

REGISTRACION
CLAS. 007 001
SUBCLAS. E N

PATENTE DE INVENCION

Le A 12 482-3p.

3842313



Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de
derivados del ácido 2-cloroetano-(tiano)-fosfónico.

Solicitante: FARBEFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad
alemana, residente en: Leverkusen-Bayerwerk,
Alemania.

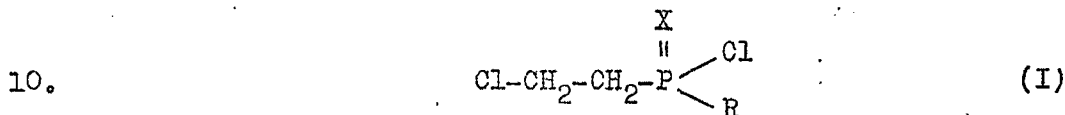
384231



La presente invención se refiere a nuevos derivados del ácido 2-cloroetano-(tiono)-fosfónico que poseen propiedades reguladoras del crecimiento de las plantas, así como a un procedimiento para su obtención.

5. Ya es sabido (véase la patente holandesa 6.802.633) que el ácido 2-cloroetanofosfónico tiene propiedades reguladoras del crecimiento de las plantas.

Se ha descubierto ahora que los nuevos derivados del ácido 2-cloroetano-(tiono)-fosfónico de fórmula general

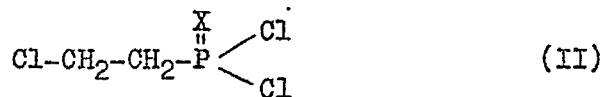


en la que X significa un átomo de oxígeno o de azufre y R significa un resto ariloxi, en caso dado sustituido por grupos hidroxilo, alquilo, halógeno o nitro, o un resto monoarilamino o monoalquilo inferior-amino con 1 a 6 átomos de carbono, tienen fuertes propiedades reguladoras del crecimiento de las plantas.

15.

También se ha descubierto que se obtienen los derivados del ácido 2-cloroetano-(tiono)fosfónico de fórmula (I) si los dicloruros del ácido 2-cloroetano-(tiono)fosfónico de fórmula general

20.



en la que X tiene el significado arriba indicado, se hace reaccionar con fenoles o aminas primarias de fórmula general



25.

en la que R tiene el significado arriba indicado, pudiendo presentarse los fenoles, en caso dado, también en forma de sus sales alcalinas, alcalino-térreas o amónicas, en caso dado,

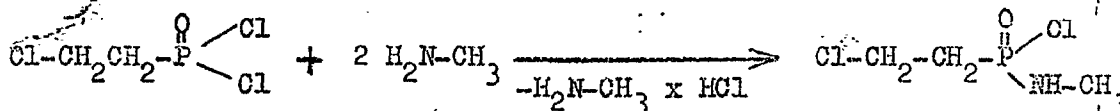
384231



en presencia de un disolvente.

5. Sorprendentemente los derivados del ácido 2-cloroetano-(tiono)fosfónicos de la presente invención muestran un efecto regulador del crecimiento de las plantas considerablemente mejor que el ácido 2-cloroetanofosfónico, conocido según el actual estado de la técnica y que es la sustancia activa químicamente más similar con igual campo de actividad. Las sustancias de la presente invención representan por lo tanto un valioso enriquecimiento de la técnica.

10. Empleando el dicloruro del ácido 2-cloroetano-fosfónico y la metilamina como productos de partida se puede representar el desarrollo de la reacción mediante el siguiente esquema de fórmulas



15. Los productos de partida están definidos en forma general por las fórmulas (II) y (III).

20. En la fórmula (III) R significa preferentemente un resto feniloxi, sin sustituir, o sustituido por el grupo nitro, metilo o bien hidroxilo y/o cloro, un resto monofenilamino o monoalquilo inferior-amino con 1 a 4 átomos de carbono.

Como ejemplos de las aminas o bien de los fenoles utilizables según la presente invención sean mencionados, en detalle:

25. La fenilamina, metilamina, etilamina, n-propilamina, isopropilamina, así como la n-, sec.-, terc.- é iso-butilamina; el 2-, 3- y 4-clorofenol, el 2-, 3- y 4-nitrofenol; el 2-, 3- y 4-metilfenil, así como la resorcina, la pirocate-

384231



quina y la hidroquinona.

Los dicloruros de ácido 2-cloroetano-(tiono)fosfónicos, las aminas primarias y los fenoles a emplear como productos de partida son en general conocidos y se pueden obtener según métodos conocidos.

5.

Como disolventes o bien diluyentes entran en consideración en la realización del procedimiento de la presente invención, además del agua, también todos los disolventes o bien diluyentes orgánicos inertes. Se encuentran entre éstos,

10.

preferentemente, todos los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, en caso dado clorados, tales como el benceno, el tolueno, el xileno, la bencina, el cloruro metilénico, el cloroformo, el tetracloruro de carbono, el clorobenceno, los éteres, tales como el dietil- y dibutiléter, el dioxano, además, las cetonas, tales como la acetona, la metiletil-, metilisopropil- y metilisobutilcetona, además los nitrilos, tales como el acetonitrilo.

15.

Como aceptores de ácido entran en consideración todos los aceptores de ácido usuales. Han demostrado ser especialmente adecuados los carbonatos alcalinos, tales como el carbonato sódico y potásico, y los alcoholatos alcalinos tales como el metilato o bien etilato sódico o potásico, además las aminas alifáticas, aromáticas o heterocíclicas, por ejemplo, la trietilamina, la dimetilamina, la dimetilanilina, la dimetilbencilamina y la piridina. Preferentemente se emplea como

20.

25.

aceptor de ácido aproximadamente un equivalente molar en exceso de la amina a emplear de fórmula general (III).

Las temperaturas de reacción pueden variar en un amplio margen. Por lo general se trabaja entre -10° y 50° , preferentemente a 0° a 20°C .

30.



Las reacciones se realizan por lo general a presión normal.

5. En la realización del procedimiento de la presente invención se emplean por 2 moles de dicloruro de ácido 2-cloroetano-(tiono)fosfónico 2 moles de amina primaria ó bien 1 mol de fenol y aproximadamente 1 mol del aceptor de ácido ó 1 mol de fenolato alcalino, alcalino-térreo o bien amónico. La reacción se efectúa en agua o en un disolvente adecuado, en la mayoría de los casos a temperatura ambiente.

10. La elaboración se realiza según métodos usuales. Las sustancias de la presente invención se obtienen en la mayoría de los casos en forma de un aceite incoloro hasta débilmente teñido de amarillo, viscoso, insoluble en agua, que no se puede destilar sin que se descomponga, pero que mediante
15. la llamada "destilación empezante", es decir, mediante un calentamiento prolongado bajo presión reducida a temperaturas moderadamente elevadas se libera de las últimas partes volátiles y se puede purificar de esta manera. Para su caracterización sirven, ante todo, el índice de refracción así como el análisis elemental.

20. Los derivados del ácido 2-cloroetano-(tiono)-fosfónico interfieren en la actuación fisiológica del crecimiento de las plantas y por esta razón se pueden emplear como reguladores del crecimiento de las plantas.

25. Los distintos efectos de estas sustancias activas dependen esencialmente del momento de su empleo, referido al estado de desarrollo de la semilla o de la planta, así como de las concentraciones empleadas.

30. Los reguladores del crecimiento de las plantas se emplean para distintas finalidades que están relacionadas con

384231



el estado de desarrollo de las plantas. Así se puede inhibir o fomentar con los reguladores del crecimiento de las plantas la germinación de las semillas en dependencia de la concentración utilizada. Esta inhibición o fomentación se refiere al desarrollo de los brotes.

5.

Por las sustancias activas se puede influenciar el estado latente de los brotes, es decir, la rítmica anual endógena, de manera que las plantas broten o florezcan por ejemplo, en un momento en el que normalmente no muestren una disponibilidad para brotar o florecer.

10.

El crecimiento de los brotes o de las raíces se puede fomentar o inhibir por las sustancias activas en dependencia de su concentración. Así es posible, por ejemplo, inhibir muy fuertemente el crecimiento de una planta totalmente desarrollada o también dotar a la planta de un hábito más fuerte o provocar un crecimiento enano.

15.

De interés económico es, por ejemplo, la inhibición del crecimiento de hierbas en los bordes de las calles y caminos. Además se puede inhibir el crecimiento de las superficies de césped mediante reguladores del crecimiento, con lo que se puede reducir la frecuencia de los cortes de hierba.

20.

Durante el crecimiento de la planta se puede multiplicar también la ramificación lateral por una rotura química de la dominante apical. En esto se tiene especial interés, por ejemplo, en el aumento por plántones de las plantas. En dependencias de la concentración también es sin embargo posible inhibir el crecimiento de los brotes laterales, por ejemplo, para evitar en las plantas de tabaco, después de la decapitación, el desarrollo de brotes laterales y fomentar de esta manera el crecimiento de las hojas.

30.



5.

En la influenciación de la formación de flores se puede, en dependencia de la concentración y el momento de aplicación bien lograr un retraso en la formación de la flora o también, sin embargo, una aceleración en el desarrollo de la flor. Bajo determinadas circunstancias se puede lograr también una multiplicación de los brotes de flores presentándose estos efectos si los tratamientos correspondientes se efectúan en el momento del desarrollo normal de las flores.

10.

La influencia de la sustancia activa sobre el estado de hojas de las plantas se puede regular de manera que se logre una defoliación para, por ejemplo, facilitar la recolección o reducir la transpiración en un momento en el cual las plantas se han de trasplantar.

15.

La formación de frutos se puede fomentar de manera que se desarrollen más frutos o frutos sin semillas (Parthenocarpia). Bajo estas circunstancias se puede evitar una caída prematura de los frutos o fomentar también la caída de los frutos en el sentido de una dilución química hasta un grado determinado. La fomentación de la caída del fruto se aprovecha también efectuado el tratamiento en el momento de la recolección, con lo cual se logra una recolección más fácil.

20.

Mediante la pulverización sobre frutos sin madurar con los compuestos de la presente invención se puede acelerar también el proceso de maduración y lograr un mejor coloramiento de los frutos.

25.

Según su finalidad de aplicación se puede transformar las nuevas sustancias activas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas formulaciones se preparan en forma conocida, por ejemplo, mezclándose las sustancias activas con

30.

384231

- 3 OCT



para rociar, pastas, polvos solubles, preparados para espolvorear y granulados. La aplicación procede en la forma usual, por ejemplo, por riego, rociada o pulverización, nebulización, gasificación, fumigación, distribución, espolvoreo, etc.

5. Las concentraciones de las sustancias activas pueden variar dentro de un margen amplio. Por lo general, se aplican concentraciones entre un 0,0005 y un 2 %, preferentemente entre un 0,01 y un 5 %.

10. Además se emplean por lo general por hectárea de superficie 0,1 a 100 kg, preferentemente de 1 a 10 kg de sustancia activa.

15. Para el tiempo de aplicación vale que la aplicación del regulador del crecimiento se efectúe en un momento preferente, cuya limitación exacta depende las condiciones climatológicas y vegetativas.

- Los compuestos de la presente invención poseen además una actividad contra las bacterias perjudiciales para las plantas.

20. El efecto de las sustancias de la presente invención se desprende de los siguientes ejemplos de aplicación:

EJEMPLO A

Inhibición del crecimiento/Semillas de lino.

Disolvente: 40 partes en peso de acetona

Emulsionante: 0,25 partes en peso de alquilaril-poliglicoléter.

25. Para la obtención de un preparado conveniente de sustancia activa se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente, que contiene las cantidades de emulsionante mencionadas, y el concentrado se diluye con una solución tampón de hidrogenofosfato disódico-dihidrogenofosfato potásico (pH 6) a la concentración deseada.

30.



5. En cada caso se colocan 25 semillas de lino en un cuenco de Petri sobre 2 papeles filtrantes. En cada cuenco se introducen con una pipeta 10 cc de preparado de sustancia activa. La germinación de las semillas se efectúa en la oscuridad a 25°C.

Después de tres días se determina la longitud del brote y de las raíces y la inhibición del crecimiento, en comparación con la planta testigo, se expresa en %.

100 %, significa la parada del crecimiento y 0 % un crecimiento correspondiente a la planta sin tratar.

10. Las sustancias activas, la concentración de sustancia activa en ppm (= mg/kg) y los resultados se desprenden de la tabla siguiente:

T A B L A

15. Inhibición del crecimiento/Semilla de lino.

Sustancia activa	% de inhibición con una concentración de sustancia activa de 250 ppm. (= mg/kg)	
	Raiz	Brote
Agua (control)	0	0
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$	83	36
20. (conocido)		
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{NH-C}_3\text{H}_7\text{-i} \\ \text{Cl} \end{array}$	85	55

T A B L A

384231



Inhibición del crecimiento/Semilla de lino.

Sustancia activa	% de inhibición del brote con	
	50 ppm	250 ppm
5. Agua (control)	0	0
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$ (conocido)	15	36
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P} \begin{array}{l} \text{S} \\ \parallel \\ \text{NH-C}_3\text{H}_7\text{-i} \\ \text{Cl} \end{array}$	40	54
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P} \begin{array}{l} \text{S} \\ \parallel \\ \text{O-C}_6\text{H}_4\text{-Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$	25	50

EJEMPLO B

10.

Inhibición del crecimiento y defoliación /Judías.

Disolvente: 40 partes en peso de acetona

Emulsionante: 0,25 partes en peso de alquilaril-poliglicoléter

15.

Para la obtención de un preparado conveniente de sustancia activa se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene las cantidades de emulsionante mencionadas y el concentrado se diluye con una solución tampón de hidrogenofosfato potásico (pH 6) a la concentración deseada.

20.

En un recipiente se cultivan 3 plantas de judías (*Phaseolus vulgaris*). A una altura de crecimiento de 10 cm. se pulverizan con preparados que contienen 5000 ppm de sustan-

3 OCT 1976

384231

cia activa.

Después de 6 días se evalúa la longitud, en promedio, y el número de hojas de 3 judías por ensayo.

Los resultados se aprecian en la tabla siguiente:

T A B L A

5.

Inhibición del crecimiento y desfoliación / Judías

Sustancia activa	Longitud en cm.	Número de hojas.
Agua (Control)	17,0	6
Acido 2-cloroetano-fosfónico (conocido)	11,0	4
10. $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(=S)(NH-CH}_3\text{)Cl}$	11,0	3
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(=O)(NH-C}_3\text{H}_7\text{-i)Cl}$	11,0	3
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(=S)(O-C}_6\text{H}_5\text{)Cl}$	11,5	0

EJEMPLO C

15.

Inhibición del crecimiento / Trigo.

Disolvente: 40 partes en peso de acetona

Emulsionante: 0,25 partes en peso de alquilaril-poliglicoléter

Para la obtención de un preparado conveniente de sustancia activa se mezcla 1 parte en peso de sustancia acti-



va con la cantidad indicada de disolvente que contiene las cantidades de emulsionante mencionadas y el concentrado se diluye con una solución tampón de hidrogenofosfato disódico-dihidrogenofosfato potásico (pH 6) a la concentración deseada.

5. Plantas de trigo de 4 cm. de altura se pulverizan con un preparado que contiene 5000 ppm de sustancia activa. Después de 10 días se evalúa la longitud en promedio, del trigo.

10. Los resultados se aprecian en la tabla siguiente:

T A B L A

Inhibición del crecimiento / Trigo.

<u>Sustancia activa.</u>	<u>Longitud en cm.</u>
15. Agua (Control)	20,0
Acido 2-cloroetano-fosfónico	6,5
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(=S)(NH-CH}_3\text{)Cl}$	6,0
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(=S)(Cl)O-C}_6\text{H}_5$	5,0

EJEMPLO D

20. Inhibición del crecimiento / Judias (Ensayo por riego)

Disolvente: 40 partes en peso de acetona

Emulsionante: 0,25 partes en peso de alquilaril-poliglicoléter

Para la obtención de un preparado conveniente de



sustancia activa se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene las cantidades de emulsionante mencionadas y el concentrado se diluye con una solución tampón de hidrogenofosfato disódico-dihidrogenofosfato potásico (pH 6) a la concentración deseada.

5.

Tres plantas de judías de 10 cm. de altura en un tiesto (Ø 9 cm) se riegan una vez con un preparado de sustancia activa correspondiente a una cantidad de aplicación de 10 kg/ha.

10.

Después de 8 días se determina la longitud de las judías.

Los resultados se desprenden de la tabla siguiente:

T A B L A

Inhibición del crecimiento / Judías (Ensayo por riego)

	<u>Sustancia activa</u>	<u>Longitud en cm.</u>
15.	Agua (Control)	25,0
	Acido 2-cloroetano-fosfónico	14,0
	$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P} \begin{array}{l} \text{S} \\ \parallel \\ \text{NH-CH}_3 \\ \text{Cl} \end{array}$	14,0
20.	$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH-C}_3\text{H}_7\text{-i} \\ \text{Cl} \end{array}$	11,5



EJEMPLO E

Inhibición del crecimiento / Mijo

Disolvente: 40 partes en peso de acetona

Emulsionante: 0,25 partes en peso de alquilaril-poliglicoléter.

5. Para la obtención de un preparado conveniente de sustancia activa se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene las cantidades de emulsionante mencionadas y el concentrado se diluye con una solución tampón de hidrogenofosfato disódico-dihidrogenofosfato potásico (pH 6) a la concentración deseada.

10. Plastas de mijo (*Panicum miliaceum*) de 4 cm. de altura se pulverizan con un preparado que contiene 2000 y 1000 ppm de sustancia activa. Después de 6 días se evalúa el crecimiento.

Las sustancias activas y los resultados se aprecian en la tabla siguiente:

15.

T A B L A

Inhibición del crecimiento / Mijo.

<u>Sustancia activa</u>	<u>Concentración en ppm.</u>	<u>Crecimiento en cm.</u>
Agua (control)	0	9,0
Acido 2-cloroetano-fosfónico (conocido)	2000	2,0
	1000	5,0
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P} \begin{array}{l} \text{S} \\ \parallel \\ \text{NH-CH}_3 \\ \backslash \\ \text{Cl} \end{array}$	2000	1,0
	1000	4,0

20.

EJEMPLO F

25. Aceleración de la maduración de los frutos/ Plantas de tomates.



Disolvente: 40 partes en peso de acetona

Emulsionante: 0,25 partes en peso de alquilaril-poliglicoléter.

Para la obtención de un preparado conveniente de sustancia activa se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente, que contiene las cantidades de emulsiones mencionadas, y el concentrado se diluye con una solución tampón de hidrogenofosfato disódico-dihidrogenofosfato potásico (pH6) a la concentración deseada.

10. Frutos verdes sin madurar de plantas de tomates se pulverizan una vez con un preparado que contiene 5000 ppm de sustancia activa. De esta manera se logra una maduración acelerada de los frutos.

Las sustancias activas y los resultados se desprenden de la tabla siguiente:

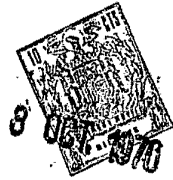
T A B L A

15. Aceleración de la maduración de los frutos/ Plantas de tomates.

<u>Sustancia activa</u>	<u>Aceleración de la maduración en días.</u>
Agua (control)	0
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$ (conocido)	12
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P} \begin{array}{l} \text{S} \\ \parallel \\ \text{NH-CH}_3 \\ \text{Cl} \end{array}$	15
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH-C}_3\text{H}_7\text{-i} \\ \text{Cl} \end{array}$	17
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O-C}_6\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{array}$	14
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P} \begin{array}{l} \text{S} \\ \parallel \\ \text{NH-C}_3\text{H}_7\text{-i} \\ \text{Cl} \end{array}$	15

20.

384231



EJEMPLO H

Inhibición del crecimiento / Judías.

Disolvente: 40 partes en peso de acetona

Emulsionante: 0,25 partes en peso de alquilaril-policoléter.

5. Para la obtención de un preparado conveniente de sustancia activa se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene las cantidades de emulsionante mencionadas y el concentrado se diluye con una solución tampón de hidrogenofosfato potásico (pH 6) a la concentración deseada.

10.

En un recipiente se cultivan 3 plantas de judías (*Phaseolus vulgaris*). A una altura de crecimiento de 10 cm. se pulverizan con preparados que contienen 2500 ppm de sustancia activa.

15. Después de 6 días se evalúa en % la longitud, en promedio, y la inhibición del crecimiento en comparación con el testigo sin tratar.

Las sustancias activas y los resultados se aprecian en la tabla siguiente:

T A B L A

20. Inhibición del crecimiento / Judías

<u>Sustancia activa</u>	<u>% de inhibición del brote con 2500 ppm</u>
Agua (control)	0
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ (conocido)	52
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}\begin{matrix} \text{NH-C}_4\text{H}_9\text{-n} \\ \text{Cl} \end{matrix}$	63

25.

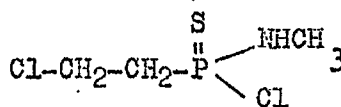


Sustancia activa	% de inhibición del brote con 2500 ppm.
------------------	---

$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P} \begin{matrix} \text{S} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix} \begin{matrix} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_3 \\ \text{---} \text{Cl} \end{matrix}$	55
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P} \begin{matrix} \text{S} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix} \begin{matrix} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \\ \text{---} \text{Cl} \end{matrix}$	63
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P} \begin{matrix} \text{S} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix} \begin{matrix} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \\ \text{---} \text{Cl} \end{matrix}$	68

Ejemplo 1

5.



10.

49,5 g (0,25 moles) de dicloruro del ácido 2-cloroetano-tiono-fosfónico en 500 cc de tolueno se mezclan con 15,5 g (0,5 moles) de metilamina en 200 cc de tolueno. Se sigue agitando durante una hora a temperatura ambiente, se lava con agua, se seca sobre sulfato sódico y el disolvente se extrae. Después de "iniciar la destilación" a 0,01 mm Hg/80°C queda como residuo un aceite amarillo. Rendimiento: 41 g (85 %) de cloruro de la mono-N-metil-amida del ácido 2-cloroetano-tiono-fosfónico.

15.

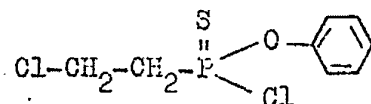
$$n_D^{28} = 1,5613$$

<u>Análisis:</u> Calculado para C ₃ H ₈ Cl ₂ NPS:	S	16,65	N	7,3	%
Hallado		16,47		7,35	

384231



Ejemplo 2



5. 9,5 g (0,2 moles) de dicloruro del ácido 2-cloro-etano-tiono-fosfónico se mezclan a 20° con 19 (0,2 moles) de fenol en 50 cc de H₂O y 8 g (0,2 moles) de hidróxido sódico. Se sigue agitando durante 2 horas a temperatura ambiente, después se recoge en cloruro metilénico, se separa la fase orgánica y se lava ulteriormente con agua.

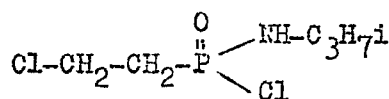
10. Después de secar sobre sulfato sódico se extrae el disolvente y a continuación se "inicia la destilación" (1 mm Hg/60°C). Rendimiento: 39 g (77 %) de cloruro de 2-cloroetano-tiono-fosfonato de fenilo como líquido incoloro.

$$n_D^{28} = 1,5688$$

Análisis:

15.	Calculado para C ₈ H ₉ Cl ₂ OPS:	S	12,55	Cl	27,9 %
	Hallado:		12,46		28,82

Ejemplo 3



20. 91 g (0,5 moles) de dicloruro del ácido 2-cloro-etano-fosfónico en 1,5 l de tolueno se mezclan a 0° con 59 g (1 mol) de i-propilamina. Se sigue agitando durante 1 hora a temperatura ambiente, las sales se filtran por succión, la solución se lava con poca agua y el disolvente se separa por destilación. Rendimiento: 93 g (91 %) de cloruro de la mono-N-iso-propilamina del ácido 2-cloro-etano-fosfónico.

25. $n_D^{28} = 1,4854$

384231



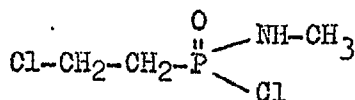
Análisis:

Calculado para C ₅ H ₁₂ Cl ₂ NOP:	N	6,85	Cl	34,8	%
Hallado		6,58		33,74	

Ejemplo 4

5.

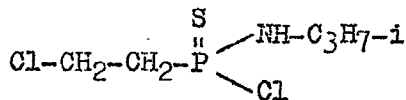
Análogo al ejemplo e, se obtiene:



Rendimiento: 56 % de cloruro de la mono-N-metilmida del ácido 2-cloroetano-fosfónico, $n_D^{28} = 1,5019$.

Ejemplo 5

10.



99 g (0,5 moles) de dicloruro del ácido 2-cloroetano-tiono-fosfónico en 1500 cc de tolueno se mezclan, bajo enfriamiento a 0°C, con 59 g (1 mol) de i-propilamina. Se sigue agitando durante 1 hora a temperatura ambiente, después se filtran por succión las sales, se lava con agua, se seca sobre sulfato sódico y el disolvente se extrae. Después de "iniciar la destilación" queda un aceite claro. Rendimiento: 95 g = 87 % de la teoría de cloruro de la mono-N-isopropilamida del ácido 2-cloroetano-tiono-fosfónico, $n_D^{28} = 1,5476$.

15.

Análisis:

20.

Calculado para C ₅ H ₁₂ Cl ₂ NPS:	Cl	32,15	%	N	6,35	%	S	14,55	%
Hallado	Cl	31,74		N	5,85		S	14,94	

REPTO 10

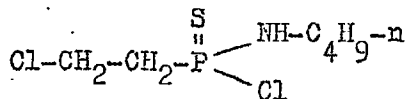
384231

800



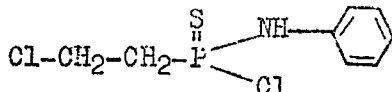
Ejemplo 6

Análogo al ejemplo 5 se obtiene:



5. Rendimiento: 91 % de cloruro de la mono-n-butilamida del ácido 2-cloroetano-tiono-fosfónico, $n_D^{23} = 1,5363$.

Ejemplo 7

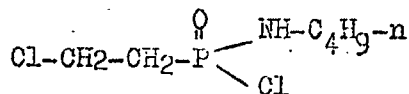


10. 99 g (0,5 moles) de dicloruro del ácido 2-cloroetano-tiono-fosfónico en 1000 cc de acetonitrilo se mezclan bajo enfriamiento a 0°C con 93 g (1 mol) de anilina. Se sigue agitando durante dos horas a temperatura ambiente, el disolvente se extrae, se recoge en benceno, las sales se separa y se lava con ácido clorhídrico 1-n. Después de secar con sulfato sódico se extrae el disolvente y con el residuo se "inicia la
15. destilación". Rendimiento: 101 g (79 % de la teoría) de cloruro de la anilida del ácido 2-cloro-etano-tiono-fosfonico, $n_D^{23} = 1,6145$.

Análisis:

20. Calculado para $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{NP}_3$: Cl 28,00 % N 5,50 % S 12,60 %
Hallado: Cl 28,00 % N 5,32 % S 12,62 %

Ejemplo 8



25. 91 g (0,5 moles de dicloruro del ácido 2-cloroetano-fosfónico en 1500 cc de tolueno se mezclan bajo enfriamiento



5. to con 73 g (1 mol) de n-butilamina. Se sigue agitando durante 2 horas a temperatura ambiente, después se filtran por succión las sales, se lava con agua, se seca con sulfato sódico y el disolvente se extrae. Después de "iniciar la destilación" que da un aceite claro. Rendimiento: 75 g (69 % de la teoría) de cloruro de la mono-N-n-butilamida del ácido 2-cloroetano-fosfónico; $n_D^{23} = 1,4962$.

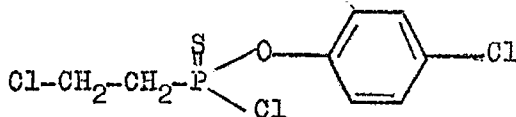
Análisis:

Calculado para $C_6H_{14}Cl_2NOP$: Cl 32,60 % N 6,42 %

Hallado: Cl 32,38 % N 6,52 %

10.

Ejemplo 9



15.

99 g (0,5 moles) de dicloruro del ácido 2-cloroetano-tiono-fosfónico se mezclan bajo fuerte agitación a 20°C con una solución de 65 g (0,5 moles) de 4-clorofenol y 20 g (0,5 moles) de hidróxido sódico en 200 cc de agua. Se sigue agitando durante una hora a temperatura ambiente, a continuación se recoge en cloruro metilénico, se separa la fase acuosa y la fase orgánica se lava con una solución acuosa normal de hidróxido sódico y a continuación con agua. Después de secar con sulfato sódico se extrae el disolvente y con el residuo se "inicia la destilación". Queda un aceite claro; $n_D^{23} = 1,5856$; rendimiento 86 g (59 % de la teoría) de cloruro de 2-cloroetano-tiono-fosfonato de 4'-cloro-fenilo.

20.

Análisis:

Calculado para $C_8H_8Cl_3OPS$: Cl 36,80 % S 11,05 %

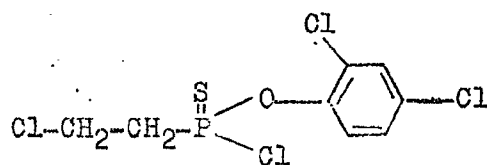
Cl 35,83 % S 10,64 %

25.

Análogo al ejemplo 9 se obtienen:

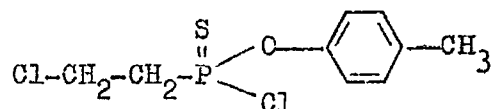


Ejemplo 10



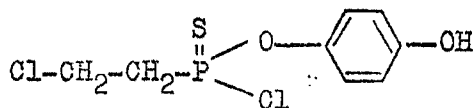
Rendimiento: 60 % de cloruro de 2-cloroetano-tionofosfonato de 2',-4'-dicloro-fenilo, $n_D^{20} = 1,5962$.

5. Ejemplo 11



Rendimiento: 64 % de cloruro de 2-cloroetano-tionofosfonato de 4'-metil-fenilo, $n_D^{24} = 1,5686$.

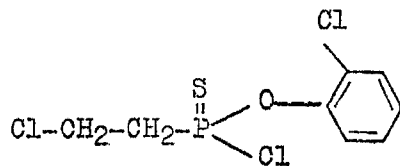
Ejemplo 12



10.

Rendimiento: 58 % de cloruro de 2-cloroetano-tionofosfonato de 4'-hidroxifenilo, $n_D^{24} = 1,6031$.

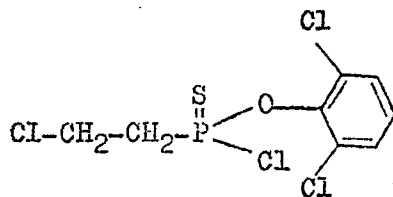
Ejemplo 13



15.

Rendimiento: 66 % de cloruro de 2-cloroetano-tionofosfonato de 2'-cloro-fenilo, $n_D^{24} = 1,5862$.

Ejemplo 14



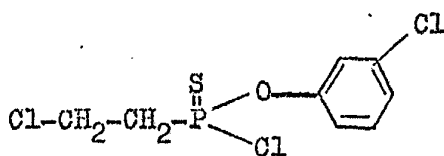
20.

Rendimiento: 53 % de cloruro de 2-cloroetano-tionofosfonato de 2'-6'-dicloro-fenilo, $n_D^{24} = 1,5944$.

384231

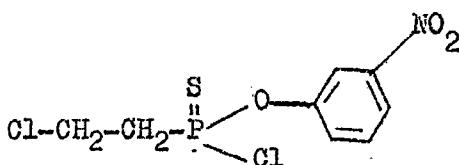
3 OCT. 1970
3 OCT. 1970
REC'D

Ejemplo 15



Rendimiento: 73 % de cloruro de 2-cloroetano-tionofosfonato de 3'-cloro-fenilo, $n_D^{24} = 1,5851$.

5. Ejemplo 16



Rendimiento: 34 % de cloruro de 2-cloroetano-tionofosfonato de 3'-nitro-fenilo, $n_D^{23} = 1,5985$.

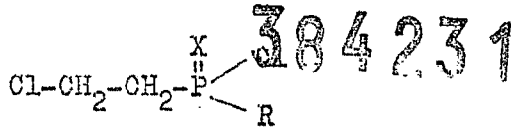
- N O T A -

10. Descrita sustancialmente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Alemania nº P 19 50 099.3 de 4 de octubre de 1969, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que Conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de In-

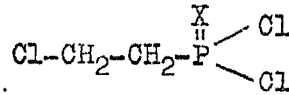
15. vención por 20 años, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DEL ACIDO 2-CLOROETANO-(TIONO)-FOSFONICO, caracterizándose por lo siguiente:

20. 1.-Procedimiento para la obtención de derivados del ácido 2-cloroetano-(tiono)-fosfónico, de fórmula

25.



5. en la que X significa oxígeno o azufre, R significa un resto ariloxi, en caso dado sustituido por grupos alquilo, halógeno, hidroxilo o nitro, ó un resto monoarilamino ó mono-alquilo inferior-amino con 1-6 átomos de carbono, caracterizado por- que dicloruros del ácido 2-cloroetano-(tiono)-fosfónico de fórmula



10. en la que X tiene los significados indicados en la reivindicación 1, se hacen reaccionar con fenoles ó aminas primarias de fórmula



15. en la que R tiene el significado indicado en la reivindicación 1, pudiéndose presentar los fenoles también en forma de sus sales alcalinas, alcalino-térreas ó amónicas, en caso dado en presencia de un aceptor de ácido y en caso dado, en presencia de un disolvente.

20. 2.-Procedimiento para la obtención de derivados del ácido 2-cloroetano-(tiono)-fosfónico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina por una sola cara.

- 3 OCT. 1970

Madrid,

FARBENFABRIKEN BAYER

AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MODET

Ap. P. Remite: A. GARCIA BRAVO

