

PATENTE DE INVENCION

Le A 12 484-Sp.

DIRECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE	<u>A 01</u>
SUBCLASE	<u>N</u>

384232



- 3 000 000

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN MEDIO
REGULADOR DEL CRECIMIENTO DE LAS PLANTAS.

=====

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad ale-
mana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

=====

La presente invención se refiere al empleo de amidas del ácido 2-cloroetano-(tiano)-fosfónico, parcialmente conocidas como agentes para la regulación del crecimiento de las plantas.

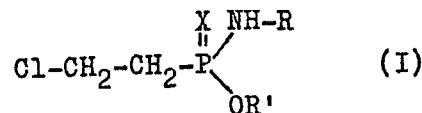
5. Ya es sabido (véase la solicitud de patente holandesa 6802633 y la patente francesa 1 555 173) que el ácido 2-clo-



roetanofosfónico tiene propiedades reguladoras del crecimiento de las plantas.

Se ha descubierto que los compuestos de amida del ácido 2-cloroetano-(tiono)-fosfónico, parcialmente conocidos, de fórmula

5.



10.

en la que X significa un átomo de oxígeno o de azufre, R representa un resto alquilo inferior con 1 a 6 átomos de carbono o un resto fenilo y R' significa un átomo de hidrógeno, un equivalente alcalino, alcalino-térreo o amónico o un resto fenilo, en caso dado sustituido por nitro, halógeno, alquilo o hidroxilo, tiene fuertes propiedades reguladoras del crecimiento de las plantas.

15.

De los compuestos conocidos ya se conocen efectos fungicidas.

20.

Sorprendentemente muestran los compuestos de amida del ácido 2-cloroetano-(tiono)-fosfónico de la presente invención un efecto regulador del crecimiento de las plantas considerablemente superior que el ácido 2-cloroetanofosfónico conocido por el actual estado de la técnica y que es la sustancia activa químicamente más parecida con igual sentido de eficacia. Las sustancias de la presente invención representan por lo tanto un valioso enriquecimiento de la técnica.

25.

Por la fórmula general (I) están claramente definidas las sustancias activas a emplear según la presente invención. En la fórmula (I) R significa preferentemente restos de alquilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono o el resto fenilo, mien



tras R' significa preferentemente un átomo de hidrógeno o un resto fenilo, en cada caso sustituido. Preferentemente puede estar sustituido por grupos de nitro, metilo, hidroxilo o átomos de cloro.

5. Como ejemplos de las sustancias activas a emplear según la presente invención sean mencionados en detalle:
- La mono-N-metilamida del ácido 2-cloroetano-fosfónico,
la mono-N-etilamida del ácido 2-cloroetano-fosfónico,
la mono-N-n-propilamida del ácido 2-cloroetano-fosfónico,
10. la mono-N-isopropilamida del ácido 2-cloroetano-fosfónico,
la mono-N-n-butilamida del ácido 2-cloroetano-fosfónico,
la mono-N-sec.butilamida del ácido 2-cloroetano-fosfónico,
la mono-N-terc.butilamida del ácido 2-cloroetano-fosfónico,
la mono-N-iso-butilamida del ácido 2-cloroetano-fosfónico,
15. la mono-N-fenilamida del ácido 2-cloroetano-fosfónico,
la mono-N-metilamida del ácido 2-cloro-tiono-fosfónico,
la mono-N-etilamida del ácido 2-cloroetano-tiono-fosfónico,
la mono-N-n-propilamida del ácido 2-cloroetano-tiono-fosfónico,
20. la mono-N-isopropilamida del ácido 2-cloroetano-tiono-fosfónico,
la mono-N-n-butilamida del ácido 2-cloroetano-tiono-fosfónico,
la mono-N-sec.butilamida del ácido 2-cloroetano-tiono-fosfónico,
25. la mono-N-terc.butilamida del ácido 2-cloroetano-tiono-fosfónico,
la mono-N-isobutilamida del ácido 2-cloroetano-tiono-fosfónico,
30. la mono-N-fenilamida del ácido 2-cloroetano-tiono-fosfónico,



además, las sales de sodio, potasio, amonio, calcio y bario de estas amidas del ácido (tiono)-fosfónico, además sus

5. 2'-hidroxifeniléster, 3'-hidroxifeniléster, 4'-hidroxifeniléster, 2'-nitrofeniléster, 3'-nitrofeniléster, 4'-nitrofeniléster, 2'-cresiléster, 3'-cresiléster, 4'-cresiléster, 2'-clorofeniléster, 3'-clorofeniléster, 4'-clorofeniléster, 2', 4'-diclorofeniléster y 2',6'-diclorofeniléster.
10. Los compuesto utilizables según la presente invención son parcialmente conocidos, por ejemplo, el mono-N-isopropilamida del 2',4'-diclorofeniléster del ácido 2-cloroetano-(tiono)-fosfónico (véase la patente rusa 197.359 y Z. Obsc.Chim.38 (1968), nº 10, pág. 2260 + 2265).
15. Algunas de las sustancias de la presente invención son nuevas, se pueden obtener, sin embargo, según procedimientos conocidos en forma sencilla. Se obtienen, por ejemplo, sin cloruros de la amida del ácido 2-cloroetano-(tiono)-fosfónico se hacen reaccionar con fenoles en presencia de disolventes inertes, tales como benceno, y aceptores de ácido, tales como, por ejemplo, trietilamina, a temperaturas entre 0^o y 70^o. Los productos de reacción se aíslan filtrando por succión los cuerpos sólidos precipitados, lavando la fase orgánica con agua, secando a continuación sobre sulfato sódico y finalmente extrayendo el disolvente en vacío.
20. Como ejemplos de los cloruros de la amida del ácido 2-cloroetano-(tiono)- fosfónico utilizables según la presente invención sean mencionados en detalle:
25. el cloruro de la N-metilamida del ácido 2-cloroetano-fosfónico,
- 30.



el cloruro de la N-isopropilamida del ácido 2-cloroetano-
-fosfónico,

el cloruro de la anilida del ácido 2-cloroetano-fosfónico,

el cloruro de la N-metilamida del ácido 2-cloroetano-

5. -tiono-fosfónico,

el cloruro de la N-iso-propilamida del ácido 2-cloroeta-
no-tiono-fosfónico.

Los cloruros de la amida del ácido 2-cloroetano-
-(tiono)-fosfónico empleados según la presente invención

10. no han sido dados hasta ahora a conocer, pero se pueden
obtener fácilmente reaccionando el dicloruro del ácido
2-cloroetano-(tiono)-fosfónico con aminas primarias en
presencia de un disolvente inerte, tal como, por ejem-
plo, benceno, y un aceptor de ácido, por ejemplo, amina
15. en exceso, a temperaturas entre -10° y 50°.

La elaboración se efectua según métodos usuales
(véase ejemplos 1 y 2).

Las sustancias activas utilizables según la presen-
te invención interfieren en la actuación fisiológica del
20. crecimiento de las plantas y por esta razón se pueden
emplear como reguladores para el crecimiento de las plan-
tas.

Los distintos efectos de esta sustancia activa de-
penden esencialmente del momento de su empleo, referido
25. al estado de desarrollo de la semilla o de la planta, así
como de las concentraciones empleadas.

Los reguladores del crecimiento de las plantas se
emplean para distintas finalidades que están relaciona-
das con el estado de desarrollo de las plantas.

30. Se puede romper así con los reguladores del creci-



- miento de las plantas el estado latente de las semillas, para lograr que las semillas germinen en un momento determinado, por una parte deseado pero para el cual las semillas mismas no muestran disponibilidad alguna. La germinación misma de las semillas se puede inhibir o fomentar en dependencia de la concentración empleada. Esta inhibición o fomentación se refiere al desarrollo de los gérmenes.
- 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 muestran 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 en su totalidad de un hábito más fuerte o provocar un crecimiento enano.
- 15.
- 20.
- 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.
- 25.
- 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 plantones de
- 30.



5. las plantas. En dependencia 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.

10. 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.

15. 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.

20. La formación de frutos se puede fomentar de manera que se desarrollen más frutos sin semillas (Parthenokarpia). 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 efectuando el tratamiento en el momento de la recolección, con lo cual se logra una recolección más fácil.

30. Mediante la pulverización sobre frutos sin madurar



- 8 - 384232

con los compuestos de la presente invención se puede acelerar también el proceso de maduración u lograr un mejor coloreamiento de los frutos.

- 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 formas conocida; por ejemplo, mezclándose las sustancias activas con diluyentes, es decir, disolventes líquidos y/o sustancias sólidas de vehículo, eventualmente con el empleo de agentes tensio-activos, es decir, emulsionantes y/o agentes dispersantes pudiéndose por ejemplo, en el caso de la utilización del agua como diluyente, emplear eventualmente disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Entran en consideración esencialmente como disolventes líquidos los hidrocarburos aromáticos (por ejemplo el exileno, el benceno), los hidrocarburos aromáticos clorados (por ejemplo, los clorobencenos), las parafinas (por ejemplo, las fracciones de petróleo), los alcoholes (por ejemplo, el metanol, el butanol), los disolventes fuertemente polares, tales como la dimetilformamida y el dimetil sulfóxido, así como el agua; como sustancias sólidas de vehículo: los polvos minerales naturales (por ejemplo, las caolinas, las arcillas, el talco, la creta) y los polvos minerales sintéticos (por ejemplo, el ácido silícico altamente disperso, los silicatos); como emulsionantes: los emulsionantes no ionógenos y aniónicos, tales como los ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, los ésteres de polioxieti-



leno y alcoholes grasos, por ejemplo, los ésteres de alquilaril poliglicólicos, los sulfonatos alquílicos y arílicos; como agentes dispersantes: por ejemplo, la lignina, las lejías de desecho de sulfito y la metil celulosa.

5.

Por lo general, las formulaciones contienen entre 0,1 % y 95 % en peso de sustancia activa, preferiblemente entre 0,5 % y 90 % en peso.

10.

Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, como formulaciones o como formas de aplicación preparadas de las mismas, tales como soluciones listas para el uso, concentrados emulsionables, emulsiones, suspensiones, polvos 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.

15.

20.

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 %.

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

25.

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

30.

Las sustancias según la presente invención poseen además una eficacia contra las bacterias perjudiciales

384232



- 10 -

384232

- 3 001 19 01

para las plantas.

Los efectos de las sustancias activas a emplear según la presente invención se desprende de los siguientes resultados de ensayos:



Ejemplo A

Inhibición del crecimiento/Semillas de lino

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 (pH6) a la concentración deseada.

10. 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.

15. 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.

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

- 25.



T A B L A

Inhibición del crecimiento/Semillas de lino

Sustancia activa	% de inhibición con una concentración de sustancia activa de 250 ppm (mg/kg)	
5.	Raiz	Brote
Agua (control)	0	0
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$	83	36
10. (conocido)		
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH-C}_3\text{H}_7\text{-i} \\ \text{O-C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$	82	96
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH-C}_3\text{H}_7\text{-i} \\ \text{O-C}_6\text{H}_4\text{-OH} \end{matrix}$	90	80
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH-C}_3\text{H}_7\text{-i} \\ \text{OH} \end{matrix}$	42	53

384232



Ejemplo B

Inhibición del crecimiento y defoliación /Judías

Disolvente: 40 partes en peso de acetona

Emulsionante: 0,25 partes en peso de alquiraril-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 hidrógenofosfato 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 5000 ppm de sustancia activa.

15.

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

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

20.



T A B L A

Inhibición del crecimiento y desfoliación/ Judias

Sustancia activa	Longitud en cm	Número de hojas
5. Agua (control)	17,0	6
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ (conocido)	11,0	4
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH-C}_3\text{H}_7\text{-i} \\ \text{O-C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$	11,0	2
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH-C}_3\text{H}_7\text{-i} \\ \text{OH} \end{matrix}$	11,0	3
10. $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}\begin{matrix} \text{S} \\ \parallel \\ \text{NH-CH}_3 \\ \text{O-C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$	11,0	4



Ejemplo C

Inhibición del crecimiento / Trigo

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.

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,

15.

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



T A B L A

Inhibición del crecimiento / Trigo

Sustancia activa

Longitud en cm.

5. Agua (control) 20,0

$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(=O)(OH)_2}$
(conocido) 6,5

$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(=S)(NH-CH}_3\text{)(O-C}_6\text{H}_5\text{)}$
6,0



Ejemplo D

Inhibición del crecimiento / Judias (Ensayo por riego)

Disolvente: 40 partes en peso de acetona

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

5.

Para la obtención de un preparado 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.

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

15.

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

Los resultados se desprenden de la tabla siguiente:

384232



T A B L A

Inhibición del crecimiento / Judías (Ensayo por riego)
Sustancia activa Longitud en cm.

Agua	25,0
5. (control)	
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(=O)(OH)_2}$	14,0
(conocido)	
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(=O)(NH-C}_3\text{H}_7\text{-i)(O-C}_6\text{H}_5\text{-i)}$	12,0
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(=O)(NH-C}_3\text{H}_7\text{-i)(OH)}$	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.

Plantas 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.

15.

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



T A B L A

Inhibición del crecimiento / Mijo

Sustancia activa	Concentración en ppm.	Crecimiento en cm.
5. Agua (control)	0	9,0
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$ (conocido)	2000	2,0
	1000	5,0
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH-C}_3\text{H}_7\text{-i} \\ \text{OH} \end{matrix}$	2000	3,5
	1000	4,0
10. $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH-C}_3\text{H}_7\text{-i} \\ \text{O} \\ \text{HO} \end{matrix}$	2000	2,0
	1000	4,0

384232



Ejemplo F

Aceleración de la maduración de los frutos /Plantas de to-
mates.

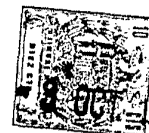
Disolvente: 40 partes en peso de acetona

5. Emulsionante: 0,25 partes en peso de alquilaril-poligli-
coléter

10. Para la obtención de un preparado conveniente de sus-
tancia activa se mezcla 1 parte en peso de sustancia ac-
tiva con la cantidad indicada de disolvente, que contiene
las cantidades de emulsionante mencionadas, y el conce-
trado se diluye con una solución tampón de hidrogenofos-
fato disódico-dihidrogenofosfato potásico (pH 6) a la
concentración deseada.

15. Frutos verdes sin madurar de plantas de tomates se
pulverizan una vez con un preparado que contiene 5000 ppm
de sustancia activa acelerada de los frutos.

Las sustancias activas y los resultados se despren-
den de la tabla siguiente:



T A B L A

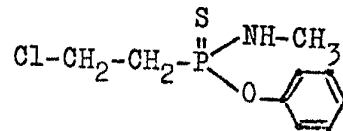
Aceleración de la maduración de los frutos / Plantas de tomates.

Sustancia activa	Aceleración de la maduración en días
5. 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)	12
10. $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P}\begin{matrix} \text{NH-C}_3\text{H}_7\text{-i} \\ \text{OH} \end{matrix}$	14
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P}\begin{matrix} \text{NH-C}_3\text{H}_7\text{-i} \\ \text{O} \\ \text{HO} \end{matrix}$	14

- 23 - 384232



Ejemplo 1



5. A 38,5 g (0,2 moles) de cloruro de la mono-N-metilamida del ácido 2-cloroetano-tiono-fosfónico en 200 cc de benceno se gotea bajo agitación, a 50°C, una solución de 19 g (0,2 moles) de fenol y 20 g (0,2 moles) de trietilamina en 100 cc de benceno. A continuación se agita aún durante 2 horas a 70°. Después de filtrar por succión hidroccloruro de trietilamina precipitado se lava la solución bencénica con 300 cc de H₂O, se seca sobre Na₂SO₄ y el disolvente se elimina en vacío. Después de una "destilación empezante" a 0,1 mm Hg y 60°C queda como residuo un aceite claro de índice de refracción n_D²⁷ = 1.5706. El rendimiento asciende a 35 g (70 %) de mono-N-metilamida de 2-cloroetano-tiono-fosfonato de fenilo.
- 10.
- 15.

Análisis: Calculado para C₉H₁₃ClNOPS: S 12,80 %, N 5,60 %,

	Cl 14,20 %	
Hallado:	12,36	5,62
	14,26	

20. El cloruro de la mono-N-metilamida del ácido 2-cloroetano-tiono-fosfónico necesario como producto de partida se prepara como sigue:

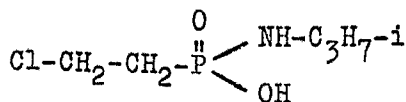
49,5g (0,25 moles) de dicloruro del ácido 2-cloroetano-tiono-fosfónico en 500 cc de tolueno se mezclan con

384232



5. 15,5 g (0,5 moles) de metilamina en 200 cc de tolueno. Se sigue agitando durante una hora a temperatura ambiente, después se aspiran las sales, se lava con agua, se seca sobre sulfato sódico y el disolvente se extrae. Después de "iniciar la destilación" a 0,1 mm Hg/80°C queda un aceite amarillo como residuo. Rendimiento: 41 g (85 % de la teoría) ; $n_D^{28} = 1,5613$.

Ejemplo 2



10. A 61 g (0,3 moles) de cloruro de mono-N-isopropilamida del ácido 2-cloroetano-fosfónico en 500 cc de acetona se gotean bajo agitación, a 40°C, 12 g (0,3 moles) de NaOH en 20 cc de agua. Se sigue agitando durante 2 horas a temperatura ambiente, se filtra por succión de la sal precipitada y a continuación se extrae el disolvente. Quedan 53 g (69 %) de mono-N-isopropilamida del ácido 2-cloroetano-fosfónico; cristales hidrosfópicos de p.f. . 102-108°C.

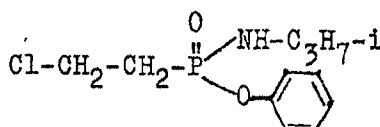
20. El cloruro de la mono-N-isopropilamida del ácido 2-cloroetano-fosfónico, necesario como producto de partida, se obtiene como sigue:

25. 91 g (0,5 moles) de dicloruro del ácido 2-cloroetano-fosfónico en 1,5 l de tolueno se mezclan, a 0°C, con 59 g (1 mol) de i-propilamina. Se sigue agitando durante 1 hora a temperatura ambiente. Las sales se irán, después se lava con poca agua y el disolvente se extrae. Después



de "iniciar la destilación" a 0,01 mm. Hg/80º queda un aceite amarillento. Rendimiento : 93 g (91 %) $n_D^{28} = 1,4854$

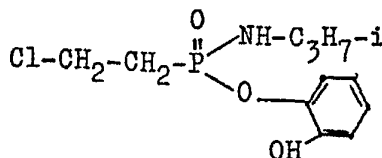
Ejemplo 3



5. A 28 g (0,3 moles) de fenol, 46 g (0,33 moles) de carbonato potásico y 500 cc de acetonitrilo se agregan a 40º C 61 g (0,3 moles) de cloruro de la mono-N-isopropilamida del ácido 2-cloroetano-fosfónico (véase el ejemplo 2). Se agita ulteriormente durante 2 horas a 60º C, se filtra por succión de los cuerpos sólidos, el disolvente se extrae en vacío y el residuo se recoge en cloruro metilénico. La fase orgánica se lava con agua, se seca sobre sulfato sódico y el disolvente se extrae. A 0,1 mm Hg y 80º C se inicia la destilación. Quedan 31 g (40 %) de mono-N-isopropilamida de 2-cloroetano-fosfato de fenilo como aceite claro; $n_D^{27} = 1,5144$.
- 10.
- 15.

Análisis: Calculado para $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ClNO}_2\text{P}$:	P 11,9%	Cl 13,60%
Hallado	12,5%	12,03%

Ejemplo 4



20.

A 500 cc de benceno, 61 g (0,3 moles) de cloruro de

384232



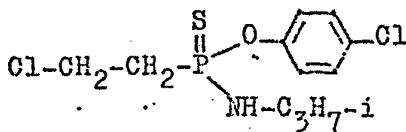
5. la-mono-N-isopropil-amida del ácido 2-cloroetano-fosfónico (véase el ejemplo 2) y 33 g (0,3 moles) de pirocatequina se agregan a temperatura ambiente 30 g (0,3 moles) de trietilamina. Se sigue agitando durante 2 horas a temperatura ambiente, se filtra por succión de las sales precipitadas, se lava con poca agua (unos 100 cc) y se seca sobre sulfato sódico. A continuación se extrae el disolvente y finalmente se "inicia la destilación" a 0,01 mm. Hg y 60°C. Queda un aceite claro. Rendimiento 48 g (58 %)

10. de mono-N-isopropilamida de 2-cloroetano-fosfonato de 2'-hidroxifenilo; $n_D^{27} = 1,5344$

Análisis: Calculado para $C_{11}H_{17}ClNO_3P$:	N 5,03%	Cl 12,8%
Hallado:	5,22	11,0

Ejemplo 5

15.



20.

58 g (0,2 moles) de cloruro de 2-cloroetano-tionofosfonato de 4'-clorofenilo en 300 cc de benceno se mezclan con 24 g (0,4 moles) de isopropilamina. Durante dos horas se sigue agitando a temperatura ambiente, a continuación se aspiran las sales, se lava con agua y después de secar con sulfato sódico se extrae el disolvente. El residuo es destilado en forma empezante. Queda un aceite claro, $n_D^{24} = 1,5705$, rendimiento: 54 g (86 % de la teoría) de N-mono-isopropilamida de 2-cloroetano-tionofosfonato de 4'-cloro-fenilo.

25.



1970

384232

Análisis: Calculado para $C_{11}H_{16}Cl_2NOPS$: Cl 22,70% N 4,50% S 10,25%

Hallado: 23,15 4,02 10,27

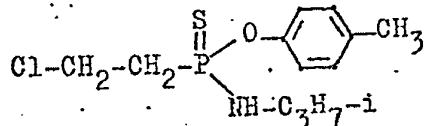
El producto de partida se obtiene como sigue:

5. 99 g (0,5 moles) de dicloruro del ácido 2-cloroetano-
 -tiono-fosfónico se mezclan 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, se recoge en cloruro meti-
 lénico y se separa la fase acuosa. Después de lavar con
 10. agua y secar con sulfato sódico se extrae el disolvente
 y se destila en forma enpezante. Rendimiento: 86 g (59%
 de la teoría) del cloruro de 2-cloroetano-tiono-fosfona-
 to de 4'-cloro-fenilo, $n_D^{23} = 1,5856$

En forma análoga al ejemplo 5 se obtienen los com-
puestos siguientes:

15.

Ejemplo 6



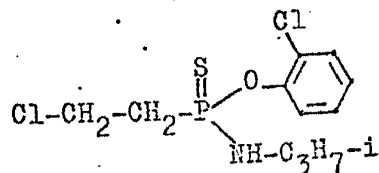
Rendimiento: 76 % de la teoría de N-mono-isopropilamida
de 2-cloroetano-tiono-fosfonato de 4'-metil-fenilo,

20. $n_D^{24} = 1,5542$

El producto de partida; el cloruro de 2-cloroetano-
tiono-fosfonato de 4'-metil-fenilo se obtiene, análogo
al ejemplo 5, en un rendimiento del 64 %, $n_D^{24} = 1,5686$

Ejemplo 7

25.



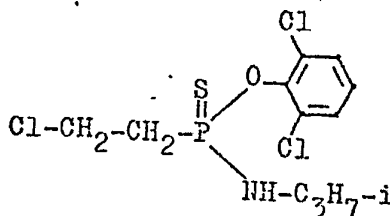


Rendimiento: 66 % de N-mono-isopropilamida de 2-cloroetano-tiono-fosfonato de 2'-cloro-fenilo, $n_D^{24} = 1,5687$.

Producto de partida 1: cloruro de 2-cloroetano-tiono-fosfonato de 2'-cloro-fenilo, rendimiento: 66 %, $n_D^{24} = 1,5862$

5.

Ejemplo 8

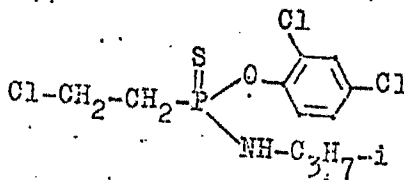


Rendimiento: 53 % de N-mono-isopropilamida de 2-cloroetano-tiono-fosfonato de 2', 6'-diclorofenilo, punto de fusión: 101°C.

10.

Producto de partida: cloruro de 2-cloroetano-tiono-fosfonato de 2', 6'-dicloro-fenilo, rendimiento: 53 %, $n_D^{24} = 1,5944$.

Ejemplo 9



15.

Rendimiento: 73 % de N-mono-isopropilamida de 2-cloroetano-tiono-fosfonato de 2', 4'-dicloro-fenilo, $n_D^{24} = 1,5790$

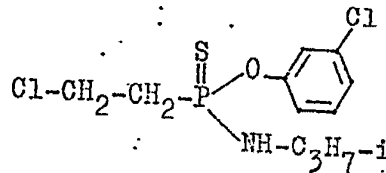
Producto de partida: cloruro de 2-cloroetano-tiono-fosfonato de 2', 4'-dicloro-fenilo

20.

Rendimiento: 60 %, $n_D^{20} = 1,5962$



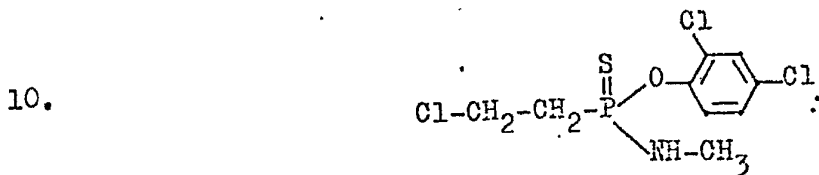
Ejemplo 10



5. Rendimiento: 84 % de N-mono-isopropilamida de 2-cloroetano-tiono-fosfonato de 3'-cloro-fenilo, $n_D^{24} = 1,5668$

Producto de partida: cloruro de 2-cloroetano-tiono-fosfonato de 3'-cloro-fenilo, rendimiento: 73 %, $n_D^{24} = 1,5851$

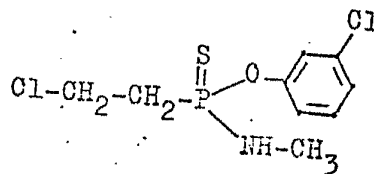
Ejemplo 11



Rendimiento: 66 % de N-mono-metilamida de 2-cloroetano-tiono-fosfonato de 2', 4'-dicloro-fenilo, $n_D^{24} = 1,5900$.

Producto de partida: véase el ejemplo 9

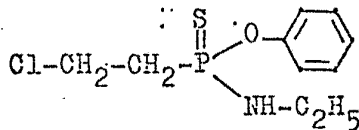
15. Ejemplo 12



Rendimiento: 79 % de N-mono-metilamida de 2-cloroetano-tiono-fosfonato de 3'-clorofenilo, $n_D^{24} = 1,5840$. Producto de partida: véase el ejemplo 10.



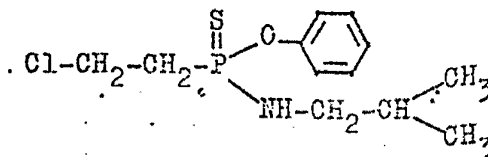
Ejemplo 13



Rendimiento: 81 % de N-mono-etilamida de 2-cloroetano-tiono-fosfonato de fenilo $n_D^{24} = 1,5626$

5. Producto de partida: cloruro de 2-cloroetano-tiono-fosfonato de fenilo, rendimiento: 77 %, $n_D^{28} = 1,5688$.

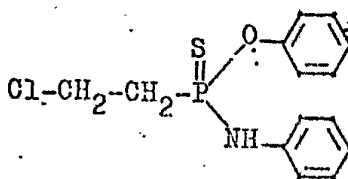
Ejemplo 14



10. Rendimiento: 87 % de N-mono-isobutilamida de 2-cloroetano-tiono-fosfonato de fenilo $n_D^{24} = 1,5511$.

Producto de partida: véase el ejemplo 13

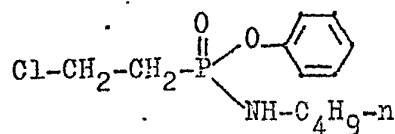
Ejemplo 15



15. Rendimiento: 55 % de N-mono-fenilamida de 2-cloroetano-tiono-fosfonato de fenilo, punto de fusión 60 - 62°C. Producto de partida: véase el ejemplo 13



Ejemplo 16



5. 44 g (0,2 moles) de cloruro de N-mono-n-butilamida del ácido 2-cloroetano-fosfónico en 400 cc de benceno se mezclan con 19 g (0,2 moles) de fenol. A continuación se gotean 21 g (0,2 moles) de trietilamina a temperatura ambiente y se sigue agitando durante una hora. Se filtran por succión las sales, se lava con agua, se seca sobre sulfato sódico y se extrae el disolvente. Después de la "destilación inicial" queda un aceite claro, rendimiento: 24 g (44% de la teoría) de N-mono-n-butilamida de 2-cloroetano-fosfonato de fenilo, $n_D^{23} = 1,5160$

10. Análisis: Calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{ClNO}_2\text{P}$: Cl 12,90 % N 5,10 %
 Hallado: 12,16 % 5,35 %

15. El cloruro de la N-mono-n-butilamida del ácido 2-cloroetano-fosfónico empleado como producto de partida se obtiene como sigue:
 91 g (0,5 moles) de dicloruro del ácido 2-cloroetano-fosfónico en 1500 cc de benceno se mezclan con 73 g (1 mol) de n-butilamina. Se sigue agitando durante 2 horas a temperatura ambiente, las sales se filtran por succión, y después de lavar con agua y secar con sulfato sódico se extrae el disolvente. Después de la "destilación empezante" queda un aceite incoloro, rendimiento:
 20. 75 g (69 % de la teoría) de cloruro de la N-mono-n-butil-

25.

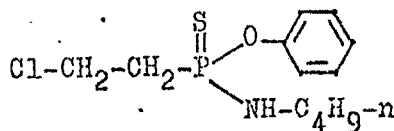


lamida del ácido 2-cloroetano-fosfónico, $n_D^{23} = 1,4962$.

En forma análoga al ejemplo 16 se obtienen los siguientes compuestos:

Ejemplo 17

5.

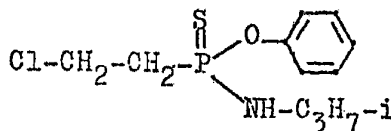


Rendimiento: 70 % de N-mono-n-butilamida de 2-cloroetano-tiono-fosfonato de fenilo, $n_D^{23} = 1,5479$.

Producto de partida: cloruro de la N-mono-n-butilamida del ácido 2-cloroetano-tiono-fosfónico de dicloruro del ácido 2-cloroetano-tiono-fosfónico y n-butilamina, rendimiento: 90 %, $n_D^{23} = 1,5363$.

10.

Ejemplo 18

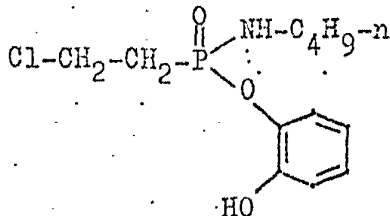


Rendimiento: 3 % de N-mono-isopropilamida de 2-cloroetano-tiono-fosfonato de fenilo, $n_D^{24} = 1,5611$

15.

Producto de partida: cloruro de N-mono-isopropilamida del ácido 2-cloroetano-tiono-fosfónico, rendimiento: 87 % $n_D^{26} = 1,5476$

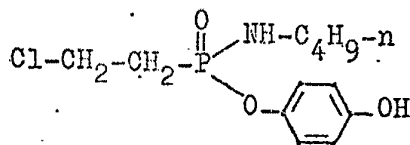
Ejemplo 19



Rendimiento: 35 % de N-mono-n-butilamida de 2-cloroetano-fosfonato de 2'-hidroxifenilo, $n_D^{24} = 1,5273$.

5. Producto de partida: véase el ejemplo 16

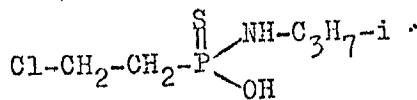
Ejemplo 20



Rendimiento 32 % de N-mono-n-butilamida de 2-cloroetano-fosfonato de 4'-hidroxifenilo, $n_D^{24} = 1,5241$.

10. Producto de partida : véase el ejemplo 16.

Ejemplo 21



66 g (0,3 moles) de cloruro de la N-mono-isopropilamida del ácido 2-cloroetano-tiono-fosfónico en 100 cc de benceno se mezclan a temperatura ambiente con una solución de 5,5 g (0,3 moles) de agua y 30 g (0,3 moles) de trietilamina en 20 cc de acetona. Se si-

15.

384232



gue agitando durante una hora, se retira la sal precipitada y se extrae el disolvente. Después de la "destilación empezante" queda un aceite claro. Rendimiento: 54 g (89 % de la teoría) de N-mono-isopropilamida del ácido

2-cloroetano-tio-fosfónico, $n_D^{23} = 1,5419$

5.

Análisis: Calculado para $C_5H_{13}ClNOPS$: Cl 17,65 % N 6,95 %

Hallado: 17,43 % 6,49 %

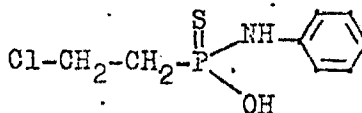
Producto de partida: véase el ejemplo 18

Análogo al ejemplo 21 se obtienen los com-

10.

puestos siguientes:

Ejemplo 22



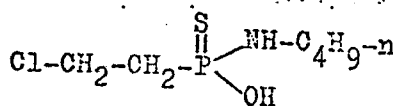
Rendimiento: 92 % de N-mono-fenilamida del ácido 2-cloroetano-tio-fosfónico $n_D^{24} = 1,5662$

15.

Producto de partida: cloruro de la N-monofenilamida del ácido 2-cloroetano-tio-fosfónico de dicloruro del ácido 2-cloroetano-tio-fosfónico y anilina; rendimiento: 79 %, $n_D^{23} = 1,6145$.

20.

Ejemplo 23



384232

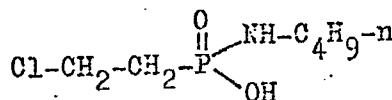


9 OCT. 1971

Rendimiento: 93 % de N-mono-n-butilamida del ácido 2-cloroetano-tio-fosfónico $n_D^{24} = 1,5402$. Producto de partida: véase el ejemplo 17.

Ejemplo 24

5.



Rendimiento: 61 % de N-mono-n-butilamida del ácido 2-cloroetano-fosfónico $n_D^{24} = 1,4884$. Producto de partida: véase el ejemplo 16.

- N O T A -

10.

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

15.

de patente presentada en Alemania, nº P 19 50 100.9 de 4 de octubre de 1969, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales y por lo que solicita Patente de Invención por 20 años,

20.

sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN MEDIO REGULADOR DEL CRECIMIENTO DE LAS PLANTAS, caracterizándose por lo siguiente:

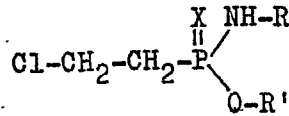
1.-Procedimiento para la preparación de un medio regulador del crecimiento de las plantas, caracterizado porque comprende mezclar amidas del ácido 2-clo-

25.

384232



roetano-(tiono)-fosfónico de fórmula



5. en la que X significa hidrógeno o azufre, R significa alquilo inferior con 1 a 6 átomos de carbono o fenilo, R' significa hidrógeno, un equivalente alcalino, alcalino-térreo o amónico, un resto fenilo, en caso dado sustituido por grupos hidroxilo, alquilo, halógeno o nitro, se mezclan con disolventes líquidos que contienen un material tensioactivo ó con materiales de carga sólidos e inertes, en caso

10. dado, contienen un material tensioactivo, empleándose 0,1 - 95 partes en peso de material activo por 99,9 - 5 partes en peso de materiales

15. 2.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como disolventes se emplean aromatos, aromatos clorados, parafinas, alcoholes, amins ó derivados amínicos como materiales de carga sólidos, las molturaciones de minerales naturales ó molturaciones de minerales sintéticos y como materiales tensioactivos emulsionadores no iónicos ó aniónicos o lignina deslignificadas sulfíticas o celulosa metilica.

20.

3.-Procedimiento para la preparación de un medio regulador del crecimiento de las plantas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

384232-3



Esta Memoria consta de 37 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 3 OCT. 1970

FARBENFABRIKEN BAYER

AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
c. p. Firmado: A. GARCIA BRAVO