneizar las
20 sustancias como tales o disueltas en un disolvente con la ayuda de humectantes o dispersantes, por ejemplo productos de adición de óxido polietilénico, en agua o disolventes orgánicos. Pero también se pueden preparar a partir de la sustancia activa, emulsificantes o dispersantes y en caso dado disolventes, unos
25 concentrados que son apropiados para ser diluidos con agua.

Los agentes de espolvoreo se preparan mezclando o moliendo conjuntamente las sustancias activas con un soporte sólido, p.ej. Kieselguhr, talco, arcilla o abono. En el caso de los granulados se prefieren las mezclas con abonos.

5

Los siguientes ejemplos ilustran la actividad biológica de algunas de las sales de la invención.

Ejemplo 4

10 Acción sobre trigo

En crisoles de Neubauer (diámetro 12 cm) llenados de tierra arenosa y arcillosa se siembran granos de trigo de la variedad "Opal". Inmediatamente después de la siembra se efectua un tratamiento con 3 mg por crisol y 6 mg por crisol respectivamente, lo que corresponde a 3 y 6 kg/ha. Las sustancias activas en solución acuosa se pulverizan sobre la tierra. Además de un recipiente sin tratar se empleó cloruro de clorocolina (CCC) como sustancia comparativa, que se aplicó en la misma cantidad. El ensayo que se realizó bajo condiciones de invernadero presenta 20 días después del tratamiento el siguiente resultado:

sustancia activa	altura de crecimiento (relativa) con concentraciones en sustancia activa de	
	3 mg/recipiente	6 mg/recipiente
muestra (sin tratar)	100	100
CCC	88	85
CMH	92	86
25 bromuro de 1,1-dimetil-3,4 dehidropiperidina	85	85

El ensayo anterior demuestra que la sustancia activa de la invención posee un mejor efecto que CCC con una dosis más reducida. Frente a otras variedades de cereales también resulta más activo en comparación con CCC tal como podrá apreciarse en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 5

Acción sobre cebada

Bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 4 se ensaya la actividad de las sustancias activas frente a cebada de la variedad "Breuns-Wisa". En este caso se aplican 1,5 mg, 3 mg y 6 mg por recipiente cuando las plantas tienen una altura de 10 cm. Al cabo de 6 días se observa la siguiente influencia sobre el crecimiento:

15

altura de crecimiento (relativa) con concentraciones en sustancia activa de

sustancia activa	1,5 mg/recipiente	3 mg/recipiente	6 mg/recipiente
muestra (sin tratar)	100	100	100
CCC	93	91	94
CMH	89	91	87
bromuro de 4-cloro-1,1-dimetil-piperidina	89	89	87
bromuro de 1,1-dimetil-3,4-dehidro-piperidina	85	79	83

20

25

Ejemplo 6

Acción frente a centeno

Se realiza otro ensayo bajo las mismas condiciones descritas en el ejemplo 4 con centeno de la variedad "Petkuser". Para el tratamiento que se realiza sobre el suelo, se usan cantidades en sustancia activa de 3 mg, 6 mg y 12 mg por recipiente, lo que corresponde a cantidades de aplicación de 3 a 12 kg/ha. A los 20 días después del tratamiento se constatan los siguientes resultados:

altura de crecimiento (relativa) con concentraciones en sustancia activa de

sustancia activa	3 mg/ recipiente	6 mg/ recipiente	12 mg/ recipiente
muestra (sin tratar)	100	100	100
CCC	89	89	88
CMH	88	88	85
bromuro de 1,1-dimetil-3,4-dehidro-piperidina	84	82	84

Ejemplo 7

Acción frente a avena

Se ensaya el efecto de las sustancias activas sobre avena de la variedad "Flämingskrone" empleando las mismas condiciones de ensayo especificadas en los ejemplos 4 y 6. Las cantidades de aplicación ascienden a 1,5 mg, 3 mg y 12 mg respectivamente por recipiente, lo que corresponde a cantidades de aplicación de 1,5 a 12 kg/ha. A los 20 días después del tratamiento se observa la siguiente reducción de la altura de crecimiento:

altura de crecimiento (relativa) con
concentraciones en sustancia activa de

sustancia activa	1,5 mg/recipiente	3 mg/recipiente	12 mg/recipient
muestra (sin tratar)	100	100	100
5 CCC	97	94	87
bromuro de 4-cloro-1,1-dimetil-piperidina	92	94	87
bromuro de 1,1-dimetil-3,4-dehidro-piperidina	94	92	79

Ejemplo 8

10 Acción sobre papas

Se tratan plantas de papas de la variedad "Tasso" (semi-tempraneras) cuando tienen una altura de 8 a 15 cm. Se pulverizan con cantidades de 1,5 kg/ha y 6 kg/ha. Al cabo de 2 semanas se constatan los siguientes resultados:

altura (relativa) con cantidades de

sustancia activa	1,5 kg/ha	6 kg/ha
muestra (sin tratar)	100	100
CCC	97	93
20 bromuro de 3-cloro-1,1-dimetil-piperidina	97	89
bromuro de 1,1-dimetil-3,4-dehidro-piperidina	86	65

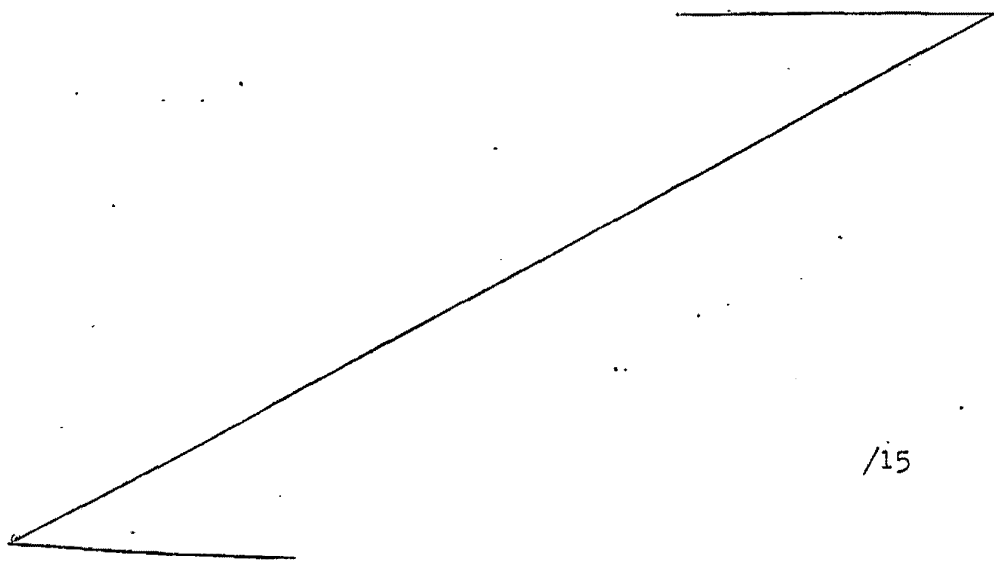
Ejemplo 9

25 Empleando una técnica idéntica al ejemplo 4 se estudia la acción de bromuro de 1,1-dimetil-hexahidropiridazina en comparación con

aquella de CCC sobre cebada (variedad Breuns-Wisa) aplicando cantidades de 3 y 12 kg/ha. El tratamiento se realiza inmediatamente después de la siembra. A los 3 días después del tratamiento se determina la altura de crecimiento de la cebada; los siguientes resultados permiten constatar que el bromuro de 1,1-dimetil-hexahidro-piridazina es notablemente superior al CCC conocido.

sustancia activa	altura (relativa) con concentraciones en sustancia activa de	
	3 mg/recipiente	12 mg/recipiente
muestra	100	100
CCC	90	82
bromuro de 1,1-dimetil-hexahidro-piridazina	87	72

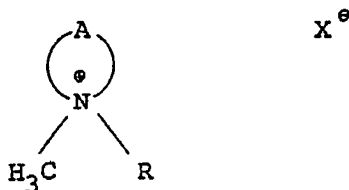
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

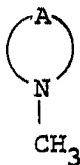
1.- Procedimiento para la obtención de un agente regulador del crecimiento de las plantas, conteniendo una sal de fórmula

5



10

donde R significa un radical metilo o etilo, X es el anión de un ácido mineralico y orgánico, no fitotóxico, preferentemente cloruro o bromuro, y A es una cadena de 4 ó 5 grupos metilénicos, que en caso dado está sustituida por cloro, bromo, metilo, clorometilo, bromometilo, hidroximetilo o metileno, o que lleva uno o dos enlaces dobles, ó A puede ser la cadena $-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-$ con $n=3$ ó 4 , caracterizado porque una amina ciclíca terciaria de fórmula



15

donde A tiene el significado arriba indicado, se hace reaccionar con un compuesto alquilo de fórmula RX, donde R tiene los significados arriba indicados, y X significa un átomo de halógeno o un sulfato alquílico, efectuándose la reacción en un líquido, y la sal de fórmula

20



asi obtenida se mezcla con un excipiente liquido, preferen-
temente agua.

2.- Procedimiento para la obtención de un agente
regulador del crecimiento de las plantas, tal y como queda
5 sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid, ⁰ FEB. 1979

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ ASEDO Y POMBO
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

