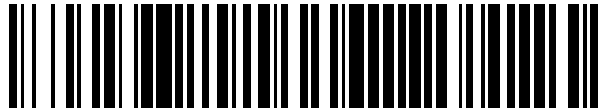


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 454 317**

51 Int. Cl.:

A23B 7/154 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2006 E 06847378 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2014 EP 1947955**

54 Título: **Dispositivos de generación de ciclopropanos para controlar procesos de maduración de productos agrícolas**

30 Prioridad:

18.11.2005 KR 20050110565

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

10.04.2014

73 Titular/es:

**YOO, SANG-KU (100.0%)
601-203, JUGONG APT. BYEOLYANG-DONG
GWACHEON-SI
GYEONGGI-DO 427-040, KR**

72 Inventor/es:

YOO, SANG-KU

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

ES 2 454 317 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Dispositivos de generación de ciclopropanos para controlar procesos de maduración de productos agrícolas

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un dispositivo para la generación de compuestos de ciclopropano. Más específicamente, la presente invención se refiere a un dispositivo para la generación de compuestos de ciclopropano, que puede lograr una preparación y pulverización *in situ* conveniente de compuestos de ciclopropano tales como ciclopropano, 1-metilciclopropano y similares, que se sabe que inhiben la acción del etileno asociado con procesos de maduración de plantas tales como frutas, flores, verduras y similares, según sea necesario.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 En general, pueden prepararse derivados de ciclopropano haciendo reaccionar haluros de alilo con bases fuertes [J. Org. Chem. 30 (1965) 2089-2090; y J. Org. Chem. 36 (1971) 1320-1321]. Además, con referencia a algunas publicaciones recientes incluyendo la patente estadounidense n.º 5.518.988, puede observarse que compuestos de ciclopropano que tienen una estructura relativamente sencilla, tales como ciclopropano, 1-metilciclopropano y similares, presentan excelentes efectos inhibidores sobre el proceso de maduración de las plantas [J. Agric. Food Chem. 53 (2005), 7565-7570; J. Agric. Food Chem. 51 (2003), 4680-4686; J. Agric. Food Chem. 51 (2003), 3858-3864; J. Agric. Food Chem. 51 (2003), 1189-1200; y J. Agric. Food Chem. 47 (1999), 2847-2853].

25 En particular, entre estos compuestos de ciclopropano, ciclopropano (punto de ebullición de -36 a -35°C/744 mmHg) y 1-metilciclopropano (punto de ebullición de 12°C/760 mmHg) están presentes en una fase gaseosa a temperatura ambiente y por tanto pueden tratarse fácilmente en todas partes de un espacio de almacenamiento de productos agrícolas, incluso sin un dispositivo de pulverización adicional.

30 Sin embargo, los compuestos de ciclopropano que incluyen ciclopropano y 1-metilciclopropano son químicamente inestables. Por tanto, si tales compuestos de ciclopropano no se almacenan a una baja temperatura (por debajo de -100°C), pueden experimentar fácilmente una pérdida de sus propiedades químicas mediante dimerización, etc. Con el fin de solucionar los problemas asociados con el almacenamiento de estos compuestos, se ha emprendido activamente una variedad de investigaciones para encontrar un método para el almacenamiento seguro de los compuestos de ciclopropano.

35 Por ejemplo, las patentes US n.ºs 6.017.849, 6.426.319, 6.444.619, 6.548.448, 6.762.153 y 6.953.540 dan a conocer métodos de almacenamiento seguros de derivados de ciclopropano, particularmente 1-metilciclopropano, y la aplicación de los mismos a sitios diana. Es decir, estas patentes dan a conocer la encapsulación de pequeñas moléculas tales como 1-metilciclopropano en macromoléculas tales como α -ciclodextrina. Más específicamente, se almacena de manera segura 1-metilciclopropano usando α -ciclodextrina, y se trata con agua complejo de α -ciclodextrina que contiene 1-metilciclopropano al usar el mismo para las aplicaciones deseadas. Las moléculas de agua añadida se filtran gradualmente en la α -ciclodextrina, conduciendo así a la liberación de 1-metilciclopropano al exterior, y por tanto el 1-metilciclopropano liberado actúa sobre las plantas para inhibir de ese modo la acción del etileno.

45 Sin embargo, las técnicas mencionadas anteriormente presentan diversas desventajas tales como una dificultad para preparar 1-metilciclopropano, un procedimiento separado de adsorción de 1-metilciclopropano en α -ciclodextrina tras la preparación de 1-metilciclopropano, un tratamiento del complejo de α -ciclodextrina que contiene 1-metilciclopropano con agua para liberar 1-metilciclopropano del complejo para el tratamiento de 1-metilciclopropano sobre las plantas, dando así como resultado un tiempo de procesamiento largo y un conocimiento técnico para tal tratamiento, y en consecuencia altos costes de procesamiento.

50 Con este fin, tal como se comentó anteriormente en el presente documento, existe una gran necesidad del desarrollo de una técnica que pueda lograr una preparación *in situ* conveniente de derivados de ciclopropano de una manera simplificada, seguida por un tratamiento directo de los mismos a las plantas. Las reivindicaciones 1 a 26 ilustran las realizaciones de la invención.

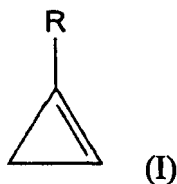
SUMARIO DE LA INVENCION

60 Por tanto, se ha realizado la presente invención para solucionar los problemas anteriores y otros problemas técnicos que aún no se han solucionado.

Específicamente, un objeto de la presente invención es proporcionar un dispositivo para la generación de compuestos de ciclopropano, que puede lograr una preparación *in situ* conveniente y aplicación inmediata de derivados de ciclopropano que tienen baja estabilidad en almacenamiento mediante un procedimiento simplificado.

65

- Según un aspecto de la presente invención, los objetos anteriores y otros pueden lograrse proporcionando un dispositivo para la generación de compuestos de ciclopropeno que puede lograr una preparación *in situ* directa y aplicación de compuestos de ciclopropeno que inhiben la acción del etileno que acelera el proceso de maduración de las plantas, comprendiendo el dispositivo una primera parte de almacenamiento para almacenar precursores de compuestos de ciclopropeno (“precursores de ciclopropeno”), una segunda parte de almacenamiento para almacenar reactivos de reacción que convierten los precursores de ciclopropeno en derivados de ciclopropeno mediante reacción química, y una parte de pulverización para pulverizar los derivados de ciclopropeno producidos mediante la reacción química entre los precursores de ciclopropeno y los reactivos de reacción.
- Por tanto, el dispositivo para la generación de compuestos de ciclopropeno según la presente invención se caracteriza porque se almacenan individualmente precursores de ciclopropeno que tienen una estabilidad química relativamente alta y reactivos de reacción que pueden inducir una conversión química de los precursores para dar compuestos deseados en elementos de almacenamiento separados, tomando en consideración que los derivados de ciclopropeno que inhiben el proceso de maduración de las plantas son químicamente inestables, y cuando se desea usar los derivados de ciclopropeno, se permite que los reactivos de reacción y los precursores de ciclopropeno se pongan en contacto y reaccionen entre sí para producir de ese modo productos deseados que entonces se pulverizan apropiadamente, proporcionando así una preparación *in situ* directa y aplicación conveniente de derivados de ciclopropeno.
- No hay ningún límite particular a los materiales y las configuraciones para la primera parte de almacenamiento para almacenar los precursores de ciclopropeno y la segunda parte para almacenar reactivos de reacción, siempre que puedan almacenar apropiadamente materiales de reacción, y puedan descargarlos tras la aplicación de los mismos. Por ejemplo, el elemento de almacenamiento puede estar en forma de un depósito que tiene una salida para el suministro de materiales de reacción en al menos un lado y hecho de un material inerte frente a los materiales y reactivos de reacción. Es decir, la parte de almacenamiento puede estar compuesta por el primer depósito de almacenamiento para almacenar los precursores de ciclopropeno y por el segundo depósito de almacenamiento para almacenar reactivos de reacción.
- En una realización específica, el dispositivo incluye además un recipiente de reacción interconectado selectivamente al primer depósito de almacenamiento y al segundo depósito de almacenamiento, y la parte de pulverización puede estar conectada al recipiente de reacción. Por tanto, los precursores de ciclopropeno y los reactivos de reacción, suministrados de depósitos de almacenamiento individuales, se ponen en contacto para experimentar una reacción química en el recipiente de reacción, produciendo de ese modo derivados de ciclopropeno, y los derivados de ciclopropeno resultantes se descargan a través de la parte de pulverización. Cuando sea apropiado, la parte de pulverización también puede estar integrada en el recipiente de reacción como parte del mismo.
- En otra realización, la parte de pulverización puede estar conectada directamente al segundo depósito de almacenamiento o de lo contrario puede estar integrada en el segundo depósito de almacenamiento como parte del mismo, y el primer depósito de almacenamiento puede estar interconectado selectivamente al segundo depósito de almacenamiento. Cuando sea apropiado, el dispositivo puede realizarse con una estructura diferente, en la que la parte de pulverización está conectada directamente al primer depósito de almacenamiento o de lo contrario está integrada en el primer depósito de almacenamiento como parte del mismo, y el segundo depósito de almacenamiento está interconectado selectivamente al primer depósito de almacenamiento.
- Tal como se usa en el presente documento, la expresión “interconectado selectivamente” significa que la parte de interconexión puede estar abierta o cerrada, si es necesario. Como ejemplo para este fin, puede hacerse mención de una estructura en la que cada depósito está interconectado mediante tuberías, y las tuberías están provistas de válvulas de control tales como llaves de tipo abierto-cerrado. Aún en otra realización, el dispositivo puede tener una estructura en la que depósitos individuales son adyacentes entre sí, se forman aberturas para interconexión en una zona contigua, y se instalan barreras de tipo abierto-cerrado en las aberturas.
- En una realización preferida, para pulverizar fácilmente los derivados de ciclopropeno resultantes, el dispositivo puede incluir además una parte de suministro de portador para un gas portador como medio hacia la parte de pulverización. Los ejemplos del gas portador pueden incluir gas inerte tal como nitrógeno, aire y similares. La parte de suministro de portador puede ser, por ejemplo, un compresor para inducir una corriente de gas. La parte de suministro de portador está conectada al recipiente de reacción o al segundo depósito de almacenamiento (o al primer depósito de almacenamiento) en las realizaciones comentadas anteriormente y facilita por tanto la migración de los derivados de ciclopropeno a la parte de pulverización.
- La parte de pulverización en el dispositivo de la presente invención puede tener diversas configuraciones, y puede incluir opcionalmente, por ejemplo, una boquilla para controlar una dirección y cantidad de pulverización de los derivados de ciclopropeno, un calentador para facilitar la evaporación de derivados de ciclopropeno líquidos y un filtro para eliminar impurezas químicas producidas a partir de la reacción.
- Los derivados de ciclopropeno preparados en el dispositivo de la presente invención son un material representado por la fórmula I a continuación:



5 en la que R es hidrógeno; un alquilo C₁-C₁₀ tal como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, pentilo, isopentilo, hexilo, heptilo, octilo, fenilo, metoximetilo, metoxietilo, etoximetilo o etoxietilo; o un alquilo sustituido que contiene oxígeno, nitrógeno, azufre, silicio o halógeno.

10 Preferiblemente, el derivado de ciclopropeno es un material que es gaseoso o puede evaporarse fácilmente a temperatura ambiente. Por ejemplo, puede hacerse mención de ciclopropeno, 1-metilciclopropeno, 1-etilciclopropeno, 1-propilciclopropeno, 1-butilciclopropeno, 1-pentilciclopropeno, 1-hexilciclopropeno, 1-heptilciclopropeno, 1-octilciclopropeno y cualquier combinación de los mismos.

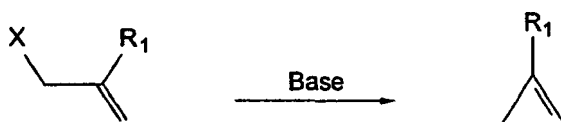
15 Particularmente, ciclopropeno y 1-metilciclopropeno en sí mismos son gaseosos a temperatura ambiente, y por tanto pueden descargarse fácilmente a los alrededores, sin usar elementos separados adicionales en el dispositivo de la presente invención. Además, precursores de los mismos son químicamente estables y por tanto pueden almacenarse fácilmente.

20 El derivado de ciclopropeno puede prepararse mediante diversos métodos de síntesis conocidos en la técnica. Métodos representativos son los siguientes.

Como primer método, el derivado de ciclopropeno puede prepararse haciendo reaccionar un haluro de alilo o equivalente del mismo con una base [J. Org. Chem. 36 (1971), 1320-1321; J. Org. Chem. 30 (1965), 2089-2090; y patente estadounidense n.º 6.452.060].

25 El esquema de reacción para el procedimiento de síntesis anterior es el siguiente.

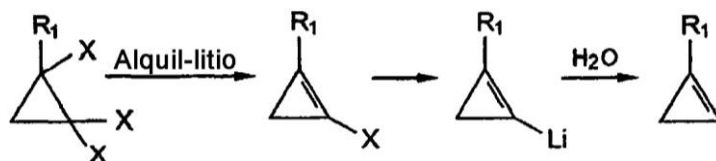
[Esquema de reacción 1]



30 Como segundo método, el derivado de ciclopropeno puede prepararse mediante la reacción de una base fuerte tal como metil-litio con trihalociclopropano que puede obtenerse fácilmente a partir de la reacción de halo-olefina y dihalocarbeno. En este procedimiento, pueden obtenerse aniones halociclopropeno y ciclopropenilo controlando un equivalente de la base [J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1986, 1845-1854; y J. Chem. Soc. Perkin Trans 1, 1993, 321-326].

35 Específicamente, cuando se usan de 2 a 3 equivalentes de la base con respecto a la cantidad del trihalociclopropano, esto produce de este modo los aniones de ciclopropenilo que reaccionan con agua para producir inmediatamente derivados de ciclopropeno. La reacción para el procedimiento de síntesis anterior la siguiente.

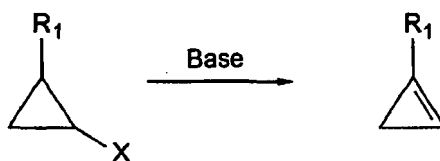
40 [Esquema de reacción 2]



45 Como tercer método, el derivado de ciclopropeno puede prepararse simplemente mediante la reacción de halociclopropeno con una base. En el presente documento, puede prepararse halociclopropeno reduciendo el dihalociclopropeno producido a partir de la reacción de olefina y dihalocarbeno [Synthesis, 1974, 190; y Russian J. de Org. Chem. 15 (1979) 853-859]. El esquema de reacción para el procedimiento de síntesis anterior es el siguiente.

50

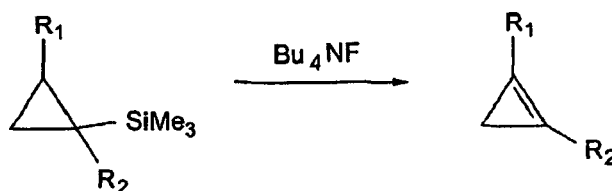
[Esquema de reacción 3]



5 Como cuarto método, el derivado de ciclopropeno puede prepararse mediante la reacción de 1-trialquilsilil-2-halociclopropano o un equivalente químico del mismo con aniones fluoruro (F⁻) [J. Am. Chem. Soc., 113 (1991), 5084-5085; J. Am. Chem. Soc., 113 (1991), 7980-7984; Tetrahedron Lett. 36 (1995), 3457-3460; Tetrahedron Lett. 16 (1975) 3383-3386; J. Org. Chem. 65 (2000), 6217-6222; y J. Chem. Soc. Perkin Trans 1, 1993, 945].

10 El esquema de reacción para el procedimiento de síntesis anterior es el siguiente.

[Esquema de reacción 4]



15 En el esquema de reacción 4, si R₁ es hidrógeno, R₂ es hidrógeno o un alquilo tal como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo o pentilo, y si R₂ es hidrógeno, R₁ es hidrógeno o un alquilo tal como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo.

20 Por tanto, en el dispositivo de la presente invención, los precursores de ciclopropeno almacenados en la primera parte de almacenamiento pueden ser haluro de alilo o equivalentes del mismo, trihalociclopropano o equivalentes del mismo, halociclopropano o equivalentes del mismo y 1-silil-2-halociclopropano o equivalentes del mismo, y el reactivo de reacción almacenado en la segunda parte de almacenamiento es una base o un material de anión fluoruro.

25 En primer lugar, los precursores usados en los procedimientos de síntesis para la preparación de los derivados de ciclopropeno se revisarán específicamente a continuación en el presente documento.

30 En el primer método de síntesis, el haluro de alilo o equivalentes del mismo, como precursor para la preparación de los derivados de ciclopropeno, pueden seleccionarse del grupo que consiste en 3-cloropropeno, 3-bromopropeno, 2-metil-3-cloropropeno, 2-metil-3-bromopropeno, 2-metil-3-yodopropeno, 2-etil-3-cloropropeno, 2-etil-3-bromopropeno, 2-etil-3-yodopropeno, 2-metil-3-metanosulfoniloxipropeno, 2-metil-3-bencenosulfoniloxipropeno y cualquier combinación de los mismos.

35 En el segundo método de síntesis, el trihalociclopropano o equivalentes del mismo, como precursor para la preparación de los derivados de ciclopropeno, pueden seleccionarse del grupo que consiste en 1,2,2-triclorociclopropano, 1,2,2-tribromociclopropano, 1-bromo-2,2-diclorociclopropano, 1-cloro-2,2-dibromociclopropano, 1-metil-1,2,2-triclorociclopropano, 1-metil-1,2,2-tribromociclopropano, 1-metil-1-bromo-2,2-diclorociclopropano, 1-metil-1-cloro-2,2-dibromociclopropano, 1-etil-1,2,2-triclorociclopropano, 1-etil-1,2,2-tribromociclopropano, 1-etil-1-bromo-2,2-diclorociclopropano, 1-etil-1-cloro-2,2-dibromociclopropano y cualquier combinación de los mismos.

40 En el tercer método de síntesis, el halociclopropano o equivalentes del mismo pueden seleccionarse del grupo que consiste en clorociclopropano, bromociclopropano, yodociclopropano, ciclopropano-metanosulfonato, ciclopropano-bencenosulfonato, ciclopropano-toluenosulfonato, 1-cloro-1-metilciclopropano, 1-bromo-1-metilciclopropano, 1-yodo-1-metilciclopropano, 1-metanosulfonilo-1-metilciclopropano, 1-cloro-1-etilciclopropano, 1-bromo-1-etilciclopropano, 1-yodo-1-etilciclopropano, 1-metanosulfonilo-1-etilciclopropano, 1-cloro-2-metilciclopropano, 1-cloro-2-etilciclopropano y cualquier combinación de los mismos.

50 En el cuarto método de síntesis, 1-trialquilsilil-2-halociclopropano o equivalentes del mismo, como precursor para la preparación de los derivados de ciclopropeno, pueden seleccionarse del grupo que consiste en 1-trimetilsilil-2-clorociclopropano, 1-trimetilsilil-2-bromociclopropano, 1-trimetilsilil-2-metanosulfoniloxiciclopropano, 1-trimetilsilil-2-bencenosulfoniloxiciclopropano, 1-trimetilsilil-2-toluenosulfoniloxiciclopropano, 1-metil-1-trimetilsilil-2-clorociclopropano, 1-metil-1-trimetilsilil-2-bromociclopropano, 1-metil-1-trimetilsilil-2-metanosulfoniloxiciclopropano, 1-metil-1-trimetilsilil-2-bencenosulfoniloxiciclopropano, 1-metil-1-trimetilsilil-2-toluenosulfoniloxiciclopropano, 2-metil-1-

trimetilsilil-2-clorociclopropano, 2-metil-1-trimetilsilil-2-bromociclopropano, 2-metil-1-trimetilsilil-2-metanosulfoniloxiciclopropano, 2-metil-1-trimetilsilil-2-bencenosulfoniloxiciclopropano, 2-metil-1-trimetilsilil-2-toluenosulfoniloxiciclopropano, 3-metil-1-trimetilsilil-2-clorociclopropano, 3-metil-1-trimetilsilil-2-bromociclopropano, 3-metil-1-trimetilsilil-2-metanosulfoniloxiciclopropano, 3-metil-1-trimetilsilil-2-bencenosulfoniloxiciclopropano, 3-metil-1-trimetilsilil-2-toluenosulfoniloxiciclopropano, 1-etil-1-trimetilsilil-2-clorociclopropano, 1-etil-1-trimetilsilil-2-bromociclopropano, 1-etil-1-trimetilsilil-2-metanosulfoniloxiciclopropano, 1-etil-1-trimetilsilil-2-bencenosulfoniloxiciclopropano, 1-etil-1-trimetilsilil-2-toluenosulfoniloxiciclopropano y cualquier combinación de los mismos.

Además, el grupo trimetilsililo puede estar en diversas formas de derivados de sililo tales como trietilsililo, tripropilsililo, trifenilsililo, trimetoxisililo, trietoxisililo, t-butildimetilsililo, dimetilmetoxisililo, dimetiletoxilisilo, dimetilpropoxisililo, dimetilisopropoxisililo, dimetil-terc-butoxisililo y similares.

Además, la base y el material de ión fluoruro usados como reactivos de reacción se ilustrarán específicamente a continuación en el presente documento.

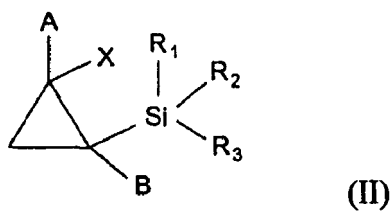
Los ejemplos de la base que pueden usarse en la presente invención pueden incluir bases fuertes tales como NaNH_2 , KNH_2 , LiNH_2 , NaNMe_2 , KNMe_2 , LiNMe_2 , NaNEt_2 , LiNEt_2 , NaNiPr_2 , LiNiPr_2 , $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$, $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$, MeLi , EtLi , PrLi , BuLi , t-BuLi , s-BuLi , PhLi , NaOMe , KOMe , NaOEt , KOEt , NaOPr , NaOBu , t-BuONa , t-BuOK , NaH , KH , LiH y similares.

Los ejemplos del material de ión fluoruro que pueden usarse en la presente invención pueden incluir sales de fluoruro en forma de sales de alquil o arilamonio, tales como Bu_4NF , Pr_3NF , Me_4NF , Et_4NF , pentil_4NF , hexil_4NF , BnBu_3NF , BnPr_3NF , BnMe_3NF y BnEt_3NF , y sales de fluoruro inorgánicas tales como NaF , LiF , KF y similares.

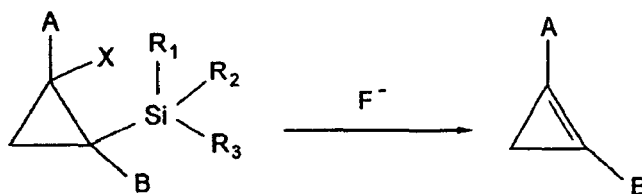
Entre los métodos de síntesis mencionados anteriormente, se prefiere más el cuarto método que usa fluoruro, no sólo porque bases fuertes tales como metil-litio, butil-litio, fenil-litio, amida de sodio, amida de litio, diisopropilamida de litio, t-butóxido de potasio y t-butóxido de sodio son dañinas y peligrosas, sino también porque el cuarto es un método de generación de compuestos de ciclopropeno más exacto y rápido.

Por tanto, el dispositivo para la generación de compuestos de ciclopropeno basado en el cuarto método de síntesis, como realización particularmente preferida de la presente invención, se describirá con más detalle a continuación en el presente documento.

Pueden prepararse convenientemente derivados de ciclopropeno mezclando simplemente β -halociclopropilsilano representado por la fórmula II a continuación o sus equivalentes químicos del mismo con un material de ión fluoruro o poniéndolos en contacto entre sí. Una reacción de este tipo puede expresarse mediante el esquema de reacción 5 a continuación:



[Esquema de reacción 5]



en el que, R_1 , R_2 y R_3 son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo o alcoxilo C_1 - C_{10} , alilo C_3 - C_{10} , o halógeno, tal como Me, Et, Pr, Bu, t-Bu, i-Bu, Ph, Tol, MeO, EtO, PrO, BuO, cloro, flúor, bromo;

uno de A y B es hidrógeno, y el otro es hidrógeno, un alquilo, alqueno o alquinilo C_1 - C_8 o arilo tal como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, pentilo, isopentilo, hexilo, heptilo, octilo, fenilo, etenilo, etinilo, metoximetilo, metoxietilo, etoximetilo y etoxietilo, o un alquilo, alqueno o alquinilo sustituido que contiene oxígeno o halógeno; y

X es un grupo saliente apropiado que contiene un halógeno tal como cloro, flúor, bromo o yodo, u oxígeno (O), azufre (S), selenio (Se), nitrógeno (N) o fósforo (P).

5 Con respecto a los grupos salientes que contienen oxígeno (O), azufre (S), selenio (Se), nitrógeno (N) o fósforo (P), los ejemplos representativos del grupo saliente que contiene oxígeno (O) incluyen ROSO₂-O-, RSO₂-O-, RSO-O-, RSO-, R-O-, RCO-O-, ROCO-O-, RNHCO-O-, RSe-O-, (RO)₂P-O- y (RO)₂PO-O-;

10 los ejemplos representativos del grupo saliente que contiene azufre (S) o selenio (Se) incluyen ROSO₂-, RSO₂-, RSO-, RS-, ROSO-, ROS-, RSe y RSeO-; y

los ejemplos representativos del grupo saliente que contiene nitrógeno (N) o fósforo (P) incluyen R₃N-, R₂N-, RNH-, NH₂-, R₂P-, R₃P⁺-, (RO)₂P- y (RO)₂PO-.

15 Además, la reacción para sintetizar los derivados de ciclopropeno haciendo reaccionar el β-halociclopropilsilano o sus equivalentes químicos del mismo con el material de ión fluoruro recubierto sobre un material inorgánico tal como sílice o alúmina es un método estable y conveniente que puede emplearse en la reacción para la síntesis de un derivado de ciclopropeno altamente lábil tal como espiropentadieno (J. Am. Chem. Soc., 113 (1991), 5084-5085) u oxaespiropenteno (Org. Lett., 1 (1999), 115-116), representados por las siguientes fórmulas estructurales:

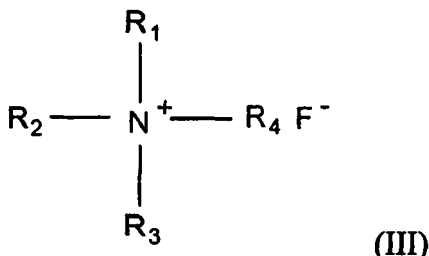


<Espiropentadieno>



<Oxaespiropenteno>

20 El material de ión fluoruro puede ser preferiblemente fluoruro de tetraalquilamonio representado por la fórmula III a continuación:



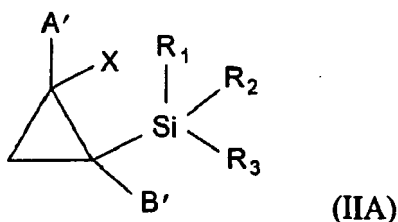
30 en la que R₁, R₂, R₃ y R₄ son cada uno independientemente alquilo C₁-C₂₀ o arilo, tal como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, decilo, fenilo o bencilo.

35 El material de ión fluoruro puede usarse tal cual o puede disolverse en un disolvente para su uso. Particularmente, el material de ión fluoruro puede usarse en una adsorción del mismo sobre una partícula sólida tal como silicato, alúmina, arcilla, arena, resina polimérica o similares. Como resultado, puede simplificarse adicionalmente la constitución del dispositivo.

40 Por tanto, en una realización preferida, se llenan partículas sólidas, cuya superficie se recubrió con el material de ión fluoruro como reactivo de reacción, en el segundo depósito de almacenamiento al que la parte de pulverización está directamente o está integrada como parte del mismo, y el primer depósito de almacenamiento está interconectado selectivamente al segundo depósito de almacenamiento. Por tanto, puede prepararse un dispositivo que tiene un tamaño compacto.

45 Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método de almacenamiento de los productos agrícolas cosechados tales como frutas, flores y verduras, usando el dispositivo anteriormente mencionado para la generación de derivados de ciclopropeno. Las técnicas de inhibición del proceso de maduración de frutas y similares usando los derivados de ciclopropeno se conocen bien en la técnica, y por tanto se omitirá la descripción detallada de las mismas.

Entre los precursores ilustrados con respecto a la preparación de los derivados de ciclopropeno que inhiben la acción del etileno que acelera el proceso de maduración de las plantas, los derivados de β -halociclopropilsilano representados por la fórmula IIA son compuestos novedosos en sí mismos:



en la que R_1 , R_2 y R_3 son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo o alcoxilo C_1 - C_{10} , alilo C_3 - C_{10} o halógeno;

al menos uno de A' y B' es hidrógeno; si A' es hidrógeno, B' es hidrógeno, metilo o etilo; y si B' es hidrógeno, A' es hidrógeno, metilo o etilo; y

X es un grupo saliente que contiene un halógeno, oxígeno (O), azufre (S), selenio (Se), nitrógeno (N) o fósforo (P).

Entre los derivados de β -halociclopropilsilano representados por la fórmula IIA, en la técnica se conocen materiales de fórmula IIA en la que A' es un alquilo que tiene más de tres átomos de carbono, pero los materiales de fórmula IIA en la que A' y B' son tal como se definieron anteriormente son materiales novedosos. El inventor de la presente invención ha confirmado que estos materiales novedosos también pueden usarse como precursores útiles para la preparación de derivados de ciclopropeno.

Entre ellos, se prefieren compuestos de fórmula IIA en la que B' es hidrógeno, y A' es hidrógeno, metilo o etilo.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Los objetos anteriores y otros, características y otras ventajas de la presente invención se entenderán más claramente a partir de la siguiente descripción detallada tomada junto con los dibujos adjuntos, en los que:

las figuras 1 y 2 son vistas esquemáticas que muestran un dispositivo para la generación de derivados de ciclopropeno según una realización de la presente invención; y

la figura 3 es una vista esquemática que muestra un dispositivo para la generación de derivados de ciclopropeno según otra realización de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE REALIZACIONES PREFERIDAS

A continuación en el presente documento, se describirá la presente invención con más detalle con referencia a los dibujos adjuntos.

La figura 1 muestra esquemáticamente un dispositivo para la generación de derivados de ciclopropeno según una realización de la presente invención.

Haciendo referencia la figura 1, un dispositivo 100 para la generación de derivados de ciclopropeno incluye un primer depósito de almacenamiento 120 para almacenar precursores de ciclopropeno como materiales de partida, un segundo depósito de almacenamiento 130 para almacenar una base o material de ión fluoruro como reactivo de reacción, un recipiente de reacción 110 para la reacción del precursor de ciclopropeno y el reactivo de reacción, y un filtro 150 para eliminar impurezas de reacción.

El precursor de ciclopropeno y el reactivo de reacción se introducen respectivamente en una cantidad dada en el recipiente de reacción 110 mediante una válvula de control 140, y se someten a reacción química para sintetizar derivados de ciclopropeno. Los derivados de ciclopropeno así sintetizados se filtran a través de un filtro 150 rodeado por un serpentín de calentamiento 151 conectado a una fuente de alimentación 152, y después se pulverizan al exterior a través de una boquilla 160.

La figura 2 muestra esquemáticamente un dispositivo para la generación de derivados de ciclopropeno según otra realización de la presente invención.

Haciendo referencia la figura 2, en un dispositivo 200 para la generación de derivados de ciclopropeno, se coloca un material de ión fluoruro, adsorbido sobre gel de sílice (no mostrado), en un recipiente de reacción 210, un lado del cual está provisto de un compresor 230 para la inyección de aire en el recipiente de reacción. Los precursores de

ciclopropeno en un depósito de almacenamiento 220 se introducen en el recipiente de reacción 210 mediante una válvula de control 240, y el aire inyectado a través del compresor 230 sirve para guiar los derivados de ciclopropeno sintetizados en el recipiente de reacción 210 hacia un filtro 250. Los derivados de ciclopropeno así guiados pasan a través del filtro 250, el exterior del cual está provisto de un serpentín de calentamiento 251, y se descargan mediante una boquilla de pulverización 260 al exterior. Además, no hay necesidad de un depósito de almacenamiento separado para almacenar el reactivo de reacción, dado que el material de ión fluoruro usado como reactivo de reacción se adsorbe sobre la superficie de gel de sílice en el recipiente de reacción 210.

Aunque el dispositivo 200 para generar derivados de ciclopropeno está configurado para tener una estructura que facilita la evaporación de los derivados de ciclopropeno sintetizados mediante el compresor 230 y el serpentín de calentamiento 251, ciclopropeno y 1-metilciclopropeno en sí mismos son gaseosos a temperatura ambiente y por tanto pueden evaporarse directamente y descargarse a los alrededores sin instalación de un dispositivo de evaporación adicional tal como el compresor 230 o el serpentín de calentamiento 251.

La figura 3 muestra esquemáticamente un dispositivo para la generación de derivados de ciclopropeno según una realización adicional de la presente invención.

Haciendo referencia a la figura 3, un dispositivo 300 para la generación de derivados de ciclopropeno incluye un recipiente de reacción 310 en el que se sintetizan derivados de ciclopropeno, un inyector 320 para suministrar precursores de ciclopropeno, y un compresor 330 para suministrar aire en el recipiente de reacción 310.

Se coloca fluoruro de tetrabutamonio (Bu_4NF), adsorbido sobre gel de sílice (no mostrado), en el recipiente de reacción 310 y reacciona con los precursores de ciclopropeno suministrados por el inyector 320 para sintetizar derivados de ciclopropeno. Los derivados de ciclopropeno así sintetizados se pulverizan al exterior mediante el medio del flujo de aire suministrado mediante el compresor 330.

EJEMPLOS

Ahora se describirá la presente invención con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos. Estos ejemplos sólo se proporcionan para ilustrar la presente invención y no deben interpretarse como limitativos del alcance y del espíritu de la presente invención.

Ejemplo 1: Síntesis de 1-metilciclopropeno a partir de cloruro de metalilo

Se disolvieron 1,8 g de cloruro de metalilo en 3 ml de decano anhidro y se añadió adicionalmente decano anhidro para obtener un volumen de 5 ml de la disolución resultante que entonces se colocó en un depósito I. Se colocaron 20 ml de una disolución de fenil-litio 2,0 M en ciclohexano en un depósito II. Se fijó una válvula de inyección de tal manera que se descargó la disolución del depósito I a una velocidad de 0,1 ml/min. en el depósito II, en condiciones de temperatura ambiental. Y después, con el fin de fomentar la descarga de gas 1-metilciclopropeno generado a partir del depósito II, se mantuvo un flujo de aire a una velocidad de flujo de 100 ml/min. instalando un pequeño compresor en un extremo del depósito II. En este momento, se recogió el gas descargado mediante una boquilla y se sometió a análisis de peso molecular usando CG/EM. Como resultado, se confirmó que el gas detectado era 1-metilciclopropeno y un isómero del mismo (PM: 54).

Ejemplo 2: Síntesis de 1-metilciclopropeno a partir de 1-metil-1,2,2-tribromociclopropano

Se disolvieron 2,95 g de 1-metil-1,2,2-tribromociclopropano, obtenido a partir de la reacción de 2-bromopropeno y bromoformo, en 5 ml de decano anhidro, y se añadió adicionalmente decano anhidro para obtener un volumen de 10 ml de la disolución resultante que entonces se colocó en un depósito I. Se colocaron 20 ml de una disolución de butil-litio 2,0 M en decano en un depósito II. Se fijó una válvula de inyección de tal manera que en condiciones de temperatura ambiental, se descargaron las disoluciones del depósito I y del depósito II a una velocidad de 0,1 ml/min. y 0,2 ml/min. en otro recipiente de reacción, depósito III, respectivamente. Se mezclaron homogéneamente las disoluciones así descargadas en el depósito III, y tras alcanzar más de 2 ml del volumen de disolución de reacción, se dejaron rebosar espontáneamente y caer lentamente en un cubo de agua que contenía 10 ml de agua. Y después, con el fin de fomentar la descarga de gas 1-metilciclopropeno generado a partir del cubo de agua, se mantuvo un flujo de aire a una velocidad de flujo de 100 ml/min. instalando un pequeño compresor en un extremo del cubo de agua. Se recogió el gas descargado en el cubo de agua mediante la boquilla y se sometió a análisis de peso molecular usando CG/EM. Como resultado, se confirmó que el gas analizado estaba compuesto por 1-metilciclopropeno y un isómero del mismo (PM: 54).

Ejemplo 3: Síntesis de ciclopropeno a partir de bromociclopropano

Se colocaron 1,5 g de bromociclopropano en un depósito I y se colocaron 20 ml de disolución al 15% de t-butoxido de potasio en t-butanol en un depósito II. Después de eso, se liberó lentamente la disolución del depósito I a una velocidad de 1,0 ml/min. en el depósito II. Y después, con el fin de fomentar la descarga de gas ciclopropeno generado a partir del depósito II, se mantuvo un flujo de aire a una velocidad de flujo de 100 ml/min. instalando un

pequeño compresor en un extremo del depósito II. En este momento, se recogió el gas descargado mediante una boquilla del depósito II y se sometió a análisis de peso molecular usando CG/EM. Como resultado, se confirmó que el gas analizado estaba compuesto por ciclopropeno y un isómero del mismo (PM: 40).

5 Ejemplo 4: Síntesis de ciclopropeno a partir de 1-cloro-2-(trimetilsilil)ciclopropano

(1) Preparación de 1-cloro-2-(trimetilsilil)ciclopropano

10 Se colocaron 2,0 g de viniltrimetilsilano y 17,0 g de diclorometano en un matraz de fondo redondo de tres bocas de 100 ml y se enfriaron hasta 0°C en un baño de hielo. Se agitó vigorosamente la disolución de reacción mientras se añadían gradualmente 70 ml de una disolución de metil-litio 1,6 M en éter a lo largo de 30 min. Se calentó la disolución de reacción hasta temperatura ambiente y después se agitó durante otros 30 min. Se añadieron 20 ml de salmuera saturada a la disolución. Se separó una fase de éter de la mezcla, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro (MgSO₄) y se concentró manteniendo la fase de éter a 60°C de un baño de agua. Se destiló el concentrado resultante a de 25 a 45°C en condiciones de vacío usando un aspirador para así obtener 0,23 g de un líquido transparente. El líquido así obtenido era una disolución en etil éter en la que estaban disueltos juntos dos isómeros, es decir mezclas trans y cis de 1-cloro-2-(trimetilsilil)ciclopropano. A continuación se facilitan los resultados de ¹H-RMN para el isómero principal de la mezcla.

20 ¹H-RMN (CDCl₃, δ): 2,83-2,87 (1H, m), 0,98-1,06 (1H, m), 0,72-0,81 (1H, m), 0,16-0,25 (1H, m), 0,128 (9H, s).

(2) Preparación de ciclopropeno

25 Se añadieron 100 g de una disolución acuosa al 75% de fluoruro de tetrabutilamonio (Bu₄NF) a 500 ml de metanol y se mezcló homogéneamente la disolución con 425 g de polvo de gel de sílice finamente triturado. Se calentó la mezcla hasta 80°C para eliminar exhaustivamente por destilación disolvente a vacío. Se llenaron 5 g del gel de sílice así tratado y exhaustivamente secado (Bu₄NF al 15% sobre gel de sílice) en una varilla de vidrio hueca y se taparon apretadamente ambos extremos de la varilla de vidrio con algodón. Con el fin de inducir un flujo de aire dentro de la varilla de vidrio en un sentido, se mantuvo el flujo de aire a una velocidad de flujo de 100 ml/min., instalando un pequeño compresor en un extremo de la varilla de vidrio. Se inyectaron simultáneamente 2,0 ml de la disolución en etil éter que contenía el 10% de 1-cloro-2-(trimetilsilil)ciclopropano, sintetizado en la sección (1), en una entrada de aire de la varilla de vidrio usando una jeringa. Se recogió gas descargado desde el extremo opuesto de la varilla de vidrio durante 1 hora y se analizaron los constituyentes del gas usando un sistema de análisis de CG/EM. Se confirmó que el gas recogido contenía ciclopropeno (PM: 40).

35 Ejemplo 5: Síntesis de 1-metilciclopropeno a partir de 1-metil-1-(metanosulfonilo)-2-(trimetilsilil)ciclopropano

(1) Síntesis de 1-metil-1-hidroxi-2-(trimetilsilil)ciclopropano

40 Se cargaron 2,02 g de magnesio y 30 ml de etil éter en un matraz de fondo redondo de tres bocas de 100 ml al que entonces se le añadieron gradualmente 6,3 g de 2-cloropropano para preparar una solución de Grignard. Se añadieron 10,7 g de isopropóxido de titanio (IV) y 3,7 g de viniltrimetilsilano a otro matraz de fondo redondo de tres bocas de 100 ml enfriado hasta -78°C y se añadió gradualmente al mismo la solución de Grignard preparada anteriormente a lo largo de 30 min. Se calentó la disolución de reacción así preparada hasta -50°C y se agitó vigorosamente durante 2 horas. Se mantuvo la disolución de reacción a -50°C mientras se añadían gradualmente 3,5 g de acetato de etilo a lo largo de 30 min. Se calentó la disolución de reacción hasta -20°C, se agitó vigorosamente durante 1 hora, se calentó hasta 0°C y después se agitó vigorosamente durante 1 hora adicional. Se calentó la disolución de reacción hasta temperatura ambiente y se añadieron 7 ml de salmuera saturada a la disolución. Se filtró la disolución resultante a través de Celite que entonces se lavó exhaustivamente una vez más con 20 ml de éter. Se secó el filtrado así obtenido sobre sulfato de magnesio anhidro (MgSO₄) y se concentró mediante la evaporación de disolvente a un bajo vacío a una baja temperatura de menos de 30°C. Se destiló el concentrado resultante (35-50°C/0,1 mmHg) para así dar 2,2 g de 1-metil-1-hidroxi-2-(trimetilsilil)ciclopropano como mezcla de dos isómeros, es decir isómeros trans y cis en una razón de 3 a 5:1. A continuación se facilitan los resultados de ¹H-RMN y ¹³C-RMN para el isómero principal (isómero trans) de la mezcla.

55 ¹H-RMN (CDCl₃, δ): 1,934 (1H, a, -OH), 0,985 (1H, dd), 0,394 (1H, dd), 0,064 (1H, dd), 0,022 (9H, s).

¹³C-RMN (CDCl₃, δ): 56,178, 23,551, 18,255, 14,106, -0,859.

60 A continuación se facilitan los resultados de ¹³C-RMN para el isómero minoritario (isómero cis) de la mezcla.

¹³C-RMN (CDCl₃, δ): 57,085, 27,140, 18,065, 14,370, -0,587.

(2) Síntesis de 1-metil-1-(metanosulfonilo)-2-(trimetilsilil)ciclopropano

65

Se disolvieron 2,2 g de una mezcla trans y cis de 1-metil-1-hidroxi-2-(trimetilsilil)ciclopropano, preparada en la sección 1, en 15 ml de diclorometano y se añadieron 1,7 g de trietilamina a la disolución resultante. Se enfrió la mezcla de reacción hasta 0°C, se añadieron gradualmente 1,8 g de cloruro de metanosulfonilo a la misma y se agitó vigorosamente la mezcla durante 1 hora. Se añadieron 5 ml de una disolución saturada de NaHCO₃ a la mezcla de reacción, terminando así la reacción. Se separó una fase orgánica, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro (MgSO₄) y se concentró mediante destilación a bajo vacío a baja temperatura de menos de 30°C. Aunque puede usarse directamente sin ninguna purificación adicional, se purificó finamente el concentrado mediante destilación a vacío (65-70°C/0,1 mmHg). Como resultado, se obtuvieron 2,8 g de 1-metil-1-(metanosulfonilo)-2-(trimetilsilil)ciclopropano como mezcla de isómeros cis y trans en una razón de 3 a 4:1. A continuación se facilitan los resultados de ¹H-RMN y ¹³C-RMN para el isómero principal (isómero trans) de la mezcla.

¹H-RMN (CDCl₃, δ): 1,705 (3H, s), 1,399 (1H, dd), 0,584 (1H, dd), 0,539 (1H, dd), 0,074 (9H, s).

¹³C-RMN (CDCl₃, δ): 67,348, 40,075, 21,539, 16,053, 12,712, -1,197.

A continuación se facilitan los resultados de ¹³C-RMN para el isómero minoritario (isómero cis) de la mezcla.

¹³C-RMN (CDCl₃, δ): 68,709, 40,073, 24,333, 16,985, 13,248, -1,106.

(3) Síntesis de 1-metilciclopropeno

Se disolvieron 2,65 g de 1-metil-1-(metanosulfonilo)-2-(trimetilsilil)ciclopropano preparado en la sección (2) en 3 ml de diglima y entonces se colocó la disolución resultante en un depósito I. Se disolvieron 3,0 g de fluoruro de tetrabutilamonio en 6 ml de diglima y se colocó la disolución resultante en un depósito II. Se fijó una válvula de inyección de tal manera que la disolución de depósito I se descargó a una velocidad de 0,2 ml/min. en el depósito II, en condiciones de temperatura ambiental. Y después, con el fin de fomentar la descarga de gas 1-metilciclopropeno generado a partir del depósito II, se mantuvo un flujo de aire a una velocidad de flujo de 100 ml/min. instalando un pequeño compresor en un extremo del depósito II. Y después, se hizo pasar el gas descargado mediante una boquilla a través de una disolución acuosa al 15% de NaOH para eliminar productos secundarios tales como fluoruro de trimetilsililo. En consecuencia, se trató el gas resultante usando una trampa de nieve carbónica/acetona (-78°C) para dar 0,2 g de líquido transparente. Se sometió el líquido a CG/EM, ¹H-RMN y ¹³C-RMN. Como resultado, se confirmó que el líquido era 1-metilciclopropeno puro (PM: 54). A continuación se facilitan los resultados de ¹H-RMN y ¹³C-RMN.

¹H-RMN (CDCl₃, δ): 6,42 (1H, s), 2,14 (3H, s), 0,88 (2H, s).

¹³C-RMN (CDCl₃, δ): 116,73, 98,58, 12,88, 6,10.

Ejemplo 6: Síntesis de 1-metilciclopropeno a partir de 1-metil-1-(metanosulfonilo)-2-(dimetilisopropoxisilil)ciclopropano

(1) Síntesis de 1-metil-1-hidroxi-2-dimetilisopropoxisilil)ciclopropano

El procedimiento de síntesis fue el mismo que en la sección 1 del ejemplo 5 excepto porque se usaron 3,6 g de clorodimetilvinilsilano en lugar de viniltrimetilsilano. Por tanto, se obtuvo 1-metil-1-hidroxi-2-(trimetilsilil)ciclopropano (35-50°C/0,01 mmHg) como una mezcla de dos isómeros, es decir isómeros trans y cis en una razón de 3 a 4:1. A continuación se facilitan los resultados de ¹H-RMN para el isómero principal (isómero trans) de la mezcla.

¹H-RMN (CDCl₃, δ): 4,13 (1H, m), 1,51 (3H, s), 1,18 (3H, d), 1,15 (3H, d), 1,03 (1H, dd), 0,54 (1H, dd), 0,18 (1H, dd), 0,13 (3H, s), 0,12 (3H, s).

(2) Síntesis de 1-metil-1-(metanosulfonilo)-2-(dimetilisopropoxisilil)ciclopropano

El procedimiento de síntesis fue el mismo que en la sección 2 del ejemplo 5 excepto porque se usó derivado de dimetilisopropoxisililo en lugar de derivado de trimetilsililo.

Por tanto, se obtuvo 1-metil-1-(metanosulfonilo)-2-(dimetilisopropoxisilil)ciclopropano (55-60°C/0,1 mmHg) como una mezcla de dos isómeros, es decir isómeros trans y cis en una razón de 3 a 4:1. A continuación se facilitan los resultados de ¹H-RMN para el isómero principal (isómero trans) de la mezcla.

¹H-RMN (CDCl₃, δ): 4,02 (1H, m), 2,97 (3H, s), 1,76 (3H, s), 1,42 (1H, dd), 1,15 (6H, d), 0,72 (1H, dd), 0,59 (1H, dd), 0,21 (3H, s), 0,19 (3H, s).

(3) Síntesis de 1-metilciclopropeno

El procedimiento de síntesis fue el mismo que en la sección 3 del ejemplo 5 excepto porque se usó derivado de dimetilisopropoxisililo en lugar de derivado de trimetilsililo. Además, en este caso no se adaptó un filtro de NaOH acuoso para eliminar productos secundarios tales como especies de sililo.

- 5 Por tanto, cuando se trató el gas descargado mediante una boquilla usando una trampa de nieve carbónica/acetona (-78°C), se condensó un líquido transparente y se sometió a análisis de peso molecular usando CG/EM. Se confirmó que el líquido era 1-metilciclopropeno puro (PM: 54).

Ejemplo 7: Síntesis de 1-etilciclopropeno a partir de 1-etil-1-(etanosulfonilo)-2-(trimetilsilil)ciclopropano

10

(1) Síntesis de 1-etil-1-hidroxi-2-(trimetilsilil)ciclopropano

De manera similar al método facilitado en la sección (1) del ejemplo 5, se usaron 2,02 g de magnesio y 6,3 g de 2-cloropropano para preparar una solución de Grignard. Se enfrió la solución resultante hasta -78°C y se hizo reaccionar con 10,7 g de isopropóxido de titanio (IV) y 3,7 g de viniltrimetilsilano. Se calentó la disolución de reacción así preparada hasta -50°C y se agitó vigorosamente durante 2 horas. Se mantuvo la disolución de reacción a -50°C mientras se añadían gradualmente 4,1 g de propionato de etilo a lo largo de 30 min. Se calentó la disolución de reacción hasta -20°C, se agitó vigorosamente durante 1 hora, se calentó hasta 0°C y después se agitó vigorosamente durante 1 hora adicional. Se calentó la disolución de reacción hasta temperatura ambiente y se añadieron 7 ml de salmuera fuerte a la disolución. Se filtró la disolución resultante a través de Celite que entonces se lavó exhaustivamente una vez más con 20 ml de éter. Se secó el filtrado así obtenido sobre sulfato de magnesio anhidro (MgSO₄) y se concentró mediante destilación de disolvente a baja temperatura de menos de 30°C. Se destiló el concentrado resultante en condiciones de alto vacío (35-50°C/0,01 mmHg) para así obtener 2,6 g de 1-etil-1-hidroxi-2-(trimetilsilil)ciclopropano como una mezcla de isómeros cis y trans. Se purificó la mezcla mediante cromatografía en gel de sílice para separar sólo el isómero trans. A continuación se facilitan los resultados de ¹H-RMN para el isómero trans.

¹H-RMN (CDCl₃, δ): 1,94 (1H, a), 1,68 (1H, m), 1,48 (1H, a), 1,10 (3H, t), 0,96 (1H, dd), 0,36 (1H, dd), 0,08 (1H, dd), 0,03 (9H, s).

30

(2) Síntesis de 1-etil-1-(etanosulfonilo)-2-(trimetilsilil)ciclopropano

Se disolvieron 2,5 g de 1-etil-1-hidroxi-2-(trimetilsilil)ciclopropano preparado en la sección (1) en 15 ml de diclorometano y se añadieron 2,3 g de trietilamina a la disolución resultante. Se enfrió la disolución de reacción así preparada hasta 0°C, se añadieron gradualmente 1,8 g de cloruro de etanosulfonilo a la misma y se agitó vigorosamente la mezcla durante 1 hora. Se añadieron 5 ml de una disolución saturada de NaHCO₃ a la disolución de reacción, terminando así la reacción. Se separó una fase orgánica de la disolución de reacción, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro (MgSO₄) y se concentró mediante destilación de disolvente a baja temperatura de menos de 30°C. Aunque puede usarse directamente sin ningún tratamiento adicional, se purificó el concentrado resultante mediante cromatografía en gel de sílice usando hexano y acetato de etilo para obtener 1,62 g de 1-etil-1-(etanosulfonilo)-2-(trimetilsilil)ciclopropano como un isómero trans puro. A continuación se facilitan los resultados de ¹H-RMN y ¹³C-RMN para el isómero trans.

¹H-RMN (CDCl₃, δ): 3,06 (2H, q), 2,13 (1H, m), 1,53 (1H, dd), 1,40 (3H, t), 1,32 (1H, m), 1,17 (1H, t), 0,68 (1H, dd), 0,48 (1H, dd), 0,09 (9H, s).

45

¹³C-RMN (CDCl₃, δ): 71,852, 46,928, 28,459, 14,710, 13,311, 10,513, 8,211, -1,088.

(3) Síntesis de 1-etilciclopropeno

50

Se disolvieron 0,50 g de 1-etil-1-(etanosulfonilo)-2-(trimetilsilil)ciclopropano preparado en la sección (2) en 3 ml de triglima. Se empaquetaron 5 g de Bu₄NF al 15% soportado en alúmina (Aldrich 33,195-3) en una varilla de vidrio. Mientras se mantenía el flujo de aire a una velocidad de flujo de 1 l/min. usando un pequeño compresor, se inyectó simultáneamente la disolución de 1-etil-1-(etanosulfonilo)-2-(trimetilsilil)ciclopropano en una entrada de aire de la varilla de vidrio usando una jeringa. Se recogió el gas descargado desde el extremo opuesto de la varilla de vidrio y se analizaron los constituyentes del gas usando una CG/EM. Se confirmó que el gas analizado contenía 1-etilciclopropeno (PM: 68).

60

Ejemplo experimental 1: Efectos inhibidores de compuestos de ciclopropeno sobre la maduración del tomate

Se fabricó un cubo (60 x 60 x 60 cm) usando una placa de plástico acrílico transparente. Se equipó la superficie superior del cubo con dos válvulas para la inyección de aire y el escape. Inmediatamente antes de comenzar las fases de maduración roja, se cosecharon 20 tomates azules y se dividieron en un grupo de tratamiento y un grupo control que entonces se colocaron en recipientes de plástico acrílico, respectivamente. Entre dos recipientes de plástico, se trató el grupo de tratamiento con 1-metilciclopropeno generado mediante inyección de 3 ml de disolución

65

de diglima que contenía 0,2 g de 1-metil-1-(metanosulfonilo)-2-(trimetilsilil) ciclopropano {sintetizado en la sección (2) del ejemplo 5} en una columna empaquetada con 5 g de gel de sílice recubierto con Bu₄NF al 15% {preparado en la sección (2) del ejemplo 4} mientras se mantenía el flujo de aire a una velocidad de flujo de 2 l/min. usando un pequeño compresor (véase la figura 3).

5 Se trataron tomates del grupo de tratamiento durante 1 hora según el método mencionado anteriormente y entonces se dejaron durante 12 horas mientras se cerraba la válvula. Y después, se observaron los tomates del grupo de tratamiento y los tomates del grupo de control para observar la progresión de pasar a color rojo. Basándose en los resultados de la observación, se evaluó la progresión de la maduración de los tomates. En la tabla 1 a continuación se facilitan los resultados así obtenidos.

10 En el presente documento, se clasificó el grado de maduración de los tomates en una escala de 0 a 5:

0: Ningún color rojo similar a cuando se cosecharon tomates completamente verdes

15 5: Madurado completamente a un color rojo oscuro

De 1 a 4: Color rojo entre la escala de 0 y 5

20 Por tanto, un valor más alto representa un color de tomate más rojo.

[Tabla 1]

Grado de maduración	0		1		2		3		4		5	
	Tratado	Control	Tratado	Control	Tratado	Control	Tratado	Control	Tratado	Control	Tratado	Control
Día 0	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Día 1	10	8	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0
Día 2	10	4	0	3	0	3	0	0	0	0	0	0
Día 3	9	0	1	3	0	4	0	3	0	0	0	0
Día 4	8	0	1	2	1	3	0	3	0	2	0	0
Día 5	8	0	1	0	0	2	1	3	0	3	0	2
Día 6	6	0	2	0	1	0	0	2	1	3	0	5
Día 7	6	0	2	0	1	0	0	0	0	2	1	8
Día 8	5	0	2	0	1	0	1	0	0	0	1	10
Día 9	2	0	3	0	2	0	1	0	1	0	1	10
Día 10	1	0	1	0	3	0	2	0	1	0	2	10

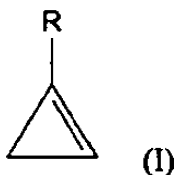
5 A partir de los resultados de la tabla 1, puede observarse que los tomates del grupo control comenzaron a madurar tras el 1 día, la mayoría de ellos iniciaron el proceso de maduración tras aproximadamente 3 días, y la mayoría de ellos maduraron completamente tras 7 días. Mientras tanto, puede observarse que los tomates del grupo de tratamiento comenzaron el proceso de maduración tras aproximadamente 3 días y la mayoría de ellos no mostraron una maduración completa ni siquiera tras 10 días. Como tal, puede confirmarse que 1-metilciclopropeno generado mediante el dispositivo de la presente invención muestra efectos inhibidores significativos sobre el proceso de maduración de tomates.

10 **APLICABILIDAD INDUSTRIAL**

15 Tal como resulta evidente a partir de lo anterior, la presente invención proporciona un dispositivo que, de manera sencilla y conveniente, puede lograr la preparación y la descarga de compuestos de ciclopropeno tales como ciclopropeno, 1-metilciclopropeno, 1-etilciclopropeno y similares, que se conoce ampliamente que inhiben la acción del etileno que acelera un proceso de maduración de productos agrícolas tales como frutas, flores, verduras, y similares, según sea necesario. Por tanto, se espera que el dispositivo de la presente invención mejore notablemente la capacidad de almacenamiento de productos agrícolas cosechados en granjas y almacenes.

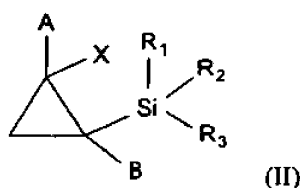
REIVINDICACIONES

1. Dispositivo para la generación de compuestos de ciclopropeno, que puede lograr una preparación *in situ* directa y aplicación de compuestos de ciclopropeno que inhiben la acción del etileno que acelera el proceso de maduración de las plantas, comprendiendo el dispositivo una primera parte de almacenamiento en la que se almacenan precursores de compuestos de ciclopropeno ("precursores de ciclopropeno"), una segunda parte de almacenamiento en la que se almacenan reactivos de reacción que convierten los precursores de ciclopropeno en derivados de ciclopropeno mediante reacción química, y una parte de pulverización para pulverizar los derivados de ciclopropeno producidos mediante la reacción química entre los precursores de ciclopropeno y los reactivos de reacción.
2. Dispositivo según la reivindicación 1, en el que la primera parte de almacenamiento es un primer depósito de almacenamiento y la segunda parte de almacenamiento es un segundo depósito de almacenamiento, un recipiente de reacción está incluido adicionalmente y está interconectado selectivamente al primer depósito de almacenamiento y al segundo depósito de almacenamiento, y la parte de pulverización está conectada al recipiente de reacción.
3. Dispositivo según la reivindicación 1, en el que la primera parte de almacenamiento es un primer depósito de almacenamiento y la segunda parte de almacenamiento es un segundo depósito de almacenamiento, la parte de pulverización está conectada directamente al segundo depósito de almacenamiento o está integrada en el segundo depósito de almacenamiento como parte del mismo, y el primer depósito de almacenamiento está interconectado selectivamente al segundo depósito de almacenamiento.
4. Dispositivo según la reivindicación 1, en el que, para una fácil pulverización de los derivados de ciclopropeno, el dispositivo incluye además una parte de suministro de portador para suministrar un gas portador como medio hacia la parte de pulverización.
5. Dispositivo según la reivindicación 1, en el que la parte de pulverización incluye uno o más de una boquilla para controlar una dirección y cantidad de pulverización de los derivados de ciclopropeno, un calentador para facilitar la evaporación de derivados de ciclopropeno líquidos o sólidos a temperatura ambiente o la activación en fase gaseosa de derivados de ciclopropeno gaseosos a temperatura ambiente y un filtro para eliminar impurezas de los reactantes.
6. Dispositivo según la reivindicación 1, en el que el derivado de ciclopropeno es un material representado por la fórmula I:



en la que R es hidrógeno; un alquilo C₁-C₁₀; o un alquilo sustituido que contiene oxígeno, nitrógeno, azufre, silicio o halógeno.

7. Dispositivo según la reivindicación 1, en el que el derivado de ciclopropeno se selecciona del grupo que consiste en ciclopropeno, 1-metilciclopropeno, 1-etilciclopropeno, 1-propilciclopropeno, 1-butilciclopropeno, 1-pentilciclopropeno, 1-hexilciclopropeno, 1-heptilciclopropeno, 1-octilciclopropeno y cualquier combinación de los mismos.
8. Dispositivo según la reivindicación 1, en el que el precursor de ciclopropeno almacenado en la primera parte de almacenamiento (120, 220) es haluro de alilo o equivalentes del mismo, trihalociclopropano o equivalentes del mismo, halociclopropano o equivalentes del mismo, o 1-trialquil-silil-2-halociclopropano o equivalentes del mismo, y el reactivo de reacción almacenado en la segunda parte de almacenamiento (130, 230) es una base o un material de anión fluoruro.
9. Dispositivo según la reivindicación 8, en el que 1-trialquil-silil-2-halociclopropano o equivalentes del mismo como precursor de ciclopropeno almacenado en la primera parte de almacenamiento (120, 220) son β-halociclopropilsilano representado por la fórmula II o haloequivalentes químicos del mismo:

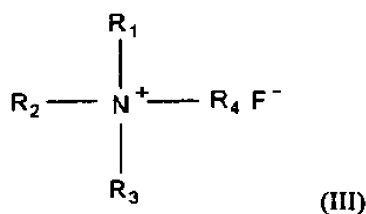


en la que R_1 , R_2 y R_3 son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo o alcoxilo C_1 - C_{10} , alilo C_3 - C_{10} , halógeno;

5 uno de A y B es hidrógeno, y el otro es hidrógeno, un alquilo, alqueno o alquínilo C_1 - C_8 o arilo; o un alquilo, alqueno o alquínilo sustituido que contiene oxígeno o halógeno; y

10 X es un grupo saliente que contiene un halógeno, oxígeno (O), azufre (S), selenio (Se), nitrógeno (N) o fósforo (P).

10. Dispositivo según la reivindicación 8, en el que el material de ión fluoruro es fluoruro de tetraalquilamonio representado por la fórmula III:



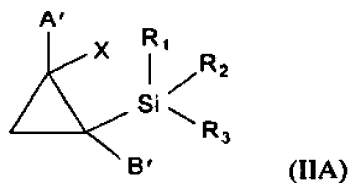
15 en la que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son cada uno independientemente alquilo C_1 - C_{20} o arilo.

20 11. Dispositivo según la reivindicación 10, en el que el propio material de ión fluoruro está disuelto en un disolvente o adsorbido sobre partículas sólidas.

25 12. Dispositivo según la reivindicación 11, en el que se llenan partículas sólidas que tienen una superficie recubierta con el material de ión fluoruro como reactivo de reacción en el segundo depósito de almacenamiento como segunda parte de almacenamiento, la parte de pulverización está conectada directamente al segundo depósito de almacenamiento o está integrada en el segundo depósito de almacenamiento como parte del mismo, y el primer depósito de almacenamiento como primera parte de almacenamiento está interconectado selectivamente al segundo depósito de almacenamiento.

30 13. Método para tratar y almacenar productos agrícolas cosechados, usando el dispositivo para la generación de compuestos de ciclopropeno según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

14. Derivados de β -halociclopropilsilano representados por la fórmula IIA:



35 en la que R_1 , R_2 y R_3 son cada uno independientemente hidrógeno; alquilo o alcoxilo C_1 - C_{10} , alilo C_3 - C_{10} o halógeno;

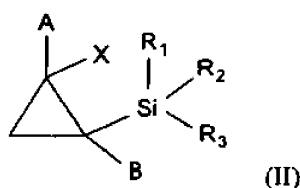
40 al menos uno de A' y B' es hidrógeno; si A' es hidrógeno, B' es hidrógeno, metilo o etilo; y si B' es hidrógeno, A' es hidrógeno, metilo o etilo; y

X es un grupo saliente que contiene un halógeno, oxígeno (O), azufre (S), selenio (Se), nitrógeno (N) o fósforo (P).

45 15. Método para la preparación *in situ* directa y aplicación de compuestos de ciclopropeno, en el que se usa un dispositivo que comprende una primera parte de almacenamiento (120), una segunda parte de almacenamiento (130), un recipiente de reacción (110) y una parte de pulverización (160), que comprende

las siguientes etapas:

- almacenar precursores de compuestos de ciclopropano en dicha primera parte de almacenamiento (120);
- 5 - almacenar reactivos de reacción que convierten los precursores de ciclopropano en derivados de ciclopropano mediante reacción química en dicha segunda parte de almacenamiento (130);
- introducir dichos precursores de compuestos de ciclopropano y dichos reactivos de reacción de dicha primera parte (120) y segunda parte de almacenamiento (130) en dicho recipiente de reacción (110) de modo que experimentan una reacción química ; y
- 10 - pulverizar los derivados de ciclopropano producidos mediante la reacción química a través de dicha parte de pulverización (160) al exterior de dicho recipiente de reacción (110).
- 15 16. Método según la reivindicación 15, en el que la primera parte de almacenamiento (120) es un primer depósito de almacenamiento, la segunda parte de almacenamiento (130) es un segundo depósito de almacenamiento, y el recipiente de reacción (110) está incluido adicionalmente y está interconectado selectivamente al primer depósito de almacenamiento y al segundo depósito de almacenamiento, y la parte de pulverización (160) está conectada al recipiente de reacción (110).
- 20 17. Método según la reivindicación 15, en el que la primera parte de almacenamiento (120) es un primer depósito de almacenamiento y la segunda parte de almacenamiento (130) es un segundo depósito de almacenamiento, la parte de pulverización (160) está conectada directamente al segundo depósito de almacenamiento o está integrada en el segundo depósito de almacenamiento como parte del mismo, y el primer depósito de almacenamiento está interconectado selectivamente al segundo depósito de almacenamiento.
- 25 18. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, en el que la parte de pulverización (160) incluye uno o más de una boquilla para controlar una dirección y cantidad de pulverización de los derivados de ciclopropano, un calentador para facilitar la evaporación de derivados de ciclopropano líquidos o sólidos a temperatura ambiente o la activación en fase gaseosa de derivados de ciclopropano gaseosos a temperatura ambiente y un filtro para eliminar impurezas de los reactivos.
- 30 19. Método para la preparación *in situ* directa y aplicación de compuestos de ciclopropano, en el que se usa un dispositivo que comprende una primera parte de almacenamiento (220, 320), un recipiente de reacción (210, 310) y una parte de suministro de portador (230, 330), que comprende las siguientes etapas:
- 35 - almacenar precursores de compuestos de ciclopropano en dicha primera parte de almacenamiento (220, 320);
- 40 - almacenar reactivos de reacción que convierten los precursores de ciclopropano en derivados de ciclopropano mediante reacción química en dicho recipiente de reacción (210, 310);
- 45 - introducir dichos precursores de compuestos de ciclopropano en dicho recipiente de reacción (210, 310) de modo que experimentan una reacción química; y
- suministrar un gas portador mediante una parte de suministro de portador (230, 330) para pulverizar los derivados de ciclopropano al exterior de dicho recipiente de reacción (210, 310).
- 50 20. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 19, en el que el precursor de ciclopropano es haluro de alilo o equivalentes del mismo, trihalociclopropano o equivalentes del mismo, halociclopropano o equivalentes del mismo, o 1-trialquilsilil-2-halociclopropano o equivalentes del mismo, y el reactivo de reacción almacenado en la segunda parte de almacenamiento (130, 230) es una base o un material de anión fluoruro.
- 55 21. Método según la reivindicación 20, en el que 1-trialquilsilil-2-halociclopropano o equivalentes del mismo como precursor de ciclopropano almacenado son β -halociclopropilsilano representado por la fórmula II o haloequivalentes químicos del mismo:

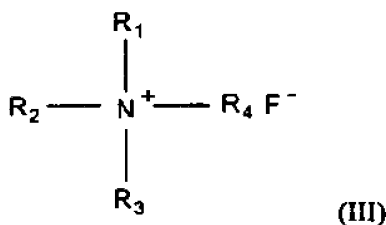


en la que R_1 , R_2 y R_3 son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo o alcoxilo C_1 - C_{10} , alilo C_3 - C_{10} , halógeno;

5 uno de A y B es hidrógeno, y el otro es hidrógeno, un alquilo, alqueniilo o alquinilo C_1 - C_8 o arilo; o un alquilo, alqueniilo o alquinilo sustituido que contiene oxígeno o halógeno; y

10 X es un grupo saliente que contiene un halógeno, oxígeno (O), azufre (S), selenio (Se), nitrógeno (N) o fósforo (P).

22. Método según la reivindicación 20, en el que el material de ión fluoruro es fluoruro de tetraalquilamonio representado por la fórmula III:

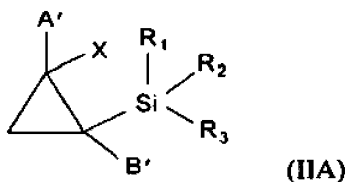


15 en la que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son cada uno independientemente alquilo C_1 - C_{20} o arilo.

20 23. Método según la reivindicación 20 ó 21, en el que el propio material de ión fluoruro está disuelto en un disolvente o adsorbido sobre partículas sólidas.

24. Método según la reivindicación 23, en el que se llenan partículas sólidas que tienen una superficie recubierta con el material de ión fluoruro como reactivo de reacción en el segundo depósito de almacenamiento como segunda parte de almacenamiento (130, 230), la parte de pulverización (160, 260) está conectada directamente al segundo depósito de almacenamiento o está integrada en el segundo depósito de almacenamiento como parte del mismo, y el primer depósito de almacenamiento como primera parte de almacenamiento (120, 220) está interconectado selectivamente al segundo depósito de almacenamiento.

30 25. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 19, en el que el precursor de ciclopropeno es derivados de β -halociclopropilsilano representados por la fórmula IIA :



35 en la que R_1 , R_2 y R_3 son cada uno independientemente hidrógeno; alquilo o alcoxilo C_1 - C_{10} , alilo C_3 - C_{10} , o halógeno;

40 al menos uno de A' y B' es hidrógeno; si A' es hidrógeno, B' es hidrógeno, metilo o etilo; y si B' es hidrógeno, A' es hidrógeno, metilo o etilo; y

X es un grupo saliente que contiene un halógeno, oxígeno (O), azufre (S), selenio (Se), nitrógeno (N) o fósforo (P).

45 26. Método para tratar y almacenar productos agrícolas cosechados, en el que se pulverizan sobre dichos productos agrícolas cosechados derivados de ciclopropeno producidos mediante el método según una cualquiera de las reivindicaciones 15-25.

FIG. 1

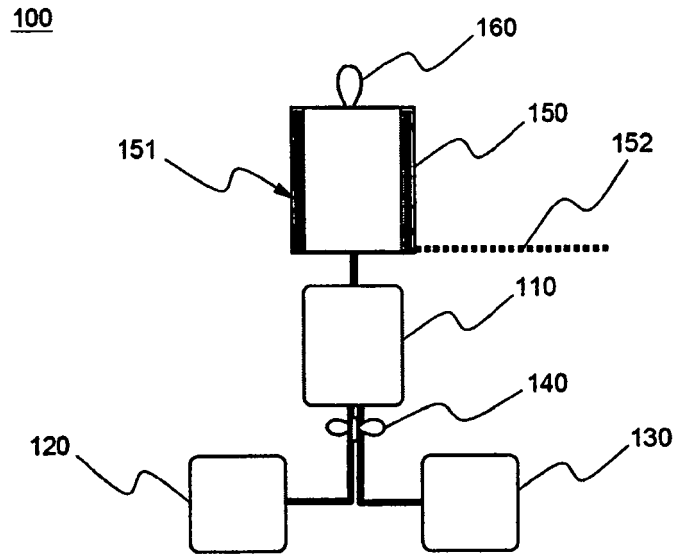


FIG. 2

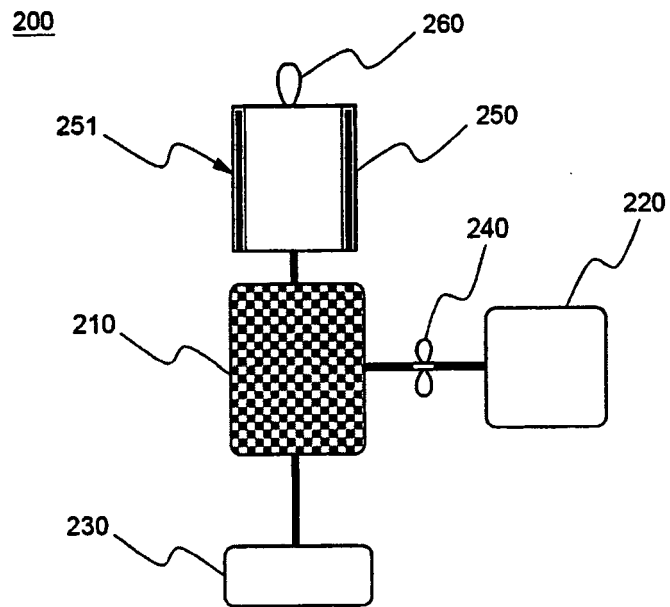


FIG. 3

