



1

RESUMEN DE LA INVENCION

5

Los carboxifosfonatos como el carboxifosfonato trisódico son útiles para la regulación del crecimiento de las plantas. Los ácidos alcoxicarbonilfosfónicos y los ácidos alquiltiocarbonilfosfónicos y los ésteres y sales de estos ácidos, como el metoxycarbonilfosfonato diamónico también son útiles para la regulación de la velocidad de crecimiento de las plantas.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15

20

25

Esta invención se refiere a carboxifosfonatos y a su empleo como agentes de control de los arbustos. El uso de diversos carbamoilfosfonatos para el control del crecimiento de las plantas ya es conocido. Por ejemplo, la patente estadounidense 3.627.507 y la alemana Offenlegungsschrift 2.040.367 se refieren al uso de los carbamoilfosfonatos para controlar el crecimiento de las plantas. Sin embargo, ninguna de estas referencias sugiere los carboxifosfonatos de esta invención. Berichte 57, 1023 (1924) describe el carboxifosfonato trisódico así como las sales de cinc, manganeso, cobre, plomo y plata. Sin embargo, esta referencia no describe ninguna utilidad de estas sales. En la patente estadounidense 3.033.891 se describen los ésteres y sales del ácido (alquiltio)carbonilfosfónico pero la referencia no sugiere la actividad reguladora del crecimiento de las plantas de estos compuestos.

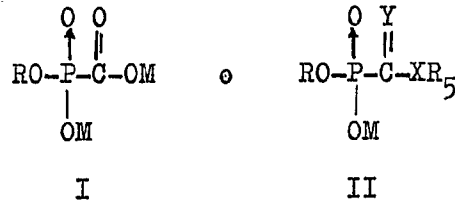


1

COMPENDIO DE LA INVENCION

El crecimiento de las plantas puede ser regulado por aplicación a las mismas de compuestos que respondan a una de las siguientes fórmulas:

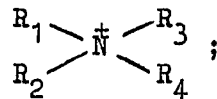
5



donde

10

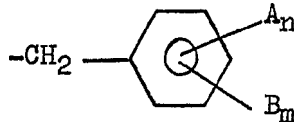
M está seleccionado entre sodio, litio, potasio, calcio, magnesio, cinc, manganeso, bario o



15

R es M, alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, opcionalmente sustituido con un átomo de cloro, bromo, flúor o yodo; alqueniilo de 3 a 8 átomos de carbono o

20



donde

A es cloro o metilo, B es cloro o metilo, n es 0 o 1 y m es 0 o 1;

25

R₁ es hidrógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o hidroxialquilo de 3 a 4 átomos de carbono;



- 1 R_2 es hidrógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o hidroxialquilo de 2 a 4 átomos de carbono;
- R_3 es hidrógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o hidroxialquilo de 2 a 4 átomos de carbono;
- 5 R_4 es hidrógeno o alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, con la condición de que el número total de átomos de carbono en R_1 , R_2 , R_3 y R_4 es menor de 16;
- R_5 es alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, alqueno de 3 a 4 átomos de carbono o bencilo;
- 10 X es oxígeno o azufre;
- Y es oxígeno o azufre, con la condición de que cuando Y es azufre, X es azufre y cuando X es azufre, R no es hidrógeno.

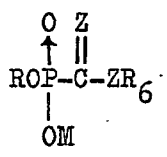
15 Entre los compuestos de Fórmula I, aquéllos donde R es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o M , donde M es sodio o potasio, son los preferidos. Dentro de este grupo los compuestos preferidos son el carboxifosfonato trisódico, el etilcarboxifosfonato disódico y el metilcarboxifosfonato disódico.

20 Los compuestos activos descritos en lo que antecede pueden ser aplicados a las plantas para regular su crecimiento. La frase "aplicados a las plantas" en el sentido utilizado aquí incluye tanto la aplicación directa a las plantas como la aplicación al terreno en el que estas se desarrollan.

25 De los compuestos descritos, son nuevos aquéllos



1



5

donde Z es oxígeno o azufre y R y M son los definidos anteriormente, R₆ es M o R₅, R₅ es el definido anteriormente, con la condición de que (a) cuando Z es S, R no es hidrógeno y R₆ no es M, (b) cuando R₆ es M, R o M no pueden ser hidrógeno y (c) cuando R₆ es M y Z es O, M no es hidrógeno, cinc, manganeso ni sodio, son nuevas.

10

DESCRIPCIÓN DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

15

Los compuestos de fórmula I se forman por hidrólisis alcalina del alquilcarboxifosfonato apropiadamente sustituido. La hidrólisis se lleva a cabo calentando a reflujo el material de partida en soluciones acuosas que contienen 2 o 3 equivalentes de un hidróxido de metal alcalino. Una vez que se ha formado la sal de metal alcalino, pueden formarse otras sales por reacción con sales metálicas de otros ácidos o por intercambio convencional de ión. Debe observarse que la actividad de los compuestos útiles en esta invención reside en el anión carboxifosfonato. La identidad exacta de los cationes con los que está asociado carece de importancia.

20

25

Para la fórmula II donde R y M son hidrógeno, los ácidos alcoxicarbonilfosfónicos y los ácidos (alquiltio)carbonilfosfónicos de fórmula II se preparan fácilmente por interacción de alcoxicarbonilfosfonatos o (alquiltio)carbonilfosfo-



1 natos de dialquilo con yoduro de hidrógeno. Las sales de es-
tos ácidos se preparan haciendo reaccionar los ácidos con
1 o 2 equivalentes de una base que contenga el catión apro-
piado.

5 Los alcoxicarbonilfosfonatos y (alquiltio)carbonil-
fosfonatos de dialquilo que son los precursores de los compues-
tos de esta invención pueden ser preparados por diversos méto-
dos que se encuentran en la bibliografía, como Nylen, Chem.
Ber. 57, 1023 (1924) y Reetz y colaboradores, J.A.C.S. 77,
10 3813 (1955). El método consiste en tratar un fosfito de trial-
quile apropiado con un cloroformiato o tiolcloroformiato.

Los siguientes ejemplos ilustran mejor la prepara-
ción de los compuestos de esta invención.

EJEMPLO 1

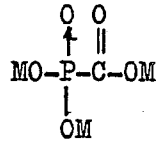
15 Empleando el método de Nylen, Ber., 57B, 1023 (1924),
se calienta a reflujo durante 2 horas una solución de 21 par-
tes de carboxifosfonato de trietilo en 60 partes de agua con-
teniendo 24 partes de hidróxido sódico al 50 %. La solución
se deja enfriar durante la noche. Por filtración de la mez-
20 cla de reacción se obtienen 4,7 partes del producto, hexahidra-
to de carboxifosfonato trisódico, p.f. > 250°; $\nu_{\text{KBr}} = 1560,$
1530 cm^{-1} .

De forma similar, empleando el hidróxido metálico
apropiado, pueden prepararse los siguientes compuestos:

25



1



(R es M)

5



Li

K

Ca

Mg

10

Zn

Mn

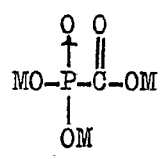
Ba

15

Las sales triamónicas no pueden prepararse directamente por hidrólisis de los ésteres trialquílicos. Deben ser obtenidas haciendo pasar una solución que contiene carboxifosfonato trisódico a través de una columna cambiadora de ión previamente tratada con el catión amonio apropiado.

20

De esta forma, pueden prepararse los siguientes compuestos:



25

NH₄

(CH₃)NH₃



- 1 $(C_4H_9)NH_3$
 $(C_{12}H_{25})NH_3$
 $(CH_3)_2NH$
 $(CH_3)NH_2(C_{12}H_{25})$
- 5 $(CH_3)_3NH$
 $(C_4H_9)_3NH$
 $(CH_3)_4N$
 $(CH_3)_3N(C_4H_9)$
 $(CH_3)_3N(C_{12}H_{25})$
- 10 $(C_2H_4OH)NH_3$
 $(HOCH_2CH_2CH_2CH_2)NH_3$
 $(CH_3)NH_2(CH_2CH_2OH)$
 $(CH_3)N(CH_2CH_2OH)_3$

EJEMPLO 2

15 Se calienta a reflujo durante 2 horas una solución de 15,5 partes de carbamóilfosfonato de etilo y amonio y 16 partes de hidróxido sódico al 50 % en 50 partes de agua. La solución se enfría y evapora a vacío hasta sequedad para dar el carboxifosfonato disódico de etilo, p.f. $> 300^\circ$, $\nu_{neto} = 1580 (C=O)$, 1080 (P-O⁻), 1040 (P-OCH₂CH₃) cm⁻¹.

20

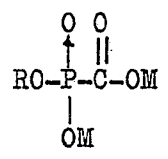
EJEMPLO 3

25 A una solución de 8,5 partes de carboxifosfonato de trimetilo en 50 partes de agua se añaden lentamente 8,0 partes de hidróxido sódico al 50 %. La solución se calienta a reflujo durante una hora, se enfría y el disolvente se separa a vacío






1 para dar 10,6 partes de carboxifosfonato disódico de metilo, p.f.
 >250°, $\nu_{\text{neto}} = 1580, 1080 (P-O^-), 1050 (P-OCH_3) \text{ cm}^{-1}$.

De forma similar, empleando el hidróxido metálico
 y el éster fosfónico apropiados, pueden prepararse los si-
 5 guientes compuestos:



| | <u>R</u> | <u>M</u> | <u>p.f.</u> | <u>$\nu_{\text{neto}} (P-O^-)$</u> |
|----|---|----------|-------------|---|
| 10 | CH ₂ =CHCH ₂ | Na | >300° | 1100 cm ⁻¹ |
| | CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ | Na | >300° | 1105 cm ⁻¹ |
| | C ₆ H ₅ CH ₂ | Na | >300° | 1100 cm ⁻¹ |
| | CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ | Na | - | |
| | CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ | K | - | |
| 15 | CH ₂ =CHCH ₂ | Li | - | |
| | CH ₂ =CHCH=CH ₂ CH ₃ | Ca | - | |
| | ClCH ₂ CH ₂ | Mg | - | |
| 20 | CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ | Zn | - | |
| | CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂ | Mn | - | |
| | CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ | Ba | | |
| | BrCH ₂ CH ₂ - | Na | | |
| 25 | FCH ₂ CH ₂ - | Na | | |

| | <u>R</u> | <u>M</u> | <u>p.f.</u> | <u>Δ neto (P-O[⊖])</u> |
|----|--|----------|-------------|---------------------------------|
| 1 | ICH ₂ CH ₂ - | Na | | |
| | CH ₃ -  -CH ₂ - | Na | | |
| 5 | Cl-  -CH ₂ - | Na | | |
| | Cl-  -CH ₂ - | K | | |
| 10 | CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -CH=CH-CH ₂ - | Na | | |

Haciendo pasar una solución de un alquilcarboxifosfonato disódico apropiado a través de una columna cambiadora de ión adecuada, previamente tratada con el catión amónico apropiado, pueden prepararse los siguientes compuestos:

| | <u>R</u> | <u>M</u> |
|----|--|--|
| 15 | | $ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \uparrow \quad \parallel \\ \text{R-O-P-COM} \\ \\ \text{OM} \end{array} $ |
| 20 | CH ₃ | NH ₄ |
| | CH ₃ CH ₂ - | NH ₄ |
| | CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ | (CH ₃) ₃ NH |
| | CH ₂ =CHCH ₂ | (C ₄ H ₉) ₃ NH |
| | CH ₃ CH ₂ | (C ₁₂ H ₂₅) ₃ NH |
| 25 | $ \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CHCH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $ | (CH ₃) ₂ NH ₂ |



| 1 | <u>R</u> | <u>M</u> |
|----|--|---|
| | ClCH_2CH_2 | $(\text{CH}_3)\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ |
| | $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{CH}_2$ | $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}_2$ |
| 5 | CH_3 | $(\text{CH}_3)_3\text{NH}$ |
| | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ | $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{NH}$ |
| | CH_3CH_2 | $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}$ |
| | CH_3CH_2 | $(\text{CH}_3)_4\text{N}$ |
| | $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2$ | $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})$ |
| 10 | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ | NH_4 |
| | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ | $(\text{CH}_3)\text{NH}_3$ |

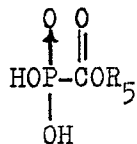
EJEMPLO 4

A una solución agitada constituida por 14,8 partes de metoxycarbonilfosfonato de dimetilo y 100 partes de cloruro de metileno entre -5 y +5°C se añaden 30 partes de yoduro de hidrógeno anhidro. Después se deja que la mezcla de reacción se caliente a la temperatura ambiente y a continuación se agita durante toda la noche. La capa inferior que se forma se separa y se evapora a presión reducida para dar 6,7 partes de ácido metoxycarbonilfosfónico. El espectro RMN (DMSO-D₆) no presenta ninguno de los dobletes P-O-CH₃ pero retiene la señal del COOCH₃. El espectro IR presenta el $\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{OCH}_3$ a 1700 cm⁻¹ y el P-O a 1100 cm⁻¹.

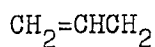
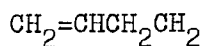
Sustituyendo el metoxycarbonilsulfonato de dimetilo del Ejemplo 1 por el alcóxicarbonil- o (alquiltio)carbonilfosfonato



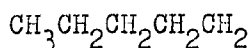
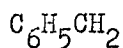
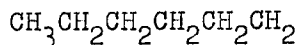
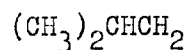
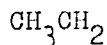
1 de dimetilo apropiado, pueden prepararse los siguientes com-
 puestos:



5



10



15

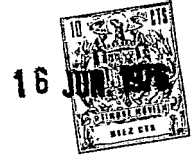
EJEMPLO 5

20

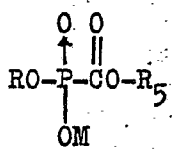
A 50 partes de hidróxido amónico conteniendo algunos trozos de hielo se añaden con agitación 3 partes de ácido metoxycarbonilfosfónico, el producto del Ejemplo 1. La solución enfriada se agita durante 15 minutos y después se evapora a presión reducida para dar metoxycarbonilfosfonato diamónico deseado, p.f. 157° (desc.).

25

Sustituyendo el hidróxido amónico del Ejemplo 2 por uno o dos equivalentes de la base apropiada o por procesos rutinarios de intercambio de catión, pueden prepararse de forma similar las siguientes sales:



1



5

10

15

20

| <u>R₅</u> | <u>R</u> | <u>M</u> |
|---|---|---|
| CH ₃ | Na | H |
| CH ₃ | Na | Na |
| CH ₃ | NH ₄ | H |
| CH ₃ CH ₂ | Ca | Ca |
| CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ | Li | Li |
| CH ₃ | 1/2 Mn | 1/2 Mn |
| CH ₃ CH ₂ CH ₂ | 1/2 Zn | 1/2 Zn |
| C ₆ H ₅ CH ₂ | 1/2 Ba | 1/2 Ba |
| CH ₃ | 1/2 Mg | 1/2 Mg |
| CH ₃ | (CH ₂ CH ₂ OH) ₃ NH | H |
| CH ₃ | (CH ₃) ₂ NH ₂ | (CH ₃) ₂ NH ₂ |
| CH ₃ | (C ₁₂ H ₂₅)NH ₃ | H |
| CH ₃ | (CH ₃) ₃ N(C ₁₂ H ₂₅) | H |
| CH ₂ =CHCH ₂ - | Na | Na |

EJEMPLO 6

Se calienta a 60° durante una hora una mezcla de 15,0 partes de yoduro sódico y 8,4 partes de metoxicarbonilfosfonato de dimetilo en 20 partes de 2-butanona. La mezcla se enfría y se filtra para dar 8,0 partes del metoxicarbonilfosfonato de metilo y sodio deseado, p.f. 183° (desc.).

25

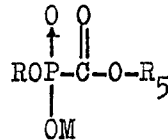


1

EJEMPLO 7Metoxycarbonilfosfonato de etilo y sodio

Una solución de 5,9 partes de metoxycarbonilfosfonato de dietilo y 4,5 partes de yoduro sódico se agita a la temperatura ambiente en 50 partes de tetrahidrofurano durante 60 horas. Se filtra la mezcla resultante para dar 3,5 partes del metoxycarbonilfosfonato de etilo y sodio deseado, p.f. 123° (desc.).

De forma similar, pueden prepararse las siguientes sales a partir de los alcóxicarbonilfosfonatos de dialquilo.



| R | <u>R₅</u> | M | <u>p.f. °C</u> |
|---|---|----|----------------|
| - | CH ₃ - | Na | 198-204 |
| C ₆ H ₅ CH ₂ | CH ₃ - | Na | >300 |
| CH ₂ =CHCH ₂ | CH ₃ CH ₂ | Na | 248 (desc.) |
| CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ | CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ | Na | cera |
| CH ₃ | CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ | Na | 73-8 |
| CH ₃ | (CH ₃) ₂ CHCH ₂ | Na | 154-6 |
| CH ₃ CH ₂ | C ₆ H ₅ CH ₂ | Na | >300 |
| ClCH ₂ CH ₂ | CH ₃ - | Na | - |

25



| | | | |
|----|---|--------------------------|---|
| 1 | $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \uparrow \quad \parallel \\ \text{ROP}-\text{C}-\text{O}-\text{R}_5 \\ \\ \text{OM} \end{array}$ | | |
| 5 | $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $\underline{\text{R}_5}$ | $\begin{array}{c} \text{M} \\ - \\ \text{p.f. } ^\circ\text{C} \end{array}$ |
| | | CH_3CH_2 | $\text{Na} \quad -$ |
| 10 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | CH_3- | $\text{Na} \quad -$ |
| | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ | CH_3CH_2 | $\text{Na} \quad -$ |
| | FCH_2CH_2- | CH_3- | $\text{Na} \quad -$ |
| | ICH_2CH_2- | CH_3- | $\text{Na} \quad -$ |
| 15 | $\text{BrCH}_2\text{CH}_2-$ | CH_3- | $\text{Na} \quad -$ |

EJEMPLO 8

Haciendo pasar una solución acuosa de metoxycarbonilfosfonato de etilo y sodio a través de una columna cambiadora de ión ácida apropiada, se obtiene el metoxycarbonilfosfonato hidrógeno de etilo.

De forma similar, pueden prepararse los siguientes fosfonatos hidrógeno a partir de las sales apropiadas.





| | | |
|----|---|---|
| 1 | R — CH ₃ — | <u>R₅</u> CH ₃ |
| 5 |  | CH ₃ CH ₂ |
| 10 | CH ₃ — CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CHCH ₂ CH ₂ CH ₃ | CH ₃ CH ₂ CH ₃ CH ₂ CH ₃ |
| 15 | CH ₃ — CH ₂ =CHCH ₂ ClCH ₂ CH ₂ CH ₃ CH ₂ CH ₂ =C(CH ₃) ₂ CH ₃ | C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₃ CH ₂ CH ₃ CH ₂ CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂ CH ₃ — |
| 20 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ CH ₂ CH ₃ — CH ₃ — | CH ₃ — C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ — —CH ₂ —CH=CH ₂ |

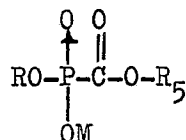
EJEMPLO 9

Por neutralización cuidadosa de una solución acuosa de metoxycarbonilfosfonato hidrógeno de metilo con un equivalente de hidróxido amónico se obtiene el metoxycarbonilfosfonato de metilo y amonio.



1 De forma similar, pueden prepararse las siguientes sales de fosfonato a partir del fosfonato hidrógeno apropiado y la base apropiada.

5



10

| R | R_5 | M |
|--|--|---|
| - | CH_3- | K |
| CH_3CH_2 | CH_3- | Na |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2$ | CH_3- | |
| | | |
| $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$ | CH_3- | Li |
| CH_3- | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ | 1/2 Ba |
| ClCH_2CH_2 | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ | NH_4 |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ | $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ | $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}$ |
| CH_3- | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ | $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})\text{NH}_3$ |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ | CH_3- | K |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ | CH_3- | Na |

20

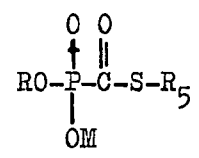
Alternativamente, estas sales pueden prepararse directamente a partir de las sales sódicas por métodos convencionales de intercambio de ión.

EJEMPLO 10

25

Empleando el procedimiento descrito en la patente estadounidense 3.033.891, pueden prepararse las siguientes sales de sodio.

1



| R | <u>R₅</u> | M | p.f., °C |
|---|---|----|---------------|
| 5 | | | |
| CH ₂ =CHCH ₂ | CH ₃ - | Na | 157° (desc.). |
| CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ | CH ₃ - | Na | cera |
| C ₆ H ₅ CH ₂ | CH ₃ CH ₂ | Na | - |
| CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ | CH ₃ - | Na | - |
| 10 | | | |
| CH ₃ - | CH ₂ C ₆ H ₅ | Na | - |
| CH ₃ CH ₂ | CH ₂ =CHCH ₂ | Na | - |
| (CH ₃) ₂ CHCH ₂ | CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ | Na | - |

EJEMPLO 11

(Metiltio)carbonilfosfonato hidrógeno de etilo

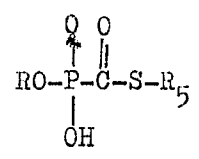
15

Haciendo pasar una solución acuosa de (metiltio)-carbonilfosfonato de etilo y sodio, preparado como se describe en la patente estadounidense 3.033.891, a través de una resina cambiadora de ión ácida apropiada, se obtiene el (metiltio)carbonilfosfonato hidrógeno de etilo.

20

De forma similar, pueden prepararse los siguientes fosfonatos hidrógeno a partir de las sales apropiadas.

25





| | | | |
|---|---|--|---|
| 1 | <u>R</u> | | <u>R₅</u> |
| | CH ₃ - | | CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ |
| | CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ | | CH ₃ CH ₂ |
| | CH ₂ =CHCH ₂ | | CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ |
| 5 | CH ₃ CH=CHCH ₂ | | CH ₃ - |
| | CH ₂ =CH-CH ₂ CH ₂ | | CH ₃ CH ₂ |
| | CH ₃ CH ₂ | | CH ₂ =CHCH ₂ |
| | C ₆ H ₅ CH ₂ | | CH ₃ - |
| | ClCH ₂ CH ₂ | | CH ₃ CH ₂ |

10

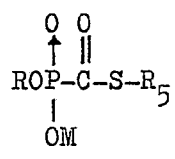
EJEMPLO 12

(Benciltio)carbonilfosfonato de metilo y potasio

15 Por cuidadosa neutralización de una solución acuosa de (benciltio)carbonilfosfonato hidrógeno de metilo con un equivalente de hidróxido potásico se obtiene (benciltio)-carbonilfosfonato de metilo y potasio.

De forma similar, pueden prepararse las siguientes sales a partir del fosfonato hidrógeno apropiado y la base apropiada.

20



25



| | R | R ₅ | M |
|---|---|------------------------------------|--|
| 1 | — | — | — |
| | CH ₃ - | CH ₃ - | K |
| | CH ₃ CH ₂ | CH ₂ =CHCH ₂ | NH ₄ |
| | (CH ₃) ₂ CHCH ₂ | CH ₃ - | (HOCH ₂ CH ₂) ₃ NH |
| 5 | C ₆ H ₅ CH ₂ | CH ₃ CH ₂ | 1/2 Mn |
| | ClCH ₂ CH ₂ | CH ₃ - | Li |
| | CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ | CH ₃ CH ₂ | 1/2 Ba |
| | CH ₂ =CHCH ₂ | CH ₃ - | (CH ₃) ₃ NH |

10 Alternativamente, estos compuestos pueden prepararse por métodos convencionales de intercambio de ión, directamente a partir de las sales sódicas.

EJEMPLO 13

(Metiltio)tiocarbonilfosfonato de etilo y sodio

15 A una solución de 2,3 partes de (metiltio)tiocarbonilfosfonato de dietilo en 50 partes de tetrahidrofurano seco se añaden 1,5 partes de yoduro sódico. La solución se agita durante 18 horas a la temperatura ambiente y después se calienta en un baño de vapor durante media hora. El (metiltio)tiocarbonilfosfonato de etilo y sodio naranja deseado
20 se filtra después, p.f. 288° (desc.).

EJEMPLO 14

(Metiltio)tiocarbonilfosfonato hidrógeno de etilo

25 Haciendo pasar una solución acuosa de (metiltio)tiocarbonilfosfonato de etilo y sodio a través de una columna cambiadora de ión ácida apropiada se obtiene (metiltio)tiocar



1 bonilfosfonato hidrógeno de etilo.

De forma similar, empleando la sal fosfonato apropiada, pueden prepararse los siguientes compuestos.



| R | <u>R₅</u> |
|--|---|
| CH ₃ - | CH ₃ - |
| CH ₃ - | CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ |
| 10 CH ₃ CH ₂ | CH ₂ =CHCH ₂ |
| CH ₃ CH ₂ | C ₆ H ₅ CH ₂ |
| CH ₃ - | CH ₂ =CCH ₂ CH ₃ |
| 15 CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ | CH ₃ - |
| CH ₂ =CHCH ₂ | CH ₃ CH ₂ |
| C ₆ H ₅ CH ₂ | CH ₃ - |
| ClCH ₂ CH ₂ | CH ₃ CH ₂ CH ₂ |
| 20 CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CHCH ₂ CH ₂ CH ₃ | CH ₃ - |

EJEMPLO 15

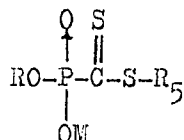
(Metiltio)tiocarbonilfosfonato de metilo y bario

25 Por neutralización cuidadosa de (metiltio)tiocarbonilfosfonato hidrógeno de metilo con medio equivalente de carbo-



1 nato bórico se obtiene el (metiltio)tiocarbonilfosfonato de metilo y bario.

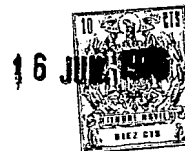
De forma similar, pueden prepararse las siguientes sales de fosfonato a partir del fosfonato hidrógeno apropiado
5 y de la base adecuada.



| | R | <u>R₅</u> | M |
|----|---|---|--|
| 10 | (CH ₃) ₂ CHCH ₂ | CH ₃ - | NH ₄ |
| | CH ₃ - | CH ₃ CH ₂ | K |
| | CH ₂ =CHCH ₂ | CH ₃ - | (C ₁₂ H ₂₅)NH ₃ |
| | CH ₃ - | CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ | 1/2 Zn |
| 15 | CH ₃ - | (CH ₃) ₂ CHCH ₂ | (HOCH ₂ CH ₂) ₃ NH |
| | CH ₃ CH ₂ | C ₆ H ₅ CH ₂ | 1/2 Mg |
| | C ₆ H ₅ CH ₂ | CH ₃ - | Li |
| | CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ | CH ₃ CH ₂ | K |

20 Alternativamente, estas sales pueden prepararse directamente a partir de las sales sódicas por métodos convencionales de intercambio de ión.

Los compuestos y sales de la invención son útiles para modificar el crecimiento de las plantas. Los compuestos y sales de esta invención son especialmente útiles para evitar la apertura de los retoños y retardar el crecimiento de
25



1 las plantas leñosas. Así, los compuestos y sales de esta invención pueden ser aplicados en zonas tales como las servidumbres de paso de las líneas de energía donde es especialmente deseable una vegetación de desarrollo bajo y lento.

5 Además de su valor como retardantes del crecimiento de las plantas, los compuestos de esta invención también pueden ser utilizados para controlar la floración, el cuajado de los frutos y la coloración sobre las manzanas y otras frutas. Son útiles para controlar el crecimiento y la floración
10 de las especies ornamentales como el crisantemo y la azalea.

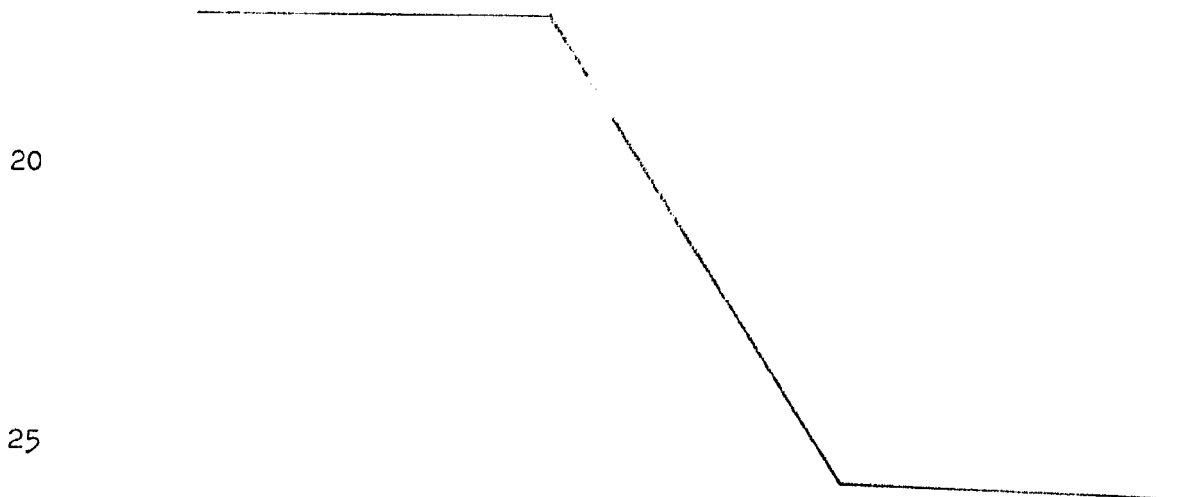
Los compuestos de esta invención también pueden ser utilizados para prolongar la dormición de las plantas perennes y con ello proteger los retoños que no han brotado de los daños causados por las heladas. Esto puede ser especialmente
15 importante en la protección de los capullos de flores que en algunos años pueden bratar pronto y ser destruídos por las temperaturas frías. La aplicación a las plantas en la fase próxima a la iniciación de los retoños del año siguiente o de desarrollo de los mismos provoca un marcado retraso de la apertura
20 de los retoños a la siguiente primavera y reduce considerablemente su crecimiento.

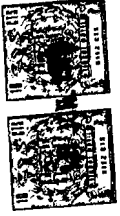
Para ilustrar la actividad retardante del crecimiento de los compuestos y sales de esta invención, incluimos los siguientes datos.

25 En un ensayo, el compuesto de ensayo fué aplicado

1 en un disolvente con un agente de mojado y un humectante a
 unas plantas de algodón (en la fase de 5 hojas incluidos
 los cotiledones), frijol (segunda hoja trifoliada en expan-
 sión), ipomea (fase de 4 hojas incluidos los cotiledones),
 5 bardana (Xanthium sp., fase de 4 hojas incluidos los cotile-
 dones), Cassia tora (tres hojas incluidos los cotiledones),
 juncia real (Cyperus rotundus, fase de 3 a 5 hojas), garran-
 chuelo (Digitaria sp., fase de 2 hojas), cola de caballo
 (Echinochloa sp., fase de 2 hojas), avena silvestre (Avena
 10 fatua, fase de una hoja), trigo (fase de 2 hojas), maíz (fa-
 se de 3 hojas), soja (dos cotiledones), arroz (fase de 2 ho-
 jas) y sorgo (fase de 3 hojas).

Las plantas tratadas y los controles se mantuvieron
 en un invernadero durante 16 días y después todas las espe-
 15 cies se compararon con los controles y su respuesta al trata-
 miento se clasificó visualmente.

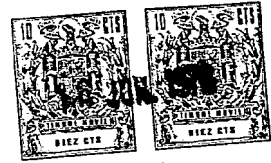




Post-Emergencia

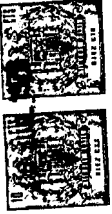
| Compuesto | Kg/Ha | Tríjol | Algodón | Tomate | Bardana | Casta | Juncia real | Pata de gallina | Cola de caballo | Avena silvestre | Trigo | Maíz | Soja | Arroz | Sorgo |
|--|-------|--------|---------|--------|---------|-------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|------|------|-------|-------|
| $\begin{array}{c} \text{OO} \\ \\ \text{H}_3\text{COPCOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ | 2 | 2C | 9G | 7C | 6G | 7C | 0 | 0 | 7G | 0 | 0 | 7G | 9F | 0 | 7G |
| 2 Na^+ | | 10P | 2H | | 2C | | | | 3G | | | 5U | 5I | | 3U |
| $\begin{array}{c} \text{OO} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OPCOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ | 2 | 8G | 8G | 8G | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5G | 0 | 2G | 7G |
| 2 Na^+ | | 8Q | 2H | | | | | | | | | 1U | | | 2U |
| $\begin{array}{c} \text{OO} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OPCOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ | 2 | 9C | 9G | 7C | 2G | 5G | 0 | 6G | 8G | 6G | 6G | 7G | 10P | 1G | 7G |
| 2 Na^+ | | 9D | 3C | | | | | | 3C | 2C | 1C | 1C | | | |

| Compuesto | Kg/Ha | Post-Emergen | | | | | | | |
|--|-------|----------------|----------|----------|----------|-------|-------------|-----------------|-----------------|
| | | Frijol | Algodón | I. pomea | Bardana | Casia | Juncia real | Pata de gallina | Cola de caballo |
| $\begin{array}{c} \text{OO} \\ \\ \text{H}_3\text{COPCOH} \\ \\ \text{OH} \\ 2 \text{ Na}^+ \end{array}$ | 2 | 2C 10P | 9G 2H | 7C | 6G 2C | 7C | 0 | 0 | 7G 3C |
| $\begin{array}{c} \text{OO} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OPCOH} \\ \\ \text{OH} \\ 2 \text{ Na}^+ \end{array}$ | 2 | 8G 8Q 2H | 8G 2H | 8G | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $\begin{array}{c} \text{OO} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OPCOH} \\ \\ \text{OH} \\ 2 \text{ Na}^+ \end{array}$ | 2 | 9C 9D | 9G 3C | 7C | 2G | 5G | 0 | 6G | 8G 3C |

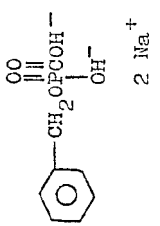


Post-Emergencia

| Frijol | Algodón | I.pomea | Bardana | Casia | Juncia real | Pata de gallina | Cola de caballo | Avena silvestre | Trigo | Maíz | Soja | Arroz | Sorgo |
|--------|---------|---------|---------|-------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|------|------|-------|-------|
| C | 9G | 7C | 6G | 7C | 0 | 0 | 7G | 0 | 0 | 7G | 9P | 0 | 7G |
| OP | 2H | | 2C | | | | 3C | | | 5U | 5I | | 3U |
| 3G | 8G | 8G | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5G | 0 | 2G | 7G |
| 3Q | 2H | | | | | | | | | 1U | | | 2U |
| 3H | | | | | | | | | | | | | |
| 3C | 9G | 7C | 2G | 5G | 0 | 6G | 8G | 6G | 6G | 7G | 10P | 1C | 7G |
| 3D | 3C | | | | | | 3C | 2C | 1C | 1C | | | |
| | | | | | | | | | | | | | 1C |

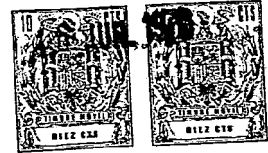


Post-Emergencia

| Compuesto | Kg/litro | Prifol | Algodón | Ipomca | Bardana | Cesia | Juncia real | Pata de gallina | Cola de caballo | Avena silvestre | Trigo | Maiz | Soja | Arroz | Sorgo |
|--|----------|----------|----------|--------|---------|-------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|----------|------|-------|-------|
| $C_4H_5O_6P_3COH$ | 2 | 9D 7C | 6G 1C | 8C | 2G | 5G | 0 | 5G | 8C | 3G | 5G | 7G 1C | 6G | 5G | 7G |
| $2 Na^+$ | | | | | | | | | | | | | | | |
|  | 2 | 9G 6Y | 5G | 4G | 2G | 0 | 0 | 2G | 2C 7G | 2G | 2G | 1C 7G | 9P | 6G | 7G |
| $2 Na^+$ | | | | | | | | | | | | | | | |

Post-Emergencia

| Compuesto | Kg/Ha | Frijol | Algodón | Ipomea | Bardana | Casia | Juncia real | Pata de gallina | Cola de caballo |
|---|-------|----------|----------|--------|---------|-------|-------------|-----------------|-----------------|
| $ \begin{array}{c} \text{OO} \\ \parallel \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{OPCOH} \\ \\ \text{OH} \\ 2 \text{ Na}^+ \end{array} $ | 2 | 9D 7C | 6G 1C | 8C | 2G | 5G | 0 | 5G | 8C |
| $ \begin{array}{c} \text{OO} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OPCOH}^- \\ \\ \text{OH}^- \\ 2 \text{ Na}^+ \end{array} $ | 2 | 9G 6Y | 5G | 4G | 2G | 0 | 0 | 2G | 2C 7G |



Post-Emergencia

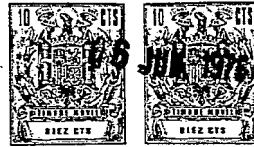
| <u>Ipomea</u> | <u>Bardana</u> | <u>Casia</u> | <u>Juncia real</u> | <u>Pata de gallina</u> | <u>Cola de caballo</u> | <u>Avena silvestre</u> | <u>Trigo</u> | <u>Maíz</u> | <u>Soja</u> | <u>Arroz</u> | <u>Sorgo</u> |
|---------------|----------------|--------------|--------------------|------------------------|------------------------|------------------------|--------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
| 8C | 2G | 5G | 0 | 5G | 8C | 3G | 5G | 7G 1C | 6G | 5G | 7G |
| 4G | 2G | 0 | 0 | 2G | 2C 7G | 2G | 2G | 1C 7G | 9P | 6G | 7G |



Post-Emergencia

| Com.uesto | KG/Ha | Frijol | Algodón | Ipomea | Bardana | Casta | Punta Real | Pata de gallina | Cola de caballo | Avena silvestre | Trigo | Maiz | Soja | Arroz | Sorgo |
|--|-------|--------|---------|--------|---------|-------|------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|------|------|-------|-------|
| $\begin{matrix} \text{OO} \\ \\ \text{H}_3\text{COPCOCH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{matrix}$ | 2 | 8G | 8G | 9C | 7G | 6G | 0 | 0 | 7G | 0 | 0 | 7G | 6G | 0 | 6G |
| $\begin{matrix} \text{Na}^+ \\ \text{H}_3\text{COPCOCH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{matrix}$ | | 2H | | | 2C | | | | 2G | | | 2U | | | 1C |
| $\begin{matrix} \text{Na}^+ \\ \text{HOPCSCH}_3 \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}_3 \end{matrix}$ | 2 | 8G | 8G | 8G | 6G | 6G | 0 | 3G | 7G | 0 | 2G | 7G | 5G | 0 | 7G |
| $\begin{matrix} \text{Na}^+ \\ \text{HOPCSCH}_3 \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}_3 \end{matrix}$ | | 1C | 2H | 2C | | 3C | | | 2C | | | 2U | 1C | | 2U |

| Compuesto | Post-Emergencia | | | | | | | | | |
|--|-----------------|----------------|----------|----------|----------|----------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | Kg/Ha | Frijol | Algodón | Ipomea | Bardana | Gasia | Juncia Real | Pata de gallina | Cola de caballo | Avena silvestre |
| $ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{P}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \\ \text{Na}^+ \end{array} $ | 2 | 8G 2H | 8G | 9C | 7G 2C | 6G | 0 | 0 | 7G 2C | 0 |
| $ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HO}-\text{P}-\text{C}-\text{S}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \text{Na}^+ \end{array} $ | 2 | 8G 1C 6Y | 8G 2H | 8G 2C | 6G | 6G 3C | 0 | 3G | 7G 2C | 0 |

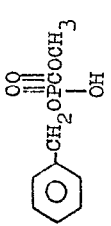
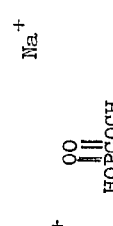
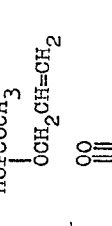


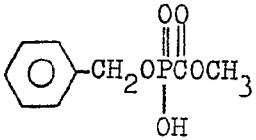
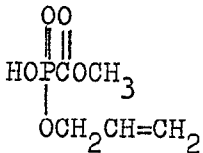
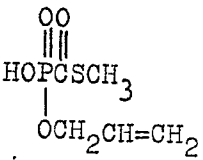
Post-Emergencia

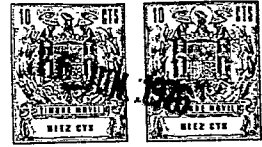
| | Iponea | Bardana | Basia | Juncia Real | Pata de gallina | Cola de caballo | Avena silvestre | Trigo | Maiz | Soja | Arroz | Sorgo |
|--|--------|---------|-------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|------|------|-------|-------|
| | 9G | 7G | 6G | 0 | 0 | 7G | 0 | 0 | 7G | 6G | 0 | 6G |
| | | 2C | | | | 2C | | | 2U | | | 1C |
| | 8G | 6G | 6G | 0 | 3G | 7G | 0 | 2G | 7G | 5G | 0 | 7G |
| | 2C | | 3C | | | 2C | | | 2U | 1C | | 2U |



Post-Emergencia

| Compuesto | Kg/Ha | Trifol | Algodón | Pomera | Bardana | Casta | Juncia Real | Pata de gallina | Gota de caballo | Avena silvestre | Trigo | Maiz | Soja | Arroz | Sorgo |
|---|-------|----------------|----------|----------|---------|-------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|----------|------|-------|----------|
|  | 2 | 8G 5I 6Y | 8G 2H | 8G 2H | 0 | 4G | 0 | 0 | 4G | 0 | 0 | 7G 2U | 6G | 0 | 1G |
|  | 2 | 9C 10D | 7G 3C | 8C | 2G | 3G | 0 | 4G | 7G | 4G | 4G | 7G 1C | 3G | 0 | 6G |
|  | 2 | 9C 10D | 5G | 7G 2C | 0 | 2G | 0 | 2G | 8G | 3G | 3G | 5G 1C | 5G | 0 | 5G 1C |

| Compuesto | Post-Emergencia | | | | | | | | |
|---|-----------------|----------------|----------|----------|---------|-------|-------------|-----------------|-----------------|
| | Kg/Ha | Frijol | Algodón | Yomea | Bardana | Casia | Juncia Real | Pata de gallina | Cola de caballo |
|  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COCH}_3)\text{COO}^- \text{Na}^+$ | 2 | 8G 5I 6Y | 8G 2H | 8G 2H | 0 | 4G | 0 | 0 | 4G |
|  $\text{HOOC}(\text{COCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \text{Na}^+$ | 2 | 9C 10D | 7G 3C | 8C | 2G | 3G | 0 | 4G | 7G 2C |
|  $\text{HOOC}(\text{SCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \text{Na}^+$ | 2 | 9C 10D | 5G | 7G 2C | 0 | 2G | 0 | 2G | 8G |



Post-Emergencia

| Algodón | L.pomea | Bardana | Casia | Juncia Real | Pata de gallina | Cola de caballo | Avena silvestre | Trigo | Maiz | Soja | Arroz | Sorgo |
|---------|---------|---------|-------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|------|------|-------|-------|
| 3G | 8G | 0 | 4G | 0 | 0 | 4G | 0 | 0 | 7G | 6G | 0 | 1C |
| 2H | 2H | | | | | | | | 2U | | | |
| 7G | 8C | 2G | 3G | 0 | 4G | 7G | 4G | 4G | 7G | 3G | 0 | 6G |
| 3C | | | | | | 2C | 2C | | 1C | | | 1C |
| 5G | 7G | 0 | 2G | 0 | 2G | 8G | 3G | 3G | 5G | 5G | 0 | 5G |
| | 2C | | | | | | | | 1C | | | 1C |

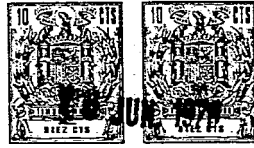


Post-Emergencia

| Compuesto | Kg/Ha | Trifol | Algodón | Tomate | Bardana | Casta | Juncia Real | Pata de gallina | Cola de caballo | Avena silvestre | Trigo | Maíz | Soja | Arroz | Sorgo |
|--|-------|--------|---------|--------|---------|-------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|------|------|-------|-------|
| $\begin{array}{c} \text{OO} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{OFCOCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{O}^- \text{Na}^+ \end{array}$ | 2 | 2G | 8G | 10G | 2G | 0 | 0 | 2G | 0 | 0 | 0 | 6G | 0 | 0 | 0 |
| $\begin{array}{c} \text{OO} \\ \\ \text{HOPCO}_6\text{H}_{13} \\ \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$ | 2 | 3G | 4G | 6G | 0 | 0 | 0 | 3G | 0 | 0 | 0 | 6G | 0 | 0 | 0 |
| $\begin{array}{c} \text{OO} \\ \\ \text{HOPCO}_6\text{H}_{13} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ | 2 | 2G | 4G | 4G | 3G | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2G | 0 | 0 | 0 |
| $\begin{array}{c} \text{OO} \\ \\ \text{H}_3\text{COFCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH}^- \text{Na}^+ \end{array}$ | 2 | 5G | 5G | 3G | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5G | 0 | 0 | 0 |

Post-Emergencia

| Compuesto | Kg/Ha | Frijol | Algodón | .I.pomea | Bardana | Cesia | Juncia Real | Pata de gallina | Cola de caballo |
|--|-------|----------|---------|----------|---------|-------|-------------|-----------------|-----------------|
| $ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \text{---} \text{P} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{O}^- \text{Na}^+ \end{array} $ | 2 | 2C 5D | 8G | 10C | 2G | 0 | 0 | 2G | 0 |
| $ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HO} \text{---} \text{P} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_{13} \\ \\ \text{O} \text{---} \text{C}_4\text{H}_9 \end{array} $ | 2 | 3C | 4G | 6G 1C | 0 | 0 | 0 | 3G | 0 |
| $ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HO} \text{---} \text{P} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_{13} \\ \\ \text{O} \text{---} \text{CH}_3 \end{array} $ | 2 | 2C | 4G | 4G | 3G | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \quad \\ \text{H}_3\text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{P} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_2\text{CH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{Na}^+ \text{---} \text{CH}_3 \end{array} $ | 2 | 5G 1C | 5G | 3G | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |




Post-Emergencia

| I.pomea | Bardana | Casia | Juncia Real | Pata de gallina | Cola de caballo | Avena silvestre | Trigo | Maíz | Soja | Arroz | Sorgo |
|----------|---------|-------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|----------|------|-------|-------|
| 10G | 2G | 0 | 0 | 2G | 0 | 0 | 0 | 6G 2G | 0 | 0 | 0 |
| 6G 1G | 0 | 0 | 0 | 3G | 0 | 0 | 0 | 6G 1G | 0 | 0 | 0 |
| 4G | 3G | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2G | 0 | 0 | 0 |
| 3G | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5G 1G | 0 | 0 | 0 |



Post-Emergencia

| Compuesto | KG/Ha | Trijol | Algodón | Ipomea | Bardana | Casía | Juncia Real | Pata de gallina | Cola de caballo | Avena silvestre | Trigo | Maíz | Soja | Arroz | Sorgo |
|--|-------|--------|----------|--------|---------|-------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|----------|------|-------|----------|
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OFCOCH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array} \text{Na}^+$  | 2 | 9D | 5G 1C | 5G | 0 | 0 | 0 | 0 | 2C | 0 | 0 | 5G 1C | 0 | 0 | 0 |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{OFCSCH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array} \text{Na}^+$ | 2 | 8G | 9G | 6C | 1H | 2G | 0 | 2G | 8C | 1H | 2G | 8G | 9P | 2G | 7G 2C |

Post-Emergencia

| Compuesto | Kg/Ha | Frijol | Algodón | Ipomea | Bardana | Casia | Juncia Real | Pata de gallina | Cola de caballo | Avena silvestre | |
|--|-------|----------------|----------|--------|---------|-------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|---|
| $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} \text{---} \text{P} \text{---} \text{COCH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{O} \\ \text{Na}^+ \end{array}$ | 2 | 9D | 5G 1G | 5G | 0 | 0 | 0 | 0 | 2C | 0 | C |
| $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \text{---} \text{P} \text{---} \text{SCH}_3 \\ \\ \text{OH} \\ \text{Na}^+ \end{array}$ | 2 | 8G 4C 6Y | 9G | 6C | 1H | 2G | 0 | 2G | 8C | 1H | 2 |



Post-Emergencia

| Ipomea | Bardana | Casia | Juncia Real | Pata de gallina | Cola de caballo | Avena silvestre | Trigo | Maiz | Soja | Arroz | Sorgo |
|--------|---------|-------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|----------|------|-------|----------|
| 5G | 0 | 0 | 0 | 0 | 2G | 0 | 0 | 5G 1C | 0 | 0 | 0 |
| 6G | 1H | 2G | 0 | 2G | 8C | 1H | 2G | 8G 1C | 9P | 2G | 7G 2C |



En otro ensayo, el compuesto de ensayo se aplicó en un disolvente similar a unas macetas de aligustre (Ligustrum sp.), sauce (Salix sp.), forsitia (Forsythia sp.), tuya (Thuja sp.) y manzano (Malus sp.). Las plantas se mantuvieron en un invernadero. La clasificación de la respuesta de las plantas se realizó una semana y 4 semanas después de la aplicación.

| Compuesto | Proporción de aplicación | | Aligustre | | Sauce | | Forsitia | | Tuya | | Manzano | |
|---|--------------------------|---|-----------|------|-------|------|----------|------|------|------|---------|------|
| | Kg/Ha | | 1 s. | 4 s. | 1 s. | 4 s. | 1 s. | 4 s. | 1 s. | 4 s. | 1 s. | 4 s. |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{P}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ | 2,2 | 0 | 5G | 0 | 8G | 5X | 0 | 10G | 0 | 0 | 0 | 6G |
| 3 Na ⁺ | 0,6 | 0 | 0 | 0 | 5X | 0 | 10G | 0 | 10G | 0 | 0 | 0 |

En otro ensayo, el compuesto de ensayo fué aplicado en un disolvente similar a unas macetas de frijol Black Valentine (Phaseolus vulgaris cv. Black Valentine), manzano (Malus sp.) y sauce (Salix sp.). Las plantas se mantuvieron en un invernadero y las clasificaciones de la respuesta de las plantas se realizaron después de la aplicación en la forma indicada.

| I.N. n° | Proporción de aplicación | | Frijol B.V. | | Manzano | | Sauce | | |
|--|--------------------------|----|-------------|------|---------|------|-------|------|----|
| | Kg/Ha | | 1 s. | 4 s. | 1 s. | 4 s. | 1 s. | 4 s. | |
| $\begin{array}{c} \text{OO} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{COPCO}^+\text{Na}^+ \\ \\ \text{O}^+\text{Na}^+ \end{array}$ | 1 | 9G | 10C | 0 | 6G | 3X | 7G | 6G | 5X |
| | 4 | 9G | 10C | 0 | 10C | 10G | 10G | 9G | 5X |

En otro ensayo, el compuesto de ensayo se aplicó en un disolvente aligustre (Ligustrum sp.), sauce (Salix sp.), forsitia (Forsythia sp.), (Malus sp.). Las plantas se mantuvieron en un invernadero. La clasificación de las plantas se realizó una semana y 4 semanas después de la aplicación.

| Compuesto | Proporción de aplicación Kg/Ha | Aligustre | | Sauce | | Forsitia | | Tuya | |
|--|-----------------------------------|-----------|------|-------|-------|----------|------|------|------|
| | | 1 s. | 4 s. | 1 s. | 4 s. | 1 s. | 4 s. | 1 s. | 4 s. |
| $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HO}-\text{P}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ | 2,2 | 0 | 5G | 0 | 8G 5X | 0 | 10G | 0 | |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{COPCO}^- \\ \\ \text{O}^- \\ \\ \text{Na}^+ \end{array}$ | 0,6 | 0 | 0 | 0 | 5X | 0 | 10G | 0 | |
| 3 Na ⁺ | | | | | | | | | |

En otro ensayo, el compuesto de ensayo fué aplicado en un disco de frijol Black Valentine (Phaseolus vulgaris cv. Black Valentine), manzano (Salix sp.). Las plantas se mantuvieron en un invernadero y las clasificaciones de las plantas se realizaron después de la aplicación en la forma indicada.

| IN n° | Proporción Kg/Ha | Frijol B.V. | | Manzano | | Sauce | |
|--|---------------------|-------------|------|---------|------|-------|-------|
| | | 1 s. | 4 s. | 1 s. | 4 s. | 1 s. | 4 s. |
| $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H}_3\text{COPCO}^- \\ \\ \text{O}^- \\ \\ \text{Na}^+ \end{array}$ | 1 | 9G | 10G | 0 | 6G | 7G | 6G 5X |
| | | | | | 3X | | |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{COPCO}^- \\ \\ \text{O}^- \\ \\ \text{Na}^+ \end{array}$ | 4 | 9G | 10G | 0 | 10G | 10G | 9G 5X |

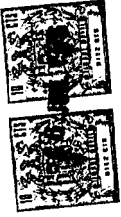


Este ensayo se aplicó en un disolvente similar a unas macetas de Salix sp.), forsitia (Forsythia sp.), tuya (Thuja sp.) y manzano en un invernadero. La clasificación de la respuesta de las semanas después de la aplicación.

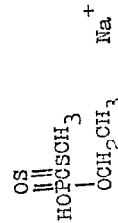
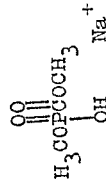
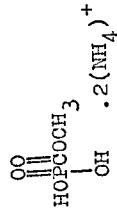
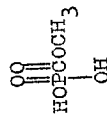
| Sauce | Sauce | | Forsitia | | Tuya | | Manzano | |
|-------|-------|-------|----------|------|------|------|---------|------|
| | 1 s. | 4 s. | 1 s. | 4 s. | 1 s. | 4 s. | 1 s. | 4 s. |
| 5G | 0 | 8G 5X | 0 | 10G | 0 | 0 | 0 | 6G |
| 0 | 0 | 5X | 0 | 10G | 0 | 0 | 0 | 0 |

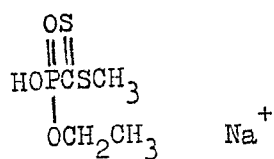
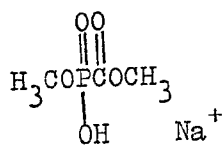
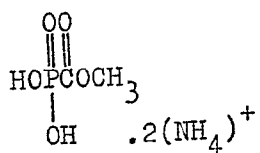
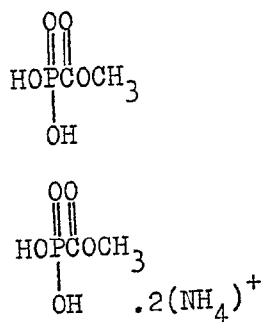
Este ensayo fué aplicado en un disolvente similar a unas macetas de Malus vulgaris cv. Black Valentine), manzano (Malus sp.) y sauce en un invernadero y las clasificaciones de la respuesta de la aplicación en la forma indicada.

| B.V. | Manzano | | Sauce | |
|------|---------|----------|-------|-------|
| | 1 s. | 4 s. | 1 s. | 4 s. |
| 10G | 0 | 6G 3X | 7G | 6G 5X |
| 10G | 0 | 10G | 10G | 9G 5X |



| Proporción Kg/Ha. | Frijol Black Valentine | | Manzano | | Sauce | |
|----------------------|---------------------------|-------|---------|-------|-------|-------|
| | 1 s. | 4 s. | 1 s. | 4 s. | 1 s. | 4 s. |
| 1 | 9G 2H | 8G | 0 | 0 | 3G | - |
| 4 | 10G | 8G | 0 | 0 | 9G 5X | 5G 3X |
| 1 | 8G | 7G | 6G | 2G | 2G | 0 |
| 4 | 10G 10P | 8G | 0 | 0 | 8G 5X | 2G 2X |
| 1 | 5G 10P | 7G | 0 | 9G 1G | 6G 5X | 3G 5X |
| 4 | 9G 10P | 9G 5G | 0 | 10G | 10G | 9G 5X |
| 1 | 2G | 4G | 0 | 4G | 0 | 0 |
| 4 | 8G 10P | 9G | 0 | 6G | 9G | 9G 3X |





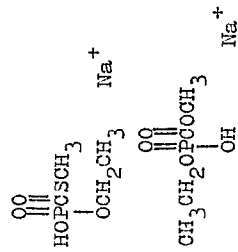
| Proporción Kg/Ha | Frijol Black Valentine | | Manzan |
|---------------------|---------------------------|-------|--------|
| | 1 s. | 4 s. | 1 s. |
| 1 | 9G 2H | 8G | 0 |
| 4 | 10G | 8G | 0 |
| 1 | 8G | 7G | 6G |
| 4 | 10G 10P | 8G | 0 |
| | | 2G | |
| 1 | 5G 10P | 7G | 0 |
| 4 | 9G 10P | 9G 5G | 0 |
| 1 | 2G | 4G | 0 |
| 4 | 8G 10P | 9G | 0 |

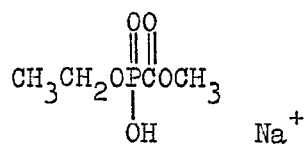
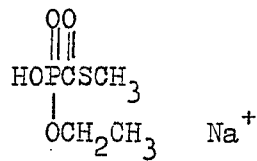


| Proporción Kg/Ha | Frijol Black Valentine | | Manzano | | Sauce | |
|---------------------|---------------------------|-------|---------|-------|-------|-------|
| | 1 s. | 4 s. | 1 s. | 4 s. | 1 s. | 4 s. |
| 1 | 9G 2H | 8G | 0 | 0 | 3G | - |
| 4 | 10G | 8G | 0 | 0 | 9G 5X | 5G 3X |
| 1 | 8G | 7G | 6G | 2G | 2G | 0 |
| 4 | 10G 10P | 8G | 0 | 0 | 8G 5X | 2G 2X |
| 1 | 5G 10P | 7G | 0 | 9G 1C | 6G 5X | 3G 5X |
| 4 | 9G 10P | 9G 5C | 0 | 10G | 10G | 9G 5X |
| 1 | 2G | 4G | 0 | 4G | 0 | 0 |
| 4 | 8G 10P | 9G | 0 | 6G | 9G | 9G 3X |



| Proporción kg/Ha | Frijol Black Valentine | | Manzano | | Sauce | |
|---------------------|---------------------------|-------|---------|--------|-------|-------|
| | 1 s. | 4 s. | 1 s. | 4 s. | 1 s. | 4 s. |
| 1 | 9G 10P | 10D | 0 | 6G | 6G | 8G 5X |
| 4 | 8G 10P | 10G | 0 | 10G 2C | 10G | 9G |
| 1 | 6G | 8G 3X | 0 | 0 | 5G | 6G 5X |
| 4 | 8G 10P | 10D | 1H | 10G 2H | 9G | 9G 3X |





| Proporción Kg/Ha | Frijol Black Valentine | | M. T |
|---------------------|---------------------------|-------|---------|
| | 1 s. | 4 s. | |
| 1 | 9G 10P | 10D | 0 |
| 4 | 8G 10P | 10G | 0 |
| 1 | 6G | 8G 3X | 0 |
| 4 | 8G 10P | 10D | 11 |



| Proporción Kg/Ha | Frijol Black Valentine | | Manzano | | Sauce | |
|---------------------|---------------------------|-------|---------|------------|-------|-------|
| | 1 s. | 4 s. | 1 s. | 4 s. | 1 s. | 4 s. |
| 1 | 9G 10P | 10D | 0 | 6G | 6G | 8G 5X |
| 4 | 8G 10P | 10G | 0 | 10G 2C 10G | | 9G |
| 1 | 6G | 8G 3X | 0 | 0 | 5G | 6G 5X |
| 4 | 8G 10P | 10D | 1H | 10G 2H 9G | | 9G 3X |



1 las clasificaciones de las respuestas de las plantas (da-
das anteriormente) están constituidas por un número y una le-
tra. El número describe el grado de respuesta y oscila entre
0 y 10, representando 0 una respuesta nula y 10 representando
5 una respuesta del 100 %. La letra describe el tipo de la res-
puesta, como sigue:

- C, clorosis-necrosis
- D, defoliación
- G, crecimiento retardado
- 10 P, daños a los retoños terminales
- X, estimulación axilar
- H, efecto formativo (malformación)
- U, pigmentación desusada
- I, aumento de clorofila
- 15 8Q^{*}, aumento del tamaño del fruto
- 8Y^{*}, retoños o flores abscisados

* Nota: Con "8Q" y "8Y", el número no se refiere al grado de
respuesta (cualquier porcentaje de aumento en el tamaño
del fruto es representado por un símbolo 8Q).

20 El término "retardante del crecimiento de las plantas" en
el sentido utilizado en esta memoria significa un agente que,
cuando se aplica a una planta o a su ambiente, retarda el cre-
cimiento de la misma. Esto también incluye una respuesta dife-
rida al brote de los retoños o una prolongación del periodo de
dormición.

25 Los compuestos y sales de esta invención pueden ser apli-



1 cados como rociadas foliares o como aplicaciones al terreno
para retardar el crecimiento de estas plantas o para afectar
a la floración o al cuajado de los frutos.

5 Preferiblemente, los compuestos de esta invención se
aplican como rociadas foliares o a las plantas leñosas durmien-
tes hasta chorrear aunque también puede ser eficaz una aplica-
ción de menor volumen.

10 Los compuestos y sales de la invención son muy
versátiles y pueden ser aplicados en muchos periodos diferentes
de tiempo a comodidad del aplicador. Por ejemplo, pueden ser
aplicados en primavera un poco antes del periodo en que cabe
esperar el máximo desarrollo de las plantas, para conseguir
el retardo del crecimiento. Pueden ser aplicados más tarde en
15 la temporada de crecimiento inmediatamente después de podar
para conseguir el retardo del crecimiento. Pueden ser aplica-
dos cuando ha cesado el desarrollo de ese año (a finales de
verano, en otoño o en invierno) con el resultado de que las
plantas tratadas permanecerán durmientes hasta la siguiente
primavera, mientras que las plantas no tratadas brotarán y
20 crecerán. Si se desea modificar la floración y el cuajado de
los frutos, el tratamiento se aplica antes, durante o poco des-
pués de la floración.

25 Se observará que la proporción de aplicación depende
de las especies que han de ser tratadas y de los resultados de-
seados. En general, se emplean unas proporciones de 0,25 a

1 20 kg por hectárea aunque en algunos casos puede conseguirse el efecto deseado con proporciones mayores o menores.

Los preparados útiles de los compuestos y sales de esta invención pueden prepararse por métodos convencionales. 5 Comprenden polvos finos, gránulos esféricos y cilíndricos, soluciones, suspensiones, emulsiones, polvos humectantes, concentrados emulsionables y similares. Muchos de estos pueden ser aplicados directamente. Los preparados rociables pueden ser diluídos en medios adecuados y utilizados a volúmenes de rociada de algunos litros a varios centenares de galones por 10 acre (1 galón = 3,78 litros, 1 acre = 0,4 Ha). Las composiciones de gran concentración se emplean fundamentalmente como intermediarios para otros preparados. Los preparados en sentido amplio contienen alrededor de 1 a 99 % en peso de ingrediente 15 o ingredientes activos y por lo menos uno de los siguientes productos: a) alrededor de 0,1 % al 20 % de uno o varios agentes tensoactivos y b) alrededor de 5 % a 99 % de un diluyente o diluyentes sólidos o líquidos. Más específicamente, contendrán estos ingredientes en las siguientes proporciones aproximadas: 20

25



1

| | | <u>Porcentaje en peso</u> | | |
|----|-------------------------------------|---------------------------|---------------------------------|------|
| | <u>Ingrediente activo</u> | <u>Diluyen- te (s)</u> | <u>Agente tenso- activo (s)</u> | |
| | Polvos mojables | 20-90 | 0-74 | 1-10 |
| 5 | Suspensiones y emul- siones oleosas | 5-50 | 40-95 | 0-15 |
| | Soluciones acuosas | 10-50 | 50-90 | 0-20 |
| | Polvos finos | 1-25 | 70-99 | 0- 5 |
| | Gránulos esféricos y cilíndricos | 1-95 | 5-99 | 0-15 |
| 10 | Composiciones de gran concentración | 90-99 | 0-10 | 0- 2 |

Naturalmente, puede haber proporciones menores o mayores de ingrediente activo, según el uso a que se destine el produc- to y las propiedades físicas del compuesto. Algunas veces es conveniente utilizar unas relaciones mayores de agente tenso- activo a ingrediente activo que se consiguen por incorporación al preparado o por mezclado en tanque. Análogamente, pueden in- corporarse grandes proporciones de aceites o humectantes ya sea al preparado o en el tanque.

Los diluyentes sólidos típicos están descritos en la obra de Watkins y colaboradores, "Handbook Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2ª edición, Dorland Books, Caldwell, N.J. Se prefieren los diluyentes más absorbentes para los pol- vos mojables y los más densos para los polvos finos. Los dilu- yentes y disolventes líquidos típicos están descritos en la obra de Marsden, "Solvents Guide", 2ª edición, Interscience,



1 New York, 1950. Se prefiere una solubilidad inferior al 0,1 %
para los concentrados en suspensión; los concentrados en so-
lución deben ser preferiblemente estables contra la separa-
ción de fases a 0°C. Las obras "McCutcheon's Detergents and
5 Emulsifiers Annual", Allured Publ. Corp., Ridgewood, New Jer-
sey y la de Sisely y Wood, "Encyclopedia of Surface Active
Agents", Chemical Publ. Co., Inc., New York, 1964, contienen
listas de agentes tensoactivos y de sus aplicaciones recomen-
dadas. Todos los preparados pueden contener pequeñas cantida-
des de aditivos para reducir la espuma, el apelmazamiento,
10 la corrosión, el desarrollo microbiológico, etc. Preferible-
mente, los ingredientes deben estar aprobados por la Agencia
de Protección del Ambiente de Estados Unidos para el uso des-
tinado.

15 Los métodos de preparación de estas composiciones son
muy conocidos. Las soluciones se preparan simplemente mezclan-
do los ingredientes. Las composiciones sólidas finas se pre-
paran mezclando y habitualmente moliendo por ejemplo en un
molino de martillos o de energía fluída. Las suspensiones se
20 preparan por molienda en mojado (véase, por ejemplo, la pa-
tente estadounidense 3.060.084 de Littler). Los gránulos es-
féricos y cilíndricos pueden prepararse pulverizando el ma-
terial activo sobre vehículos granulados preformados o por
técnicas de aglomeración. Véase J.E. Browning, "Agglomeration",
25 Chemical Engineering, 4 de Diciembre de 1967, págs. 147ff y



1 "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 4ª edición, McGraw-Hill, N.Y. 1963, págs. 8-59ff.

Para más información relativa a la técnica de la formulación, véanse por ejemplo las siguientes referencias:

5 H.M. Loux, patente estadounidense 3.235.361, 15 de febrero de 1966, columna, 6, línea 16 a columna 7, línea 19 y Ejemplos 10 a 41.

W.P. Langsdorf, patente estadounidense 3.627.507, 14 de Diciembre de 1971, columna 8, línea 1 a columna 11, línea 12 y Ejemplos 60-65.

G.C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, págs. 81-96.

J.D. Fryer y S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5ª edición, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, págs. 101-103.

Los siguientes ejemplos ilustran todavía más la formulación y aplicación de los compuestos de esta invención.

EJEMPLO 16

Polvo mojable

| | | |
|----|-------------------------------------|-------|
| 20 | Carboxifosfonato disódico de metilo | 40 % |
| | Dioctilsulfosuccinato sódico | 1,5 % |
| | Ligninsulfonato sódico | 3 % |
| | Metilcelulosa de baja viscosidad | 1,5 % |
| | Atapulgita | 54 % |

25 Los ingredientes se mezclan íntimamente, se pasan por



1 un molino neumático para producir un tamaño medio de partícula inferior a 50 micras, se mezclan de nuevo y se tamizan por un tamiz nº 50 de las normas estadounidenses (aperturas de 0,3 mm) antes de embalarlos.

5 Todos los compuestos de esta invención pueden formularse de la misma manera.

Se mezclan 15 kg de este preparado con 600 litros de agua en un rociador provisto de un agitador. La mezcla se rocía sobre un área de una hectárea de seto vivo recién recortado, en la primavera, después de que las hojas se han expandido. (La rociada puede realizarse directamente sobre las plantas o sobre el lugar donde se encuentran). Este tratamiento reduce considerablemente el crecimiento de las plantas que se desarrollan en el seto vivo pero no las daña gravemente. Así, el seto vivo se mantiene neto con un mínimo de trabajo para recortarlo.

EJEMPLO 17

Polvo soluble en agua

| | | |
|----|------------------------------------|--------|
| 20 | Carboxifosfonato disódico de etilo | 95,0 % |
| | Diocilsulfosuccinato sódico | 0,5 % |
| | Ligninsulfonato sódico | 1,0 % |
| | Sílice fina sintética | 3,5 % |

25 Los ingredientes se mezclan y se muelen groseramente en un molino de martillos de manera que solo un pequeño porcentaje del compuesto activo pase de un tamaño de



16

1 250 micras (tamiz nº 60 de las normas estadounidenses). Cuando
do se añade al agua con agitación, el polvo grosero se dis-
persa inicialmente y después el ingrediente activo se disuel-
ve de manera que ya no es necesario agitar durante la aplica-
5 ción.

Se disuelven 10 kg de este preparado en 800 litros de
agua conteniendo 0,5 % de un agente humectante no fitotóxico.
Este preparado se pulveriza desde un helicóptero sobre una
hectárea situada bajo un tendido eléctrico en la que los arbus-
tos y los árboles han sido recién podados. Este tratamiento
10 retarda el crecimiento del sauce negro (Salix nigra), del
pruno negro (Prunus serotina) y de otras muchas especies le-
ñosas.

EJEMPLO 18

15 Solución

| | |
|----------------------------|--------|
| Carboxifosfonato trisódico | 12,5 % |
| Octilfenoxipolietoxietanol | 0,5 % |
| Agua | 87,5 % |

Los ingredientes se combinan y agitan para producir una
20 solución que puede ser aplicada directamente o después de di-
luir con agua adicional.

Se mezclan 15 litros de esta solución con 200 litros
de agua y se pulverizan a finales de verano sobre una hectá-
rea de plantas leñosas que crecen en la servidumbre de paso
25 de un tendido eléctrico. Las plantas tratadas continúan pre-



1 sentando el aspecto de plantas no tratadas. Sin embargo,
al año siguiente las plantas tratadas permanecen durmientes
durante un periodo de tiempo extraordinariamente prolongado
mientras que las no tratadas brotan y crecen normalmente. Por
5 lo tanto, el tratamiento reduce considerablemente la canti-
dad de trabajo requerido para mantener las plantas a la altu-
ra deseable.

EJEMPLO 19

Suspensión oleosa

| | | |
|----|--|------|
| 10 | Carboxifosfonato trisódico | 25 % |
| | Hexaoleato de polioxietilensorbitol | 5 % |
| | Aceite hidrocarbonado altamente ali- fático | 70 % |

15 Los ingredientes se muelen en un molino de arena has-
ta que las partículas sólidas se han reducido a un tamaño
inferior a 5 micras. La suspensión espesa resultante puede
ser aplicada directamente pero preferiblemente después de di-
luída con aceites o emulsionada en agua.

20 Una parte de esta suspensión se mezcla con una parte
de agua en un rociador provisto de un agitador y se aplica
durante el invierno hasta chorrear sobre la corteza de las
plantas leñosas durmientes que crecen bajo un tendido eléc-
trico. Las plantas tratadas permanecen durmientes durante un
25 periodo de tiempo extraordinariamente prolongado, reduciendo
así considerablemente el crecimiento de la planta y también



1 el trabajo necesario para podarlas.

EJEMPLO 20

Polvo soluble en agua

| | | |
|---|-----------------------------------|--------|
| | Metoxicarbonilfosfonato diamónico | 95,0 % |
| 5 | Dioctilsulfosuccinato sódico | 0,5 % |
| | Ligninsulfonato sódico | 1,0 % |
| | Sílice fina sintética | 3,5 % |

10 Los ingredientes se mezclan y se muelen groseramente en un molino de martillos de manera que solo un pequeño porcentaje del ingrediente activo tiene un tamaño superior a 250 micras (tamiz nº 60 de las normas estadounidenses). Cuando se añade al agua con agitación, el polvo grosero inicialmente se dispersa y después el ingrediente activo se disuelve de manera que no es necesario agitar más durante la aplicación.

15 Se disuelven 10 kg de este preparado en 800 litros de agua conteniendo 0,5 % de un agente humectante no fitotóxico. Este preparado se rocía desde un helicóptero sobre una hectárea situada bajo un tendido eléctrico en el que los arbustos y árboles han sido recién podados. Este tratamiento retarda el crecimiento del sauce negro (Salix nigra), del pruno negro (Prunus serotina) y de otras muchas especies leñosas.

20 Los siguientes compuestos pueden ser formulados y aplicados de forma similar con resultados semejantes.

25 metoxicarbonilfosfonato de etilo y sodio



- 1 metoxicarbonilfosfonato de metilo y sodio
etoxicarbonilfosfonato de metilo y sodio
etoxicarbonilfosfonato de etilo y sodio
(metiltio)carbonilfosfonato de etilo y sodio
5 (etiltio)carbonilfosfonato de metilo y sodio.

EJEMPLO 21

Polvo mojable

| | | |
|----|-----------------------------------|-------|
| | Metoxicarbonilfosfonato diamónico | 40 % |
| | Dioctilsulfosuccinato sódico | 1,5 % |
| 10 | Ligninsulfonato sódico | 3 % |
| | Metilcelulosa de baja viscosidad | 1,5 % |
| | Atapulgita | 54 % |

15 Los ingredientes se mezclan íntimamente, se pasan por un molino neumático para producir un tamaño medio de partícula inferior a 15 micras, se vuelven a mezclar y se tamizan por un tamiz del nº 50 de las normas estadounidenses (0,3 mm de apertura) antes de embalarlos.

Todos los compuestos sólidos de esta invención pueden ser formulados de la misma manera.

20 Se mezclan 15 kg de este preparado con 600 litros de agua en un rociador provisto de un agitador. La mezcla se rocía sobre una hectárea de seto vivo recién recortado, en la primavera, después de que las hojas se han expandido. (La rociada puede realizarse directamente sobre las plantas o sobre
25 el lugar donde se desarrollan). Este tratamiento reduce con-



1 siderablemente el crecimiento de las plantas del seto vivo
pero no las daña gravemente. Por lo tanto, el seto vivo se
mantiene neto con un mínimo de trabajo para recortarlo.

EJEMPLO 22

5 Solución

| | |
|-------------------------------|--------|
| Acido metoxycarbonilfosfónico | 20,0 % |
| Octilfenoxipolietoxietanol | 0,5 % |
| Agua | 79,5 % |

10 Los ingredientes se combinan y agitan para producir
una solución que puede ser aplicada directamente o después
de diluída con agua adicional. Todos los compuestos suficien-
temente solubles de esta invención pueden ser formulados de
manera similar.

15 Se mezclan 15 litros de esta solución con 200 litros
de agua y se rocían a finales de verano sobre una hectárea
de plantas leñosas que crecen en la servidumbre de paso de
un tendido eléctrico. Las plantas tratadas continúan presen-
tando el aspecto de las plantas no tratadas. Sin embargo, al
año siguiente las plantas tratadas permanecen durmientes du-
20 rante un periodo extraordinariamente prolongado de tiempo
mientras que las no tratadas brotan y crecen normalmente. Por
lo tanto, el tratamiento reduce considerablemente la cantidad
de trabajo requerido para mantener las plantas a la altura de
seada.

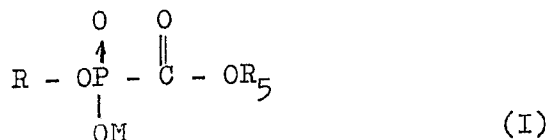
25



1 En resumen la Patente de Invención que se solici-
 ta deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1.- Un método para la preparación de nuevos carboxi-
 fosfonatos de fórmula:

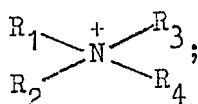


10

donde

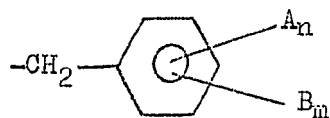
M es hidrógeno, sodio, litio, potasio, calcio, magnesio;
 manganeso, cinc y bario o

15



R es M, alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, opcionalmente
 sustituido con un átomo de cloro, bromo, flúor o yodo;
 alqueno de 3 a 8 átomos de carbono o

20



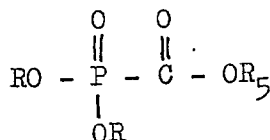
donde A es cloro o metilo, B es cloro o metilo, n es 0
 o 1 y m es 0 o 1;

25

R₁ es hidrógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o hidro-
 xialquilo de 2 a 4 átomos de carbono;



- 1 R₂ es hidrógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o hi-
d droxialquilo de 2 a 4 átomos de carbono;
- R₃ es hidrógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o hidro-
 xialquilo de 3 a 4 átomos de carbono;
- 5 R₄ es hidrógeno, alquilo de 1 a 12 átomos de carbono, con
 la condición de que el número total de átomos de carbo-
 no en R₁, R₂, R₃, y R₄ es menor de 16;
- R₅ es alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, alquenoilo de 3 a
 4 átomos de carbono o bencilo; caracterizado por hacer
10 reaccionar un carbonilfosfonato de fórmula:



15 con un equivalente de yoduro sódico en un disolvente orgánico
 inerte tal como tetrahidrofurano, acetona, 2-butanona, etc, a
 35-100°C durante un periodo de 1-7horas, aislar un compuesto de
 fórmula (I) por filtración o evaporación del disolvente orgáni-
 co; y convertir las sales resultantess en ácidos libres u otras
 sales mediante tecnicas de intercambio de ión.

20 2a.- Un método según la reivindicación 1, en el que Z
 es oxígeno, R₆ es alquilo de 1 a 3 átomos de carbono, R es M,
 alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o bencilo y M es hidrógeno,
 potasio o amonio.

25 3.- Un método según la reivindicacion 1, para la pre-
 paración de metoxicarbonilfosfonato de etilo y sodio, caracterizado
 por hacer reaccionar un equivalente de metoxicarbosilfosfonato



1 dietilo con 1-3 equivalentes de yoduro sódico en tetrahidro-
furano durante 5-60 horas, y aislar dicho compuesto evaporan-
do el disolvente orgánico.

4.- Se reivindica por último como objeto sobre el
5 que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN
METODO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS CARBOXIFOSFONATOS.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre-
sente memoria descriptiva que consta de cuarenta y nueve páginas
mecanografiadas.

10

Madrid, 22 Julio 1.974

BERNARDO UNGRIA

P.P.

15

20

25