

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

PATENTE DE INVENCION

11	NUMERO	468.532
22	FECHA DE PRESENTACION	4-4-1978

19 ES

10 A1

468.532

50	PRIORIDADES:	52	FECHA	53	PAIS
51	NUMERO				
	14243/77		5-4-1977		Gran Bretaña

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07C; C07D; A01N		

54	TITULO DE LA INVENCION
	"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN COMPUESTO DE SULFONIO REGULADOR DEL CRECIMIENTO DE LAS PLANTAS"

71	SOLICITANTE (S)
	THE BOOTS COMPANY LIMITED (Case 586)

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	1 Thane Road West, Nottingham, Inglaterra

72	INVENTOR (ES)
	John Frederick Garrod, Douglas Greenwood, Leonard George Copping y Robert Frederick Brookes

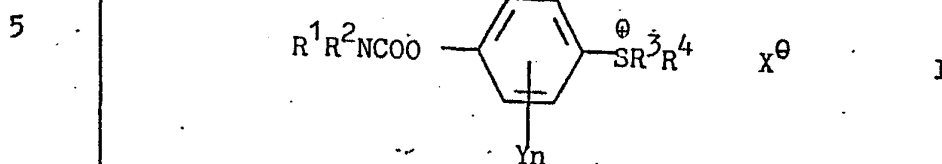
73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-68.649)

jga

1 Este invento se refiere a nuevos compuestos y su empleo para regular el crecimiento de las plantas.

El invento comprende compuestos de la fórmula:



10 en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno alcoholo, alquenoilo, alquilo, cicloalcoholo o fenilo opcionalmente sustituido o junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un anillo heterocíclico, Y es alcoholo, alcoxi o halógeno, n es 0 o un número entero de 1 a 3, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son cada uno metilo o etilo, y X es un equivalente de un anión.

15 Se ha encontrado que estos compuestos son eficaces para controlar el crecimiento de una amplia variedad de cosechas y por consiguiente el invento incluye un método para controlar el crecimiento de las plantas, aplicando a la planta una cantidad, que regula el crecimiento, de un compuesto de fórmula I. El método del invento es especialmente aplicable para controlar el crecimiento de cosechas de plantas dicotiledóneas tal como por ejemplo algodón, girasoles, plantas de tiestos tales como crisantemos, y legumbres tales como cacahuets, judías y particularmente sojas. El ingrediente activo puede aplicarse de cualquier forma conveniente que permita la absorción por la planta, por ejemplo, por pulverización, aplicación de gránulos al suelo, o cuando sea apropiado, por métodos de irrigación. Preferiblemente se aplica directamente a la

20

25

30

1 - planta en crecimiento por medio de una técnica de pulveri-  
zación foliar. El tratamiento tiene lugar en una etapa -  
en la que la regulación del crecimiento, generalmente un  
5 efecto retardado, da como resultado una mejora en la pro-  
ducción de la cosecha. Esto puede tomar la forma de un -  
rendimiento de la cosecha aumentado, en el caso por ejem-  
plo de soja, o una mejora en el manejo de la cosecha. Cuan-  
do, por ejemplo, una reducción en la longitud del tallo -  
de los girasoles y las plantas de tiestos da como resulta-  
do mayor facilidad de manipulación.

10 En la fórmula I anterior  $R^1$  y  $R^2$  pueden ser iguales  
o diferentes y son cada uno alcoholilo, alquenilo, alquini-  
lo, cicloalcoholilo o fenilo opcionalmente sustituido o jun-  
to con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman -  
un anillo heterocíclico. Cuando  $R^1$  o  $R^2$  es alcoholilo pue-  
den ser de cadena lineal o ramificada. Preferiblemente -  
el grupo alcoholilo contiene hasta 10 átomos de carbono, --  
ejemplos típicos incluyen metilo, etilo, propilo, isopro-  
pilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo,  
20 hexilo, heptilo, octilo, nonilo y decilo. Un grupo alcohi-  
lo preferido es uno que contiene de 1 a 4 átomos de carbo-  
no, especialmente por ejemplo metilo.

25 Cuando  $R^1$  o  $R^2$  es alquenilo contiene preferiblemente  
3 o 4 átomos de carbono y puede ser de cadena lineal o ra-  
mificada. Los ejemplos incluyen alcoholilo, 2-metilalilo,  
1-propenilo y 3-butenilo, siendo el grupo más preferido -  
alilo.  $R^1$  y  $R^2$  pueden ser también alquinilo de cadena li-  
neal o ramificada, especialmente un grupo alquinilo que -  
contiene 3 a 5 átomos de carbono, y ejemplos de dichos --  
30 grupos incluyen prop-2-inilo y 1,1-dimetilprop-2-inilo. -

1 Además  $R^1$  o  $R^2$  pueden ser cicloalcohilo que contiene pre-  
feriblemente 5 a 7 átomos de carbono en el anillo y está  
opcionalmente sustituido por 1 a 3 grupos alcohilo infe-  
rior (especialmente metilo). Los grupos preferidos son -  
5 ciclopentilo y ciclohexilo.

Los grupos  $R^1$  o  $R^2$  pueden ser también fenilo opcio-  
nalmente sustituido en el núcleo de fenilo por uno o más  
sustituyentes que son iguales o diferentes y son halógeno,  
alcoxi, alcohilo, nitro, trihalometilo, ciano, alcohilitio,  
10 nitro o alcohilsulfonilo. Un grupo preferido está susti-  
tuido con 1 a 3 sustituyentes, iguales o diferentes, que  
son halógeno (por ejemplo flúor, cloro y bromo), alcoxi -  
que contiene 1 o 2 átomos de carbono, alcohilo que contie-  
ne 1 a 4 átomos de carbono, trifluorometilo o ciano.

15 Como una alternativa adicional  $R^1$  y  $R^2$ , junto con el  
átomo de nitrógeno al que están unidos, pueden formar un  
anillo heterocíclico tal como por ejemplo morfolino, 1-pi-  
rrolidinilo o piperidino. Si se desea el anillo heterocí-  
clico puede estar sustituido por ejemplo, por 1 a 4 susti-  
20 tuyentes de alcohilo inferior (preferiblemente metilo). -  
Grupos heterocíclicos especialmente preferidos son piperi-  
dino y morfolino.

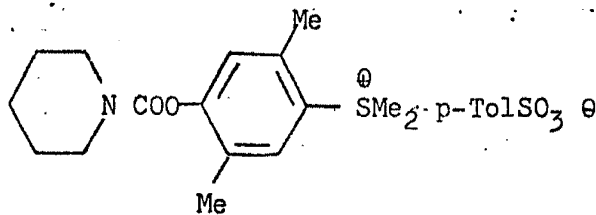
Además de los grupos  $R^1 R^2$  NCOO- y X unidos al núcleo  
de fenilo puede haber hasta 3 sustituyentes más indicados  
25 por la letra Y en la fórmula I anterior. Cuando hay más  
de un sustituyente Y en el núcleo de fenilo los sustitu-  
yentes no necesitan ser idénticos. Y puede ser alcohilo,  
alcoxi o halógeno y cuando es alcohilo contiene preferi-  
blemente 1 a 4 átomos de carbono tal como por ejemplo, me-  
30 tilo, etilo, isopropilo y terc-butilo. Un sustituyente -

1 -alcoxi contiene preferiblemente 1 o 2 átomos de carbono -  
y es bien etoxi o metoxi y un grupo halógeno puede ser --  
flúor, cloro, bromo o yodo. Se prefiere que n sea 2 ó 3  
e Y sea alcoholo especialmente metilo o isopropilo.

5 Como se ha descrito en la fórmula I, el grupo - - -  
R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>S<sup>⊕</sup>- está unido a un anión que es preferiblemente el  
que tiene una única carga negativa, un anión monovalente.  
Ejemplos de aniones no fitotóxicos preferidos son nitrato,  
tiocianato, perclorato, picrato, tetrafluoroborato, halu-  
10 ro por ejemplo cloruro o bromuro, alcohol-sulfato por --  
ejemplo metil-sulfato, o alcohol o aril-sulfonato por --  
ejemplo metanosulfonato, bencenosulfonato. Más convenien-  
temente el anión es metil-sulfato o p-toluensulfonato.

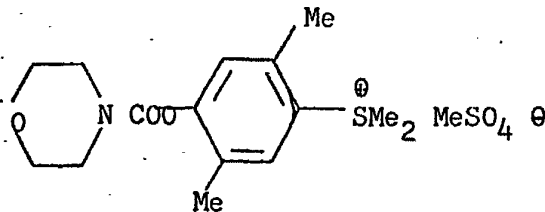
15 Un grupo preferido de compuestos es aquel en el que  
tanto R<sup>1</sup> como R<sup>2</sup> son metilo o R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> junto con el átomo  
de nitrógeno al que están unidos, forman un grupo piperi-  
dino o morfolino. También se prefiere que Y sea metilo y  
n sea 2. Preferiblemente R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son ambos metilo y X es  
metil-sulfato o p-toluensulfonato. Dos compuestos parti-  
20 cularmente preferidos son p-toluenosulfonato de (4-penta-  
metilen-carbamoiloxi-2,5-dimetilfenil)dimetilsulfonio y -  
metil-sulfato de [4-(3-oxapentametilencarbamiloxi)-2,5-di-  
metilfenil]dimetilsulfonio que tienen respectivamente las  
estructuras.

25



30

29048



1        Además el invento comprende una composición que regu  
la el crecimiento de las cosechas que comprende un compues  
to de fórmula I junto con un diluyente o vehículo. El di  
5        luyente o vehículo puede ser un sólido o un líquido, op--  
cionalmente junto con un agente tensioactivo. El compues  
to activo puede emplearse como una amplia variedad de for  
mulaciones, por ejemplo, una solución, una dispersión, un  
polvo soluble, un polvo dispersable o gránulos.

10        Las formulaciones preferidas son soluciones y polvos  
solubles. Las soluciones, preferiblemente en agua, pue--  
den ser de una concentración apropiada para aplicación --  
directa a la cosecha o pueden estar en forma de una compo  
sición concentrada primaria, por ejemplo, una solución ---  
acuosa concentrada que requiere dilución con una cantidad  
15        adecuada de agua u otro diluyente antes de la aplicación.  
Una solución acuosa concentrada puede también contener --  
una pequeña cantidad de un agente adecuado para evitar la  
formación de espuma.

20        Dichas composiciones concentradas primarias son un --  
modo conveniente de suministrar al consumidor, y un ejem  
plo adicional es una formulación en polvo soluble que com  
prende el compuesto activo en forma de polvo opcionalmen  
te junto con un agente humectante o de fluidez, por ejem  
plo, sílice.

25        Como una dispersión, la composición del invento com  
prende un compuesto activo dispersado en un medio líquido  
junto con un agente dispersante. Dichas dispersiones pue  
den prepararse a partir de un polvo dispersable que com--  
prende un compuesto activo y un agente dispersante.

30        Un sólido granular comprende un compuesto activo aso

1 - ciado a un diluyente en polvo sólido, por ejemplo caolín,  
granulándose la mezcla por métodos conocidos. Alternati-  
vamente comprende el compuesto activo revestido o adsorbi-  
do en un diluyente granular preformado, por ejemplo, tie-  
5 rra de batán, atapulgita o arena de piedra caliza.

La concentración del compuesto activo en la composi-  
ción del invento puede variar ampliamente. En el caso de  
una composición primaria concentrada es preferiblemente -  
de 15 a 95% en peso. Por ejemplo una solución acuosa con-  
10 centrada puede contener de 20 a 50% en peso, dependiendo  
la concentración de la solubilidad del compuesto, y un --  
polvo soluble contendrá preferiblemente 50 a 95% en peso.  
La concentración del compuesto activo en una composición  
encaminada a aplicación directa a una cosecha comprende -  
15 preferiblemente de 0,001 a 10%, más especialmente de - -  
0,005 a 5% en peso, aunque cuando se trata de pulveriza-  
ción aérea de una cosecha pueden elegirse preferiblemente  
composiciones que tienen una concentración mayor, por ejem-  
plo, hasta 30% en peso.

20 También incluido en el invento está un método para -  
regular el crecimiento de una cosecha que comprende apli-  
car una cantidad reguladora del crecimiento de un compues-  
to del invento a la cosecha. El compuesto activo se apli-  
ca generalmente mejor durante las etapas vegetativas de -  
25 crecimiento y preferiblemente a un índice de aplicación -  
de 0,02 a 20 kg por Ha. por ejemplo 0,1 a 15 kg por Ha. -  
En el caso de cosechas tales como legumbres, algodón y gi-  
rasoles, la aplicación tiene lugar preferiblemente duran-  
te la última etapa vegetativa de crecimiento, por ejemplo,  
30 justo antes o justo después del comienzo de la floración.

1 En el caso de plantas de tiesto es más apropiada la aplicación más temprana, durante la primera etapa vegetativa de crecimiento.

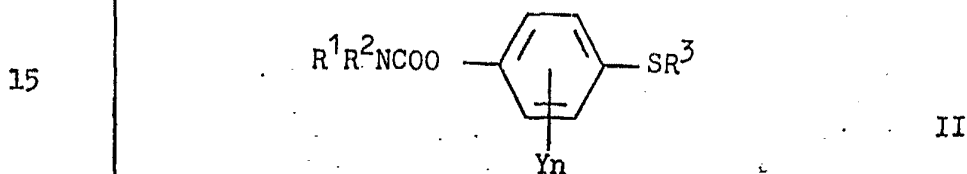
5 Como se ha indicado antes, se ha observado que los compuestos muestran una amplia variedad de actividad que regula el crecimiento en una gama de cosechas. Un ejemplo del invento es un método de controlar el crecimiento de sojas por aplicación de un compuesto del invento a la cosecha de cultivo. El tratamiento de sojas, por ejemplo, 10 aproximadamente en la etapa de cuatro hojas verdaderas, reprime el crecimiento vegetativo en un grado que ayuda al cultivo de la cosecha y ayuda a evitar el alojamiento. La aplicación en una etapa posterior, por ejemplo al comienzo de la floración, se ha encontrado que aumenta el rendimiento de la cosecha. 15

Aspectos adicionales del método del invento se refieren a la producción de cosechas de algodón y soja tratándose ambas preferiblemente, cuando las plantas realizan activamente el crecimiento vegetativo. Como resultado, 20 se reprime el crecimiento y esto último permite recolectar la cosecha más fácilmente en tiempo de la mies. Un ejemplo adicional del invento es un método para controlar el crecimiento de girasoles, que son tratados más adecuadamente en la etapa de 4 a 12 hojas cuando el tallo crece 25 activamente, con el fin de aumentar el rendimiento y acortar la longitud del tallo. Controlar el tamaño de las plantas de tiestos, especialmente crisantemos, conduce a una planta más pequeña y más compacta, que se manipula más fácilmente y es más atractiva para el comprador. En el 30 caso de crisantemos el tratamiento tiene lugar preferible

1 mente en una etapa más temprana por ejemplo dentro de 1 y  
4 semanas después del pellizcamiento.

5 Naturalmente puede emplearse en el método del inven-  
to más de un compuesto activo. Además pueden emplearse -  
junto con el compuesto activo del invento, reguladores de  
la cosecha adicionales u otros ingredientes activos, por  
ejemplo, compuestos conocidos por poseer propiedades her-  
bicidas, fungicidas, insecticidas o acaricidas.

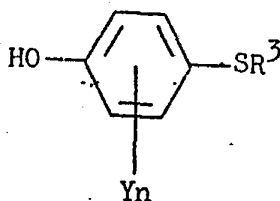
10 Los compuestos del invento pueden prepararse por un -  
procedimiento que comprende hacer reaccionar un compuesto  
de la fórmula:



20 en la que los símbolos tienen el significado dado antes,  
con un agente de alcoholación de la fórmula  $\text{R}^4\text{X}$  en la que  
X es el radical de un ácido fuerte, por ejemplo, ácido --  
sulfúrico o toluensulfónico. Si se desea producir otras  
sales, esto puede continuarse por la etapa adicional de -  
sustituir el anión de ácido fuerte por otros iones en una  
25 reacción de precipitación, por ejemplo, haciendo reaccio-  
nar una solución acuosa concentrada del metil-sulfato cua-  
ternario con una solución acuosa concentrada de una sal -  
de metal alcalino. La primera reacción puede llevarse a  
cabo en presencia de un disolvente orgánico tal como por  
30 ejemplo nitrobenzono aunque puede prescindirse de esto --

1 cuando el agente de alcoholación es por si mismo un di-  
solvente. Preferiblemente la reacción se realiza a una -  
temperatura de 10° a 120°C.

5 A su vez, los compuestos de fórmula II pueden prepara-  
rse haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula

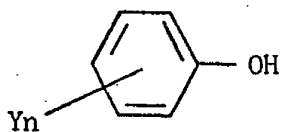


III

10

con un compuesto de la fórmula  $R^1R^2NCOZ$ , en la Z es haló-  
geno y especialmente cloro. La reacción se lleva a cabo  
15 preferiblemente en un disolvente orgánico que actua como  
aceptor de ácido, tal como por ejemplo piridina, y a una  
temperatura de 50° a 150°C. Los compuestos de fórmula --  
III pueden prepararse haciendo reaccionar un fenol de la  
fórmula.

20



IV

25

con el dialcohol-sulfóxido apropiado y haluro de hidróge-  
no para dar un haluro de fenildialcohilsulfonio, seguido  
de pirólisis. Si se desea puede prescindirse de la etapa  
30 de pirólisis y el haluro de fenildialcohilsulfonio hacer-

1 se reaccionar directamente con  $R^1R^2NCO_2$  para obtener com-  
puestos de la fórmula II anterior. Alternativamente los  
compuestos de la fórmula III pueden prepararse haciendo -  
5 reaccionar un fenol de fórmula IV con un dialcohol-disulfu-  
furo en presencia de un agente de halogenación tal como -  
por ejemplo cloruro de sulfurilo.

EJEMPLO 1

Este Ejemplo ilustra la preparación de los compuestos  
de acuerdo con el invento.

10 Una mezcla de 337,5 g de timol, 105 g de disulfuro -  
de dimetilo y 150 ml de cloroformo, exento de alcohol, se  
co se agitó de -5 a 0°C, mientras se añadía lentamente --  
118 g de cloruro de sulfurilo durante un período de 2 ho-  
ras y media. La solución se agitó durante 1 hora a 10°C,  
15 se calentó durante 2 horas a 60°C con desprendimiento de  
cloruro de hidrógeno y luego se destiló. Después de la -  
separación del cloroformo y el disulfuro de dimetilo en -  
exceso en la bomba de agua la presión se redujo más para  
eliminar el timol no cambiado y entonces se destiló el --  
20 producto. En la redestilación se recogió 2-isopropil-5-  
-metil-4-(metiltio)fenol, punto de ebullición 110-112°C a  
0,4 mm.

Una mezcla de 29,4 g del fenol anterior, y 27 g de -  
cloruro de piperidinocarbonilo en 63 ml de piridina anhi-  
dra se calentó en un baño de vapor durante 24 horas. La  
25 mezcla de reacción se añadió al exceso de ácido clorhídri-  
co diluido enfriado con hielo con formación de un produc-  
to aceitoso. Este se extrajo con éter, se lavó tres veces  
con hidróxido de sodio diluido frío, una vez con agua, y  
30 luego se secó. El éter se separó por evaporación dando -

1 metil-sulfuro de 4-pentametilencarbamoiloxi-2-metil-5-iso-  
propilfenilo, punto de ebullición 178-181°C a 0,9 mm. Es-  
te producto aceitoso cristalizó al reposar y el punto de  
fusión determinado después de recristalización era 69-70°C.

5 7,7 g del sulfuro anterior y 5,0 ml de dimetilsulfa-  
to se calentaron en un baño de vapor durante 5 horas. Al  
enfriar se aisló el producto sólido, se trituró con éter  
anhidro, se filtró y recristalizó disolviéndolo en meta-  
nol seguido por precipitación con éter anhidro dando me-  
10 til-sulfato de (4-pentametilencarbamoiloxi-2-metil-5-isopro-  
pilfenil)-dimetilsulfonio, punto de fusión 125-130°C. Se  
obtuvo un análisis elemental satisfactorio.

Los nuevos compuestos siguientes se prepararon de for  
ma similar a la descrita antes.

15 metilsulfato de (4-dimetilcarbamoiloxi-2,6-dimetilfenil)di-  
metilsulfonio, p. de f. 90-105°C.

metilsulfato de (4-dimetilcarbamoiloxi-2,6-dimetilfenil)di-  
metilsulfonio, p. de f. 165-167°C.

20 metilsulfato de (4-pentametilencarbamoiloxi-2,6-dimetilfe-  
nil)dimetilsulfonio, p. de f. 147-150°C.

metilsulfato de (4-dimetilcarbamoiloxi-2,3,6-trimetilfenil)  
dimetilsulfonio, p. de f. 125-145°C.

metilsulfato de (4-dimetilcarbamoiloxi-2-metilfenil)-dime-  
tilsulfonio, p. de f. 120-130°C.

25 metilsulfato de (4-dimetilcarbamoiloxi-2,3-dimetilfenil)di-  
metilsulfonio, p. de f. 90-100°C.

metilsulfato de (4-dimetilcarbamoiloxi-3,5-dimetilfenil)-  
-dimetilsulfonio, p. de f. 140-143°C.

30 metilsulfato de (4-dimetilcarbamoiloxi-2-metil-5-isopropil-  
fenil)dimetilsulfonio, p. de f. 168-171°C.

- 1 metilsulfato de (4-dimetilcarbamoiloxi-2-metil-5-t-butilfenil)dimetilsulfonio, p. de f. 95-100°C.  
metilsulfato de (4-dimetilcarbamoiloxi-3-s-butilfenil)dimetilsulfonio, p. de f. 80-95°C.
- 5 metilsulfato de (4-dimetilcarbamoiloxi-3,5-dimetoxifenil)dimetilsulfonio, p. de f. 178-188°C.  
metilsulfato de (4-dimetilcarbamoiloxi-2-metoxifenil)dimetilsulfonio, p. de f. 72-78°C.  
metilsulfato de (4-dimetilcarbamoiloxi-2,3,5-trimetilfenil)-dimetilsulfonio, p. de f. 170-175°C.
- 10 metilsulfato de (4-dimetilcarbamoiloxi-2-t-butilfenil)dimetilsulfonio, p. de f. 123-126°C.  
metilsulfato de (4-dietilcarbamoiloxi-2,5-dimetilfenil)dimetilsulfonio, una goma.
- 15 metilsulfato de (4-dialilcarbamoiloxi-2,5-dimetilfenil)dimetilsulfonio, p. de f. 78-82°C.  
metilsulfato de (4-N-metil-N-fenilcarbamoiloxi-2,5-dimetilfenil)dimetilsulfonio, p. de f. 131-134°C.  
metilsulfato de (4-pentametilencarbamoiloxi-2,5-dimetilfenil)dimetilsulfonio, p. de f. 118-123°C.
- 20 metilsulfato de (4-N-alil-N-etilcarbamoiloxi-2,5-dimetilfenil)dimetilsulfonio, un aceite.  
metilsulfato de (4-N-etil-N-propilcarbamoiloxi-2,5-dimetilfenil)dimetilsulfonio, una goma.
- 25 metilsulfato de (4-difenilcarbamoiloxi-2,5-dimetilfenil)dimetilsulfonio, p. de f. 70-75°C.  
metilsulfato de S-(4-dimetilcarbamoiloxi-2,5-dimetilfenil)-S-etil-S-metilsulfonio, p. de f. 85-95°C.  
p-toluensulfonato de (4-dimetilcarbamoiloxi-2,5-dimetilfenil)dimetilsulfonio, p. de f. 130-135°C.
- 30

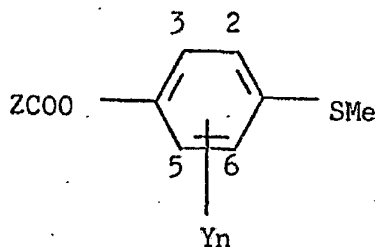
- 1 p-toluensulfonato de S-(4-dimetilcarbamoiloxi-2,5-dimetilfenil)-S-etil-S-metilsulfonio, p. de f. 105-120°C.  
metilsulfato de (4-dimetilcarbamoiloxi-2,5-di-t.butilfe--nil)dimetilsulfonio, p. de f. 203°C.
- 5 metilsulfato de (4-N-4-metoxifenil-N-metilcarbamoiloxi-2,5-dimetilfenil)dimetilsulfonio, una goma.  
metilsulfato de (4-N-etil-N-4-fluorofenilcarbamoiloxi-2,5--dimetilfenil)dimetilsulfonio, p. de f. 170-172°C.  
metilsulfato de (4-N-butil-N-4-clorofenilcarbamoiloxi-2,5--dimetilfenil)dimetilsulfonio, p. de f. 170°C.
- 10 etilsulfato de (4-dimetilcarbamoiloxi-2,5-dimetilfenil)di-  
tilsulfonio, p. de f. 156-158°C.  
metilsulfato de (4-N-alil-N-etilcarbamoiloxi-3,5-dimetilfenil)dimetilsulfonio, p. de f. 156-158°C.
- 15 metilsulfato de (4-N-metil-N-fenilcarbamoiloxi-3,5-dimetilfenil)dimetilsulfonio, p. de f. 153°C.  
metilsulfato de (4-N-etil-N-propilcarbamoiloxi-3,5-dimetilfenil)dimetilsulfonio, p. de f. 160-163°C.  
metilsulfato de (4-N-octil-N-fenilcarbamoiloxi-3,5-dimetilfenil)dimetilsulfonio, p. de f. 124-125°C.
- 20 metilsulfato de [4-(2,4-dimetil-3-oxapentametilencarbamoiloxi)-2,5-dimetilfenil]dimetilsulfonio, p. de f. 149-157°C.  
metilsulfato de (4-dietilcarbamoiloxi-3,5-dimetilfenil)di-  
metilsulfonio, p. de f. 178-180°C.
- 25 metilsulfato de (4-dimetilcarbamoiloxi-2-metoxi-5-clorofenil)dimetilsulfonio, p. de f. 165-170°C.  
metilsulfato de (4-N-1,1-dimetilprop-2-inil-N-propilcarbamoiloxi-2,5-dimetilfenil)dimetilsulfonio, p. de f. 137°C.  
etilsulfato de S-(4-pentametilencarbamoiloxi-2,5-dimetilfenil)-S-etil-S-metilsulfonio, p. de f. 120-130°C.
- 30

- 1 metilsulfato de (4-diciclohexilcarbamoiloxi-2,5-dimetilfenil)-dimetilsulfonio, un sólido pegajoso.  
metilsulfato de (4-N-ciclohexil-N-metilcarbamoiloxi-2,5-dimetilfenil)dimetilsulfonio, p. de f. 118-120°C.
- 5 metilsulfato de (4-N-ciclohexil-N-fenilcarbamoiloxi-2,5-dimetilfenil)dimetilsulfonio, p. de f. 165-167°C.  
metilsulfato de (4-dimetilcarbamoiloxi-3-cloro-5-metilfenil)dimetilsulfonio, p. de f. 130-140°C.  
metilsulfato de (4-pentametilencarbamoiloxi-2,3,5-trimetilfenil)dimetilsulfonio, un sólido pegajoso.
- 10 metilsulfato de (4-pentametilencarbamoiloxi-3,5-dimetilfenil)-dimetilsulfonio, p. de f. 232°C.  
metilsulfato de [4-(3-oxapentametilencarbamoiloxi)-3,5-dimetilfenil]dimetilsulfonio, p. de f. 188-189°C.
- 15 metilsulfato de (4-tetrametilencarbamoiloxi-2,5-dimetilfenil)dimetilsulfonio, p. de f. 165°C.  
p-nitrobencenosulfonato de (4-pentametilencarbamoiloxi-2,5-dimetilfenil)dimetilsulfonio, p. de f. 187-189°C.  
metilsulfato de (4-N-metil-N-ciclopentilcarbamoiloxi-2,5-dimetilfenil)dimetilsulfonio, p. de f. 145-146°C.
- 20 p-toluensulfonato de [4-(3-oxapentametilencarbamoiloxi)-2,5-dimetilfenil]dimetilsulfonio, p. de f. 150-153°C.  
bencenosulfonato de [4-(3-oxapentametilencarbamoiloxi-2,5-dimetilfenil]dimetilsulfonio, p. de f. 145-146°C.
- 25 bencenosulfonato de (4-pentametilencarbamoiloxi-2,5-dimetilfenil)dimetilsulfonio, p. de f. 156-157°C.  
metanosulfonato de [4-(3-oxapentametilencarbamoiloxi-2,5-dimetilfenil]dimetilsulfonio, p. de f. 157-158°C.  
metanosulfonato de (4-pentametilencarbamoiloxi-2,5-dimetilfenil)dimetilsulfonio, p. de f. 160°C.
- 30

- 1 p-toluensulfonato de (4-tetrametilencarbamoiloxi-2,5-dimetilfenil)dimetilsulfonio, p. de f. 158-159°C.
- p-nitrobencenosulfonato de [4-(3-oxapentametilencarbamoiloxi)-2,5-dimetilfenil] dimetilsulfonio, p. de f. 172-173°C.
- 5 tetrafluoroborato de (4-pentametilencarbamoiloxi-2,5-dimetilfenil)dimetilsulfonio, p. de f. 179-180°C.
- picrato de (4-pentametilencarbamoiloxi-2,5-dimetilfenil) dimetilsulfonio, p. de f. 158-159°C.
- perclorato de (4-pentametilencarbamoiloxi-2,5-dimetilfenil)dimetilsulfonio, p. de f. 205-208°C.
- 10 tiocianato de (4-pentametilencarbamoiloxi-2,5-dimetilfenil)dimetilsulfonio, p. de f. 92-93°C.
- yoduro de (4-pentametilencarbamoiloxi-2,5-dimetilfenil)dimetilsulfonio, p. de f. 88°C.
- 15 nitrato de (4-pentametilencarbamoiloxi-2,5-dimetilfenil)dimetilsulfonio, p. de f. 121-123°C.

Se obtuvieron análisis elementales satisfactorios para todos los compuestos anteriores. Muchos de los compuestos se descomponían en el punto de fusión.

- 20 Durante la preparación de los compuestos anteriores se aislaron los compuestos intermedios de la estructura siguiente:



30

29048

	<u>Yn</u>	<u>Z</u>	<u>Constante física</u>
1	-	NMe <sub>2</sub>	59-60°C.
	2-Me-5-isopropilo Ph	NMe <sub>2</sub>	78-79°C.
5	2,6-diMe	NMe <sub>2</sub>	140°C/0,5 mm.
	2,6-diMe	piperidino	37-39°C
	2,3,6-triMe	NMe <sub>2</sub>	142-152°C/0,5 mm.
	2-Me	NMe <sub>2</sub>	65-67°C.
	2,3-diMe	NMe <sub>2</sub>	77-79°C.
	3,5-diMe	NMe <sub>2</sub>	62-64°C.
10	2-Me-5-t.butilo	NMe <sub>2</sub>	64-69°C.
	3-s.butilo	NMe <sub>2</sub>	136°C/0,25 mm.
	3,5-diMeO	NMe <sub>2</sub>	163-164°C.
	2-MeO	NMe <sub>2</sub>	90-92°C.
15	2,3,5-triMe	NMe <sub>2</sub>	94-95°C.
	2-t.butilo	NMe <sub>2</sub>	48-49°C.
	2,5-diMe	NMe <sub>2</sub>	155-160°C/0,3-0,5 mm.
	2,5-diMe	N(alil) <sub>2</sub>	164-173°C/0,3 mm.
	2,5-diMe	N(Me)Ph	84-86°C.
20	2,5-diMe	piperidino	57-59°C.
	2,5-diMe	N(Et)alilo	157-162°C/0,3 mm.
	2,5-diMe	N(Et)Pr	136-137°C/0,1 mm.
	2,5-diMe	N(Ph) <sub>2</sub>	119-120°C
	2,5-dit.butilo	NMe <sub>2</sub>	128-129°C.
25	2,5-diMe	N(Me)4MeOPh	204-206°C/0,3 mm.
	2,5-diMe	N(Et)4FPh	92-93°C.
	2,5-diMe	N(butil)4ClPh	92-93,5°C.
	3,5-diMe	N(Et)alilo	140°C/0,1 mm.
	3,5-diMe	n(Me)Ph	83-85°C.
30	3,5-diMe	N(Et)Pr	152-160°C/0,3 mm.

29048

	<u>Yn</u>	<u>Z</u>	<u>Constante física</u>
1	3,5-diMe	N(Ph)octilo	47-52°C.
	2,5-diMe	morfolino	87°C.
	2,5-diMe	2,4-dimetil- -morfolino	44-47°C.
5	3,5-diMe	N <sub>2</sub> Et	142-148°C/0,2 mm.
	2MeO-5Cl	NMe <sub>2</sub>	107-108°C.
	2,5-diMe	N(Pr)1,1-dimetil- -prop-2-inilo	162-168°C.
	2,5-diMe	N(ciclohexil) <sub>2</sub>	134-135°C.
10	2,5-diMe	N(Me)ciclohexilo	72,5-73°C.
	2,5-diMe	N(Ph)ciclohexilo	110-111°C.
	3-Cl-5-Me	NMe <sub>2</sub>	141-144°C/0,4 mm.
	2,3,5-triMe	piperidino	80-81°C.
	3,5-diMe	piperidino	62-64°C.
15	3,5-diMe	morfolino	83-84°C.
	2,5-diMe	pirrolidinilo	58-60°C.
	2,5-diMe	NMe <sub>2</sub> (1-etiltio)	134°C/0,2 mm.
	2,5-diMe	N(Me)ciclopentilo	168-172°C/0,15 mm.

20 Se obtuvieron análisis elementales satisfactorios para todos los compuestos intermedios anteriores. En la Tabla anterior los símbolos tienen los significados siguientes:

Me - Metilo	F - Flúor
Et - Etilo	Cl- Cloro
Pr - propilo	Ph- Fenilo

#### EJEMPLO 2

Este Ejemplo ilustra un método alternativo para la -- preparación de compuestos de acuerdo con el invento.

30 Una mezcla de 61 g de 2,5-dimetilfenol, 39 g de sulfó

1 xido de dimetilo y 40 ml de metanol se agitó a una tempe-  
ratura de 0 a 10°C mientras se hacía pasar un vapor de --  
cloruro de hidrógeno seco durante un período de 2 horas.  
Se separaron cristales de cloruro de (4-hidroxi-2,5-dime-  
5 tilfenil)dimetilsulfonio. La adición de 100 ml de éter y  
la filtración dió un sólido rosa que se lavó con éter y -  
se secó.

El cloruro de sulfonio así preparado (68,5 g) se aña  
dió en porciones a un matraz calentado en un baño de aceie  
10 te a 170°C. Tuvo lugar la pirólisis suavemente con des--  
prendimiento de cloruro de metilo y se completó después -  
de 45 minutos. El residuo cristalizó al enfriar y se re-  
cristalizó en petróleo ligero (punto de ebullición 80-  
100°C) dando 2,5-dimetil-4-(metiltio)fenol, punto de fu--  
15 sión 98-99°C.

Una mezcla de 25,2 g de 2,5-dimetil-4-(metiltio)fe--  
nol y 20,3 ml de cloruro de dimetilcarbamoilo en 70 ml de  
piridina anhidra se calentó durante 24 horas a 100°C. La  
adición en exceso de ácido clorhídrido diluido enfriado -  
20 en hielo dió un aceite. El producto aceitoso se extrajo  
con éter y se lavó tres veces con hidróxido de sodio di--  
luido frío y una vez con agua, se secó y el éter se sepa-  
ró por evaporación dando metilsulfuro de 4-dimetilcarba--  
moiloxi-2,5-dimetilfenilo, punto de ebullición 146°C a -  
25 0,6 mm a 150°C a 0,9 mm.

Este producto (7,1 g) se calentó con 4,5 ml de sulfat  
to de dimetilo en un baño de vapor durante 3 horas. El -  
residuo sólido se trituró con éter anhidro, se filtró y re-  
cristalizó disolviéndolo en metanol seguido de precipita-  
30 ción con éter dando metilsulfato de (4-dimetilcarbamoilo-

1 xi-2,5-dimetilfenil)dimetilsulfonio, punto de fusión - -  
170-175°C. / Se obtuvo un análisis elemental satisfactorio.

### EJEMPLO 3

5 Este Ejemplo ilustra la preparación de p-toluensulfo  
nato de (4-pentametilencarbamoiloxi-2,5-dimetilfenil)dime  
tilsulfonio.

Una mezcla de 8,4 g de 2,5-dimetil-4-metiltiofenol -  
(preparado de la forma descrita en el Ejemplo 2), 9,3 g -  
de cloruro de piperidinocarbonilo y 25 ml de piridina anhi  
10 dra se calentó a 95-100°C. durante 24 horas. La mezcla -  
fría se vertió en un exceso de ácido clorhídrico diluido  
frío y el aceite se extrajo con éter, empleando 2 porcio  
nes de 150 ml.

Los extractos etéreos reunidos se lavaron con 50 ml  
15 de agua, 25 ml de hidróxido de sodio 2N y 150 ml de agua,  
antes de secarse sobre sulfato de magnesio. Después de -  
separar por filtración el agente de secado, se evaporó el  
filtrado dejando un aceite, metilsulfuro de 4-pentametilen  
carbamoiloxi-2,5-dimetilfenilo, punto de ebullición 162-  
20 168°C a 0,2 mm.

Una mezcla de 22,4 g de este compuesto y 20 g de p-to  
luensulfonato de metilo se calentó en un baño de vapor du  
rante 12 horas. La trituración con éter anhidro dejó el  
producto que se purificó por diversas precipitaciones en  
25 etanol absoluto por adición de éter anhidro. Después de  
filtración y secado se obtuvo el producto puro, p-toluen-  
sulfonato de (4-pentametilencarbamoiloxi-2,5-dimetilfe--  
nil)dimetilsulfonio, punto de fusión 150 a 151°C.

### EJEMPLO 4

30 Este Ejemplo ilustra la preparación de metilsulfato

1 -de [4-(3-oxapentametilencarbamoiloxi)-2,5-dimetilfenil]di  
metilsulfonio.

5 Una mezcla de 59,2 g de 2,5-dimetil-4-metiltiofenol  
(preparado de la forma descrita en el Ejemplo 2), 59,0 g  
de cloruro de morfolinocarbonilo y 36 ml de piridina anhi  
dra se calentó cuidadosamente a 200°C y se mantuvo a esa  
temperatura durante 15 minutos bajo reflujo suave.

10 Después de enfriamiento, se añadió éter y la solución  
resultante se lavó con una solución de hidróxido de sodio  
2N y agua antes de secarse con sulfato de magnesio. La -  
evaporación del disolvente dejó un residuo que se recri-  
stalizó en 1,5 litros de petróleo (punto de ebullición 80  
a 100°C) dando metilsulfuro de 4-(3-oxapentametilencarba-  
moiloxi)-2,5-dimetilfenilo, punto de fusión 86 a 87°C.

15 Una mezcla de 68,1 g de este compuesto y 27 ml de sul  
fato de dimetilo se calentó durante un período de 5 horas.  
El sólido producido se disolvió en 150 ml de metanol y la  
solución agitada se diluyó con 50 ml de éter anhidro. El  
producto se precipitó y separó por filtración, se lavó con  
20 una mezcla de 15 ml de metanol y 50 ml de éter anhidro, y  
luego con éter anhidro, antes de secarse dando metilsulfa  
to de [4-(3-oxapentametilencarbamoiloxi)-2,5-dimetilfenil]  
dimetilsulfonio, punto de fusión 185 a 186°C.

#### EJEMPLO 5.

25 El Ejemplo siguiente muestra las propiedades de regu  
lación del crecimiento del metilsulfato de (4-pentametilen  
carbamoiloxi-2-metilisopropilfenil)dimetilsulfonio en so-  
ja.

30 Soluciones acuosas que contenían el compuesto activo  
a diversos niveles de concentración se pulverizaron sobre

1 el follaje de las plantas de soja hasta que estas escu-  
 rrían. Las plantas se mantuvieron en una habitación de -  
 ambiente controlado y en el momento de la pulverización -  
 estaban en la etapa de 3 a 4 hojas trifoliáceas. Hubo --  
 5 nueve plantas repetidas para cada tratamiento y tres sema-  
 nas después del tratamiento se midió la altura de las - -  
 plantas. Se llevaron a cabo tres experimentos separados:

	<u>Cantidad de compuesto activo y altura (cm)</u>			<u>Altura tes- tigo (cm)</u>	
10	(a)	2000 ppm 58,3	4000 ppm 54,3	82,4	
	(b)	250 ppm 28,6	500 ppm 21,1	1000 ppm 20,9	34,6
	(c)	250 ppm 16,7	500 ppm 13,6	1000 ppm 13,8	19,8

15

En el caso del experimento (a) se realizó una cuenta  
 del número de vainas en el momento de la evaluación con -  
 los resultados siguientes:

	2000 ppm	4000 ppm	Testigo
20	35,9	37,4	26,0

#### EJEMPLO 6

Plantas de girasol y judías Mung se trasladaron cua-  
 tro días después de la siembra a tiestos individuales en  
 los que las raíces de las plantas estaban en contacto con  
 25 una solución acuosa del compuesto de ensayo a una concen-  
 tración de 100 ppm. Las plantas crecieron durante 10 días  
 más y se midieron sus alturas y se compararon con las plan-  
 tas testigo.

Todos los compuestos del invento descritos en los Ejem-  
 30 plos 1 a 4 dieron una reducción de al menos 25% en la al-

1 tura para ambas especies de plantas, sin un efecto apre-  
ciable en la salud y vigor de la planta.

EJEMPLO 7

5 La actividad de los compuestos del invento se ensayó  
en crisantemos y plantas de algodón, como sigue:

(1) Cortes de crisantemo se cultivaron bajo vidrio en ties-  
tos individuales y dos semanas después del pellizcamiento  
se pulverizaron con soluciones acuosas del compuesto de -  
ensayo hasta que estas escurrían. Las soluciones acuosas  
10 contenían 2.000 partes por millón del compuesto del ensa-  
yo.

Las plantas se dejaron crecer durante 40 días más y --  
luego se midió la longitud del tallo, haciéndose una com-  
paración con la longitud del tallo de las plantas testigo  
15 que no habían sido tratadas con el compuesto del ensayo.

(2) Plantas de algodón cultivadas en tiestos individuales  
y cultivadas en condiciones de invernadero se pulverizaron  
en la etapa de 2 a 3 hojas con soluciones acuosas del com-  
puesto de ensayo hasta que estas escurrían. La solución  
20 acuosa contenía 2.000 partes por millón del compuesto de  
ensayo.

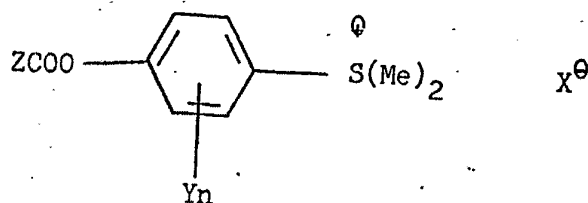
Las plantas se dejaron crecer durante 38 días más y  
luego se midió su altura y se comparó con las plantas tes-  
tigos no tratadas.

25 Todos los compuestos siguientes dan como resultado -  
una reducción mucho mayor del 15% en la altura de las --  
plantas tanto en el ensayo 1 como 2 anteriores.

30

29048

1



5

	<u>Z</u>	<u>Yn</u>	<u>X</u>
10	piperidino	2Me-5-iPr	MeSO <sub>4</sub>
	NMe <sub>2</sub>	3,5-diMe	MeSO <sub>4</sub>
	NMe <sub>2</sub>	2,5-diMe	MeSO <sub>4</sub>
	N(alil) <sub>2</sub>	2,5-diMe	MeSO <sub>4</sub>
	piperidino	2,5-diMe	MeSO <sub>4</sub>
15	piperidino	2,5-diMe	p-TolSO <sub>3</sub>
	NMe <sub>2</sub>	2,3,5-triMe	MeSO <sub>4</sub>
	morfolino	2,5-diMe	MeSO <sub>4</sub>
	morfolino	3,5-diMe	MeSO <sub>4</sub>

EJEMPLO 8

20

Plantas de soja en tiestos individuales y cultivadas en condiciones de invernadero se pulverizaron con soluciones acuosas del compuesto de ensayo en la etapa del desarrollo de 2 a 3 hojas. En cada caso la solución acuosa contenía 500 partes por millón del compuesto de ensayo y se aplicó hasta escurrimiento.

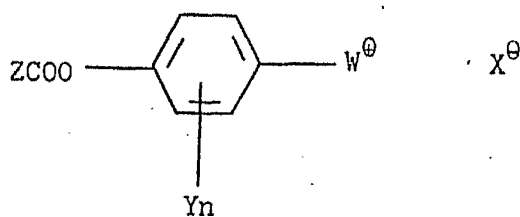
25

Quince días después se midió la altura de las plantas y se hizo una comparación con las plantas testigo que no habían sido tratadas con el compuesto del ensayo. Se calculó un porcentaje de reducción de la altura y todos los compuestos siguientes del invento originaron una reducción

30

1 en altura mayor del 25%.

5



	<u>Z</u>	<u>Yn</u>	<u>W</u>	<u>X</u>
10	NMe <sub>2</sub>	2,6-diMe	SMe <sub>2</sub>	MeSO <sub>4</sub>
	NMe <sub>2</sub>	2Me-5-iPr	SMe <sub>2</sub>	MeSO <sub>4</sub>
	piperidino	2Me-5-iPr	SMe <sub>2</sub>	MeSO <sub>4</sub>
	piperidino	2,6-diMe	SMe <sub>2</sub>	MeSO <sub>4</sub>
	NMe <sub>2</sub>	2,3,6-triMe	SMe <sub>2</sub>	MeSO <sub>4</sub>
15	NMe <sub>2</sub>	2,5-diMe	SMe <sub>2</sub>	MeSO <sub>4</sub>
	NMe <sub>2</sub>	3,5-diMe	SMe <sub>2</sub>	MeSO <sub>4</sub>
	N(alil) <sub>2</sub>	2,5-diMe	SMe <sub>2</sub>	MeSO <sub>4</sub>
	piperidino	2,5-diMe	SMe <sub>2</sub>	MeSO <sub>4</sub>
	N(Me)Ph	2,5-diMe	SMe <sub>2</sub>	MeSO <sub>4</sub>
20	morfolino	2,5-diMe	SMe <sub>2</sub>	pHSO <sub>3</sub>
	morfolino	2,5-diMe	SMe <sub>2</sub>	p-TolSO <sub>3</sub>
	piperidino	2,3,5-triMe	SMe <sub>2</sub>	MeSO <sub>4</sub>
	piperidino	2,5-diMe	SMe <sub>2</sub>	p-TolSO <sub>3</sub>
	NMe <sub>2</sub>	2,3,5-triMe	SMe <sub>2</sub>	MeSO <sub>4</sub>
25	NMe <sub>2</sub>	2,5-diMe	SMe <sub>2</sub>	p-TolSO <sub>3</sub>
	NMe <sub>2</sub>	2,5-diMe	S(Me)Et	p-TolSO <sub>3</sub>
	NMe <sub>2</sub>	2,5-diMe	S(Me)Et	EtSO <sub>4</sub>

30

29048

1

REIVINDICACIONES

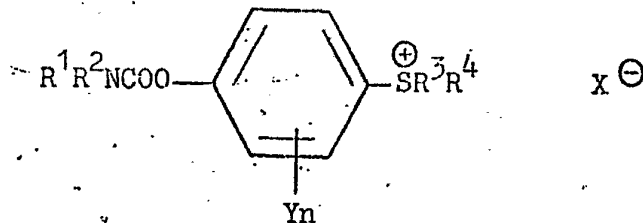
5

10

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento para preparar un compuesto de sulfonio regulador del crecimiento de las plantas de fórmula I

15



20

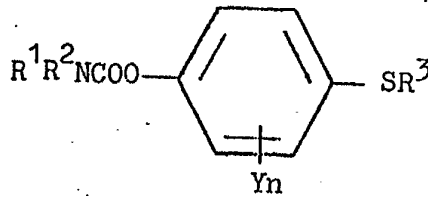
25

en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno alcoholo, alquenoilo, alquilo, cicloalcoholo o fenilo opcionalmente sustituido o - junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un anillo heterocíclico, Y es alcoholo, alcoxi o halógeno, n es 0 o un número entero de 1 a 3, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son cada uno metilo o etilo, y X es un equivalente de un anión, comprendiendo dicho procedimiento hacer reaccionar un compuesto de la fórmula

30

1

5



10

con un agente de alcoholación de la fórmula  $R^4X$  en el que X es el radical de un ácido fuerte.

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que  $R^1$  y  $R^2$  son ambos metilo o  $R^1$  y  $R^2$  junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un grupo de piperidina o morfolino.

15

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª y 2ª, en el que Y es metilo.

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que n es 2.

20

5ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que  $R^3$  y  $R^4$  son ambos metilo.

6ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que X es metil-sulfato o p-toluensulfonato.

25

7ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto producido es p-toluensulfonato de (4-pentametilencarbamoiloxi-2,5-dimetilfenil)dimetilsulfonio.

30

8ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto -

producido es metilsulfato de  $\square$ 4-(3-oxapentametilencarbamoiloxi)-2,5-dimetilfenil/dimetilsulfonio.

9a.- Un procedimiento para preparar un compuesto de sulfonio regulador del crecimiento de las plantas.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

10 Madrid, 11.ENE.1979  
P.A.

Alberto de Elizaburu  
Prof. Fedes.

15

20

25

30

MRS