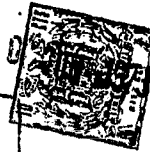


SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE 07 A 01
SUBCLASE F N



PATENTE DE INVENCION

388918

Ref: Le A 12 826-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para preparar amidas del ácido
2-cloroetano-(tiono)-fosfónico.

=====

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

=====

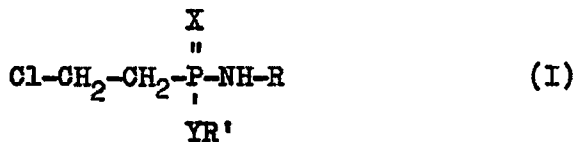
La presente invención se refiere a un procedi-
miento para preparar amidas del ácido 2-cloroetano-(tio-
no)-fosfónico, útiles como agentes reguladores del cre-
cimiento de las plantas.

5. Ya es sabido (véase la patente holandesa



6.802.633) que el ácido 2-cloroetano-fosfónico tiene propiedades reguladoras del crecimiento de las plantas.

Se ha descubierto ahora que las nuevas amidas del ácido 2-cloroetano-(tiono)-fosfónico de fórmula general



5. en la que X e Y, independientes entre sí, significan un átomo de oxígeno o de azufre; R significa hidrógeno o alquilo y R' significa alquilo o, en caso de que R significa hidrógeno o Y un átomo de azufre, significa fenilo, en caso dado sustituido por hidroxil, alquilo, halógeno o nitro, tienen propiedades fuertemente reguladoras del crecimiento de las plantas.
- 10.

El procedimiento de la invención para preparar las nuevas amidas de ácido 2-cloroetano-(tiono)-fosfónico de fórmula (I), comprende hacer reaccionar cloruros de amidas del ácido 2-cloroetano-(tiono)-fosfónico de fórmula



15. en la que X tiene el significado arriba indicado y R'' representa alquilo, con compuestos de fórmula



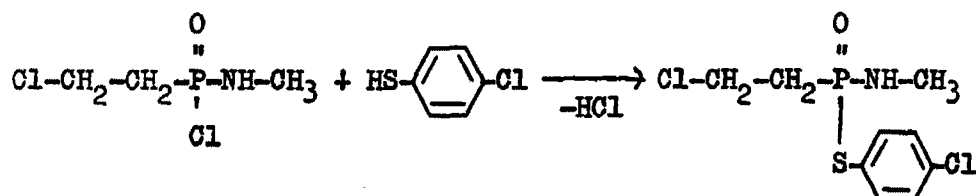
en la que Y y R' tienen los significados arriba indicados, pudiendo presentarse estos compuestos de fórmula (III), en caso dado en forma de sus sales alcalinas, alcalino-térreas



o amónicas, en caso dado, en presencia de un aceptor de ácido y, en caso dado, en presencia de un disolvente, a temperaturas de -20 a 100°C.

5. Sorprendentemente, las amidas del ácido 2-cloroetano-(tiono)-fosfónico de la presente invención muestran un efecto regulador del crecimiento de las plantas apreciablemente superior al ácido 2-cloroetano-fosfónico conocido por el actual estado de la técnica y que es la sustancia activa químicamente más parecida. Las sustancias activas de la presente invención representan, por lo tanto, un valioso enriquecimiento de la técnica.

10. Empleando el cloruro de la N-monometilamida del ácido 2-cloroetano-fosfónico y p-clorotiofenol como productos de partida se puede representar el desarrollo de la reacción según el procedimiento de la invención mediante el siguiente esquema de fórmulas:



15. En la fórmula (III) R' significa preferentemente alquilo con 1 - 4 átomos de carbono ó un resto fenilo sustituido por nitro, metilo, hidroxilo y/o cloro, e Y significa oxígeno o azufre. X significa en la fórmula (II) oxígeno o azufre. R'' significa en la fórmula (II) preferentemente alquilo con 1 - 4 átomos de carbono.

20. Como ejemplos de los alcoholes, los mercaptanos, los fenoles y tiofenoles de fórmula (III) a emplear según la presente invención sean mencionados por ejemplo: metanol, etanol, propanol y n-, sec.-, terc. ó isobutilalcohol, metil-, etil-,
- 25.

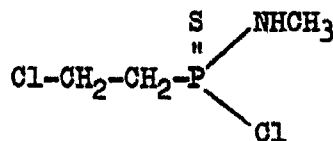


propil-, iso-pròpil- y butilmercaptano, 2-, 3- y 4-clorofenol, 2-, 3- y 4-nitrofenol, 2-, 3- y 4-metilfenol asi como resorcina, pirocatequina e hidroquinona, tiofenol, o-, m-, p-tiocresol y 2- y 4-clorotiofenol.

5. Los cloruros de ácido 2-cloroetano-(tiono)-fosfónico de fórmula (II) a emplear como productos de partida no son conocidos, pero se pueden obtener en forma sencilla según métodos conocidos por reacción de dicloruros del ácido 2-cloroetano-(tiono)-fosfónico con aminas, en caso dado en presencia de un aceptor de ácido y, en caso dado, en presencia de un disolvente, a temperaturas entre -10° y $+50^{\circ}\text{C}$.

Los ejemplos dados a continuación explican este procedimiento.

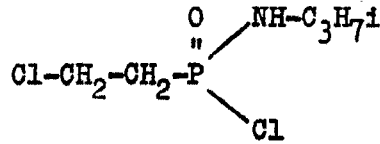
Ejemplo a)



15. 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 separa por succión, se lava con agua, se seca sobre sulfato sódico y el disolvente se extrae. Después de una destilación "empezante" a 0,01 mm Hg/ 80°C queda un aceite. Rendimiento: 41 g (85 %) de cloruro de N-monometilamida del ácido 2-cloroetano-tiono-fosfónico, $n_D^{28} = 1,5613$.
20. Análisis: Calculado para $\text{C}_3\text{H}_8\text{Cl}_2\text{NPS}$: S 16,65 % N 7,30 %
25. Hallado: S 16,47 % N 7,35 %



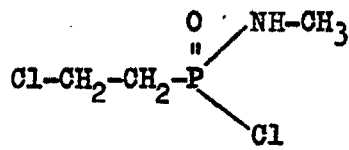
Ejemplo b) **388918**



5. 91 g (0,5 moles) de dicloruro del ácido 2-cloroetano-fosfónico en 1,5 litros de tolueno se mezclan a 0°C con 59 g (1 mol) de i-propilamina. Se sigue agitando durante una hora a temperatura ambiente, las sales se separan por succión, la solución se lava con poca agua y el disolvente se separa por succión; a continuación se destila en forma "empezante" (0,01 mm Hg/80°C). Rendimiento: 93 g (91 %) de cloruro de N-mono-isopropilamida del ácido 2-cloroetano-fosfónico; $n_D^{28} = 1,4854$.
10. Análisis: Calculado para $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{NOP}$: N 6,85 % Cl 34,80 %
Hallado: N 6,58 % Cl 33,74 %

Ejemplo c)

Análogamente al ejemplo b) se obtiene:



15. Rendimiento 56 % de cloruro de N-mono-metilamida del ácido 2-cloroetano-fosfónico $n_D^{28} = 1,5019$.
20. Como disolvente o diluyente para la realización del procedimiento de la presente invención entran en consideración además de agua, todos los disolventes o diluyentes orgánicos inertes. Entre estos se encuentran todos los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, en caso dado clorados, tales como benceno, tolueno, xileno, bencina, cloruro metilénico,



5. cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno, éteres, tales como dietil- y dibutiléter, dioxano, además, las cetonas, tales como acetona, metiletíl, metilisopropil- y metilisobutilcetona, además los nitrilos tales como el acetonitrilo.
- Como aceptores de ácido entran en consideración todos los aceptores de ácido usuales.
- Han demostrado ser especialmente adecuados los carbonatos y alcoholes alcalinos, tales como el carbonato sódico y potásico, el metilato ó bien etilato sódico o potásico, además las aminas alifáticas, aromáticas o heterocíclicas, por ejemplo, la trietilamina, dimetilanilina, dimetilbencilamina y la piridina.
15. Las temperaturas de reacción pueden variar entre un amplio márgen. Por lo general se trabaja entre -20° y 100° , preferentemente entre 0 y 60°C .
- Para la realización del procedimiento de la presente invención se emplea por mol de cloruro de amida del ácido (tiono)-fosfónico aproximadamente 1 mol de alcohol, mercaptan, fenol ó tiofenol, y aproximadamente 1 mol de aceptor de ácido. Las reacciones se efectúan en agua o en un disolvente adecuado. Un reducido exceso de los compuestos de fórmula (III) no es perjudicial.
25. La elaboración se efectúa según los métodos usuales. Las sustancias de la presente invención se obtienen en la mayoría de los casos en forma de aceites incoloros o debilmente teñidos de amarillo, viscosos, insolubles en agua, que no se pueden destilar sin que se descompongan, pero que sin embargo mediante la así llamada destilación "empezante", es decir,
30. mediante un prolongado calentamiento bajo vacío a temperaturas



- moderadamente elevadas, se pueden liberar de los últimos residuos de partes volátiles pudiéndose de esta manera purificar. Para su caracterización sirve, ante todo, el índice de refracción. Si los compuestos se obtienen en forma cristalina entonces sirve su punto de fusión para su caracterización.
- 5.
- Los derivados de ácido 2-cloroetano-(tiono)-fosfónico intervienen en los sucesos fisiológicos del crecimiento de las plantas y, por ello, pueden ser aplicados como agentes reguladores del crecimiento de las plantas.
- 10.
- Los efectos diferentes de las sustancias activas dependen esencialmente del tiempo de la aplicación, con relación al estado de desarrollo de la semilla ó de la planta, así como de las concentraciones aplicadas.
- 15.
- Los agentes reguladores del crecimiento de plantas son aplicados para diversos fines que están relacionados con el estado de desarrollo de la planta.
- 20.
- Así, con los agentes reguladores del crecimiento de plantas puede interrumpirse el reposo de las semillas, al objeto de inducir las semillas a germinar a tiempo determinado que, por un lado, es deseado, pero al cual, por otro lado, las mismas semillas aún no están dispuestas a germinar. La germinación propiamente dicha de las semillas puede ser ya sea inhibida o sea fomentada por tales sustancias activas en dependencia de la concentración aplicada. Esta inhibición ó esta fomentación se refiere al desarrollo del brote.
- 25.
- Por las sustancias activas puede tenerse influencia sobre el reposo de los pimpollos de las plantas, es decir, sobre la rítmica anual indógena, de modo que las plantas bro
- 30.



tan y florecen por ejemplo, en un tiempo en que normalmente no están dispuestas a brotar o florecer.

5. El crecimiento del retoño o de la raigambre puede ser fomentado ó inhibido por las sustancias activas en dependencia de la concentración de éstas. Así, por ejemplo, es posible inhibir muy fuertemente de la planta enteramente desarrollada o bien llevar la planta en total a un aspecto exterior más vigoroso ó bien provocar un nanismo.

10. De un interés económico es, por ejemplo la represión del crecimiento de gramíneas en las franjas laterales de carreteras y caminos. Además, puede ser inhibido el crecimiento de céspedes por agentes reguladores de crecimiento, de modo que puede reducirse la frecuencia de las operaciones de corte.

15. Durante el crecimiento de la planta, puede ser aumentada también la ramificación lateral por una interrupción química de la dominación apical. En esto existe interés, por ejemplo en la reproducción por estacas. En dependencia de la concentración de la sustancia activa, sin embargo, también es posible inhibir el crecimiento de los retoños laterales, por ejemplo al objeto de impedir en plantas de tabaco, después de la decapitación la formación de retoños laterales y de así fomentar el crecimiento de las hojas.
20. . . .

25. En el caso de una influencia sobre la formación de flores, puede lograrse en dependencia de la concentración y del tiempo de aplicación ya sea un atraso de la formación de flores ó sea una aceleración de la misma. Bajo determinadas circunstancias puede lograrse un aumento de la floridez, ocurriendo estos efectos, si los correspondientes tratamientos
30. se hacen en el tiempo de la formación normal de flores.



- La influencia de las sustancias activas sobre la existencia de hojas, puede ser controlada de tal modo que se consigue una defoliación, por ejemplo, al objeto de facilitar la cosecha o de reducir la transpiración en un tiempo en que ha de hacerse el trasplante de las plantas.
- 5.
- La fructificación puede ser fomentada, con el resultado de formarse mayor cantidad de frutas o frutas sin semillas (partenocarpia). Bajo determinadas condiciones, puede impedirse también la caída prematura de frutas o bien fomentarse la caída de frutas en el sentido de un enflaquecimiento químico hasta un grado determinado. La fomentación de la caída de frutas, sin embargo, puede ser aprovechada de tal manera que se hace el tratamiento en el tiempo de la cosecha, facilitándose así la última. Mediante pulverización de los frutos verdes con las composiciones de la presente invención se puede acelerar el proceso de maduración y lograr un mejor coloramiento de los frutos.
- 10.
- 15.
- Según la finalidad de su aplicación, las nuevas sustancias activas pueden ser elaboradas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas formulaciones son preparadas en forma conocida, por ejemplo, mezclándose las sustancias activas con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos y/o sustancias sólidas de vehículo, eventualmente con el empleo de agentes tensioactivos, vale decir, emulsivos y/o agentes dispersantes, pudiendo, por ejemplo en el caso de la utilización del agua como diluyente, emplearse eventualmente disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Entran en consideración esencialmente, como disolventes líquidos:
- 20.
- 25.
30. hidrocarburos aromáticos (por ejemplo xileno, benceno), hidro



- carburos aromáticos clorados (por ejemplo clorobencenos), parafinas (por ejemplo fracciones de petróleo), alcoholes (por ejemplo metanol, butanol), disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo, así como agua; como sustancias sólidas de vehículo, polvos minerales naturales (por ejemplo caolines, arcillas, talco, creta) y polvos minerales sintéticos (por ejemplo, ácido silícico altamente disperso, silicatos); como emulsivos: emulsivos no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo éteres alquilaril-poliglicólicos, sulfonatos alquílicos y arílicos; como agentes dispersantes: por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

- Las formulaciones contienen generalmente entre 0,1 % y 95 % en peso de sustancia activa, preferiblemente entre 0,5 % y 90 % en peso.

- Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, en forma de sus formulaciones o de las formas de aplicación de ellas preparadas, tales como concentrados emulsionables, polvos solubles y soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos de rociada, pastas, polvos para espolvorear y granulados listos para el uso. La aplicación es efectuada en forma usual, por ejemplo por riego, rociada, pulverización, esparcimiento, espolvoreo, etc.

- Las concentraciones de las sustancias activas pueden variar dentro de un margen amplio. Por lo general, se emplean concentraciones de 0,0005 % a 2 %, preferiblemente de 0,01 % a 0,5 %.

- Además, por lo general, por hectárea de superficie de suelo, se aplican 0,1 a 100 kg, preferiblemente 1 a 10 kg de



sustancia activa.

5. La aplicación de los agentes reguladores de crecimiento es efectuada dentro de un lapso de tiempo preferido, cuyos límites exactos dependen de las condiciones climáticas y vegetativas dadas.

El efecto de las sustancias a aplicar según el invento, se aprecia de los resultados de los siguientes ensayos.

EJEMPLO A

Inhibición de crecimiento/ensayo con semillas de lino.

10. Disolvente: 40 partes en peso de acetona

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

15. Para obtener una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad indicada de emulsionante, y se diluye el concentrado con una solución tampón de fosfato de hidrógeno disódico-fosfato de dihidrógeno potásico (pH 6) hasta la concentración deseada.

20. En placas de Petri sobre cada uno de dos papeles para filtrar se colocan 25 semillas de lino. En cada placa de Petri, con una pipeta, se ponen 10 ml de la preparación de sustancia activa. La germinación procede en la oscuridad a 25°C.

25. Al cabo de 3 días, se determina la longitud de la raíz y se expresa en % la inhibición de crecimiento en comparación con la planta testigo. Significan 100 % la paralización del crecimiento y 0 % un crecimiento concordante con aquél de la planta no tratada.

30. Las sustancias activas, sus concentraciones en ppm (= mg/kg) y los resultados se aprecian en la siguiente tabla.



T A B L A

Inhibición del crecimiento / ensayo con semillas de lino.

Sustancia activa	Inhibición en % a	
	50 ppm	250 ppm
Agua (testigo)	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
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH-C}_3\text{H}_7\text{-1} \\ \text{S-C}_2\text{H}_5 \end{array}$	70	82
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH-C}_3\text{H}_7\text{-1} \\ \text{S-} \langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle \end{array}$	80	85

EJEMPLO B

Inhibición del crecimiento y defoliación / Judías

Disolvente: 40 partes en peso de acetona.

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

5.

10.

Para obtener una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad indicada de emulsionante, y se diluye el concentrado con una solución tampón de fosfato de hidrógeno disódico-fosfato de dihidrógeno potásico (pH 6) hasta la concentración deseada. Judías (*Phaseolus vulgaris*) de 10 cm de altura se pulverizan con los preparados que contienen 5000 ppm de sustancia activa. Después de 6 días se evalúa la longitud media y el número



de hojas de 3 plantas de judías por ensayo.

Los resultados se desprenden de la tabla a continuación:

T A B L A

Inhibición del crecimiento y defoliación / Judías.

Sustancia activa	Longitud en cm 5000 ppm	Número de hojas
Agua (testigo)	17,0	6
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ (conocido)	11,0	4
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_2 \quad \text{O-C}_6\text{H}_4\text{-Cl} \end{array}$	10,5	0

EJEMPLO 0

5.

Inhibición de crecimiento / plantas de tomate.

Disolvente: 40 partes en peso de acetona

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

10.

Para obtener una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa, con la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad indicada de emulsionante y se diluye el concentrado con una solución tampón de fosfato de hidrógeno disódico-fosfato de dihidrógeno potásico (pH 6) hasta la concentración deseada.

15.

Sobre plantas de tomate de una altura de 10 cm, se rocía una preparación que contiene 500 ppm de sustancia activa.



5. Al cabo de 8 días, se determina la inhibición en % de las plantas tratadas en comparación con la planta testigo no tratada. A una inhibición al 100 %, no hay crecimiento, a la inhibición al 0 % el crecimiento corresponde a aquel de la planta testigo.

Las sustancias activas, sus concentraciones en ppm (= mg/kg) y los resultados se aprecian en la siguiente tabla.

T A B L A

Inhibición de crecimiento / ensayo con plantas de tomate.

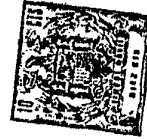
<u>Sustancia activa</u>	<u>Inhibición en % a 500 ppm</u>
Agua (testigo)	0
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$ (conocida)	43
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH-C}_3\text{H}_7\text{-i} \\ \text{S-C}_2\text{H}_5 \end{array}$	66
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH-C}_3\text{H}_7\text{-i} \\ \text{S-} \langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle \end{array}$	48

EJEMPLO D

10. Inhibición de crecimiento /manzanitos nacidos de semillas.

Disolvente: 40 partes en peso de acetona

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



5. Para obtener una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene cantidad indicada de emulsionante, y se diluye el concentrado con una solución tampón de fosfato de hidrógeno disódico-fosfato de dihidrógeno potásico (pH 6) hasta la concentración deseada.

Sobre manzanitos nacidos de semillas de una altura de aproximadamente 2 cm, se rocía una preparación que contiene 500 ppm de sustancia activa.

10. Al cabo de 7 días, se determina la inhibición en % de las plantas tratadas en comparación con la planta testigo no tratada. A una inhibición al 100 % no hay crecimiento, a una inhibición al 0 %, el crecimiento corresponde a aquél de la planta testigo.

15. Los resultados se aprecian en la siguiente tabla.

T A B L A

Inhibición de crecimiento / ensayo con manzanitos nacidos de semillas.

Sustancia activa	Inhibición en % a 500 ppm
Agua (testigo)	0
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{OH} \\ \parallel \quad / \\ \text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P} \\ \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \text{OH} \end{array}$ (conocida)	25
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{NH-C}_3\text{H}_7\text{-i} \\ \parallel \quad / \\ \text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P} \\ \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \text{S-C}_6\text{H}_5 \end{array}$	32



EJEMPLO E

Inhibición del crecimiento / *Cynosurus*

Disolvente: 40 partes en peso de acetona.

Emulsionante: 0,25 partes en peso de éter alquilaril-poli-glicólico.

5.

Para obtener una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad indicada de emulsionante, y se diluye el concentrado con una solución tampón de fosfato de hidrógeno disódico-fosfato de dihidrógeno potásico (pH 6) hasta la concentración deseada.

10.

Un cultivo de hierba (*Cynosurus cristatus*) se pulveriza con una preparación que contiene 1000 ppm de sustancia activa, en una cantidad de aplicación de 25 kg/ha.

15.

Después de 14 días se determina el retraso del crecimiento de la hierba y se expresa en % con relación al control sin tratar.

Los resultados se desprenden de la tabla a continuación.

T A B L A

Inhibición del crecimiento / *Cynosurus*

<u>Sustancia activa</u>	<u>% de inhibición</u>
Agua (testigo)	0
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$ (conocido)	60
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH-C}_3\text{H}_7\text{-i} \\ \text{O-C}_3\text{H}_7\text{-i} \end{array}$	68



EJEMPLO F

Aceleración de la maduración de frutos / Planta de tomate.

Disolvente: 40 partes en peso de acetona.

5. Emulsionante: 0,25 partes en peso de éter alquilaril-poliglicólico.

10. Para obtener una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad indicada de emulsionante, y se diluye el concentrado con una solución tampón de fosfato de hidrógeno disódico-fosfato de dihidrógeno potásico (pH 6) hasta la concentración deseada.

15. Frutos verdes sin madurar de plantas de tomate se pulverizan una vez con un preparado que contiene 5000 ppm de sustancia activa. De esta manera se logra una aceleración de la maduración de los frutos.

El resultado se desprende de la tabla a continuación:

T A B L A

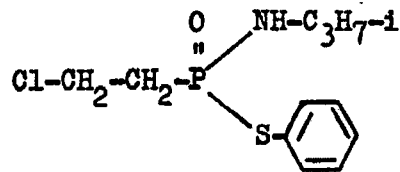
Aceleración de la maduración de frutos / Plantas de tomate.

<u>Sustancia activa</u>	<u>Aceleración de la maduración en días con 500 ppm.</u>
Agua (testigo)	0
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$ (conocido)	12
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH-C}_3\text{H}_7\text{-i} \\ \text{O-C}_3\text{H}_7\text{-i} \end{array}$	17

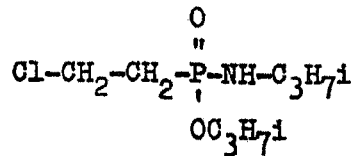


TABLA (Continuación)

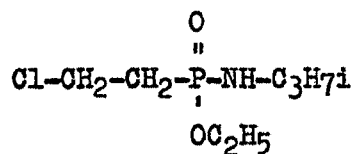
Sustancia activa	Aceleración de la maduración en días con 5000 ppm.
------------------	--



15

Ejemplo 1

5. 67 g (0,33 moles) de cloruro de N-mono-isopropilamida del ácido 2-cloroetano-fosfónico en 200 cc de benceno se mezclan a temperatura ambiente con 24 g (0,4 moles) de iso-propanol y 33 g (0,33 moles) de trietilamina. Se sigue agitando durante 2 horas a 50°C, se aspira de la sal precipitada y la solución de reacción se lava con agua. Después de secar con sulfato sódico y extraer el disolvente se destila en forma "empezante". Queda como residuo un aceite incoloro, $n_D^{22} = 1,4686$, rendimiento: 50 g (67 %) de N-isopropilamida de éster isopropílico de ácido 2-cloroetano-fosfónico.
10. Análisis: Calculado para $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{ClNO}_2\text{P}$: Cl 15,65 % N 6,15 %
Hallado: Cl 16,05 % N 6,36 %
El cloruro de N-mono-isopropilamida de ácido 2-cloroetano-fosfónico empleado como producto de partida se obtiene de
15. dicloruro de ácido 2-cloroetano-fosfónico e iso-propilamina en tolueno a 0°C. Rendimiento: 91 % de la teoría, $n_D^{28} = 1,4854$.

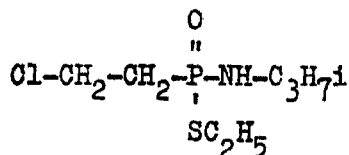
Ejemplo 2



5. 41 g (0,2 moles) de cloruro de N-mono-isopropilamida del ácido 2-cloroetano-fosfónico en 200 cc de benceno se mezclan a temperatura ambiente con 87 cc (0,2 moles de solución etanólica de etilato sódico. Se sigue agitando durante 2 horas, las sales se separan por succión, la solución de reacción se lava con agua y se seca con sulfato sódico. Después de extraer el disolvente se destila en forma empezante. Queda como residuo un aceite incoloro, $n_D^{26} = 1,4580$; rendimiento: 27 g (64 %) de N-mono-isopropilamida de éster etílico de ácido 2-cloroetano-fosfónico.
10. **Análisis:** Calculado para $C_7H_{17}ClNO_2P$: Cl 16,65 % N 6,60 %
Hallado: Cl 16,33 % N 6,56 %

Para el producto de partida véase el ejemplo 1.

Ejemplo 3

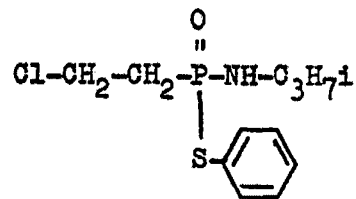


15. 41 g (0,2 moles) de cloruro de N-mono-isopropilamida de ácido 2-cloroetano-fosfónico en 100 cc de benceno se mezclan a temperatura ambiente con 13 g (0,2 moles) de etilmercaptano y 20 g (0,2 moles) de trietilamina. Se sigue agitando durante 2 horas a 40°C, después se separan las sales por succión,
20. la solución de reacción se lava con agua y se seca con sulfato sódico. Después de extraer el disolvente queda un residuo cristalino, p.f. 51°C, rendimiento: 15 g (33 %) de N-mono-isopropilamida de éster S-etílico de ácido 2-cloroetano-tio-fosfónico.
25. **Análisis:**
 Calculado para $C_7H_{17}ClNOPS$: Cl 15,45 % N 6,10 % S 13,95 %
 Hallado: Cl 15,30 % N 6,08 % S 13,80 %



Para el producto de partida véase el ejemplo 1.

Ejemplo 4



se prepara análogo al ejemplo 3. P.f. 61°C; rendimiento: 59 % de N-mono-isopropilamida de éster S-fenílico de ácido 2-cloroetano-tio-fosfónico.

5.

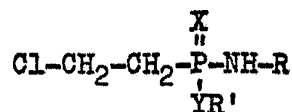
Análisis: Calculado para C₁₁H₁₇ClNOPS: N 5,50 % S 11,50 %

Hallado: N 5,55 % S 11,95 %

- 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 corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en
15. Alemania, con fecha 4 de marzo de 1970, bajo el número P 20 10 119.3, 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 Invención por 20 años en España, sobre:
20. PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR AMIDAS DEL ACIDO 2-CLOROETANO-(TIONO)-FOSFONICO; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para preparar amidas del ácido 2-cloroetano-(tiono)-fosfónico, útiles como agentes reguladores del crecimiento de las plantas, de fórmula:

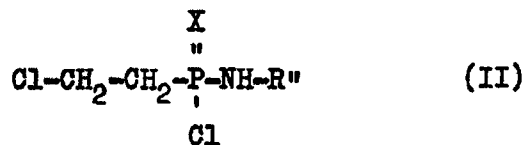


I

Dej



- en la que X e Y, independientes entre sí, significan un átomo de oxígeno o de azufre, R significa hidrógeno o alquilo y R' significa alquilo, ó cuando R significa hidrógeno ó Y un átomo de azufre, significa fenilo, en caso dado sustituido por hidroxilo, alquilo, halógeno ó nitro; caracterizado porque comprende hacer reaccionar cloruros de amidas del ácido 2-cloroetano-(tiono)-fosfónico de fórmula



en la que X tiene el significado arriba indicado y R'' representa alquilo, con compuestos de fórmula



10. en la que Y y R' tienen los significados arriba indicados, pudiendo presentarse estos compuestos de fórmula (III), en caso dado, en forma de sus sales alcalinas, alcalino-térreas o amónicas, en caso dado, en presencia de un aceptor de ácido y, en caso dado, en presencia de un disolvente, a temperaturas de -20 a 100°C,

15. 2ª.- Procedimiento para preparar amidas del ácido 2-cloroetano-(tiono)-fosfónico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de 21 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

30 JUN. 1973

Madrid

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y CORDERO

p. p. Firmado: L. Guala Fernández

RG

[Handwritten signature]