

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 A 1
	21 434.945	
22	FECHA DE PRESENTACION	1976

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 24 08 863.9	23.2.74.	Rep. Federal Alemana.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07F//A01N	

64 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DEL ACIDO 2-CLOROETANO FOSFONICO.

71 SOLICITANTE (S)

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

CONCEDIDA

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

6700 Ludwigshafen, Republica Federal Alemana.

73 INVENTOR (ES)

Dr. JOHANN JUNG., Dr. KARL KIEHS., Dr. HANS THEOBALD

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

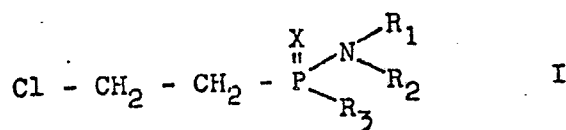
D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET



La presente invención se refiere a nuevos derivados del ácido 2-cloroetanofosfónico y a agentes conteniendo éstos para regular el crecimiento de plantas, así como un procedimiento para la obtención de estos compuestos y para regular el crecimiento de plantas.

Es conocido (solicitud de patente holandesa 6 802 633, memoria de patente inglesa 1 194 433, publicaciones de solicitud de patente alemana DOS 1 667 968, 2 140 842 y 1 950 099) el que el ácido 2-cloroetanofosfónico y los productos de reacción correspondientes con iminas y aminas primarias poseen efectos reguladores del crecimiento de plantas.

Se ha encontrado que producen un fuerte efecto sobre el crecimiento de plantas los derivados del ácido 2-cloroetanofosfónico de la fórmula I



en la que

X significa un átomo de azufre u oxígeno,

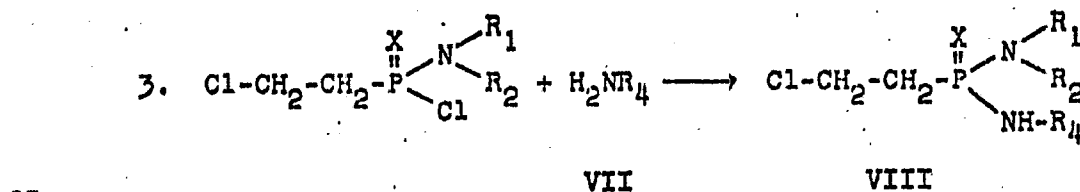
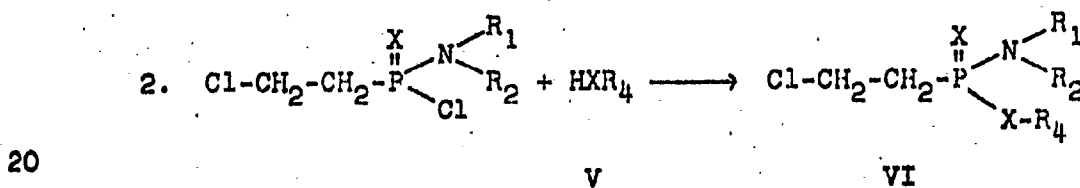
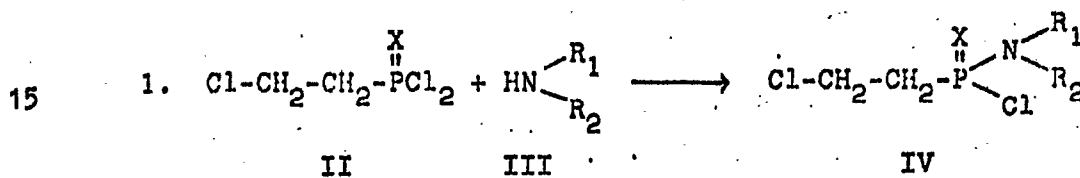
R₁ y R₂ representan grupos alquilo inferior con hasta 6 átomos de carbono o R₁ y R₂ significan, junto con el átomo de nitrógeno, un anillo heterocíclico con 2 a 7 átomos de carbono,



por ejemplo un anillo de morfolina, tomorfolina, piperidina o pirrolidina en caso dado sustituido por alquilo o halógeno, y

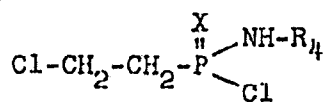
5 R_3 es un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo monoalquilamino con 1 a 6 átomos de carbono, un grupo monofenilamino en caso dado sustituido por grupos halógeno, nitro, hidroxilo o alquilo, un grupo alquiloxi o alquiltio con hasta 6 átomos de carbono o un grupo feniloxi o feniltio en caso dado sustituido por grupos halógeno, nitro, 10 hidroxilo o alquilo.

Los compuestos conformes a la invención pueden obtenerse por ejemplo en la siguiente forma:

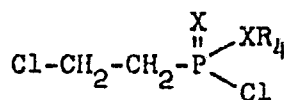




En las fórmulas II a VIII, R₁, R₂ e X tienen los significados indicados para la fórmula I y R₄ significa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo con 1 a 6 átomos de carbono o un radical fenilo en caso dado sustituido por grupos halógeno, nitro o alquilo. Para obtener los compuestos de las fórmulas VI y VIII no es necesario aislar los compuestos de la fórmula IV, de manera que pueden obtenerse en un sólo recipiente. Los compuestos de las fórmulas VI y VIII también pueden obtenerse haciendo reaccionar los compuestos de la fórmula II en etapas, primero con la cantidad equimolar de los compuestos de las fórmulas V y VII y luego con las aminas secundarias de la fórmula III. Los productos intermedios de las fórmulas IX e X, en las que X y R₄ tienen los significados arriba indicados no se tienen que aislar,



IX



X

de manera que esta etapa de reacción puede efectuarse, ventajosamente, en un solo recipiente.

El cloruro de hidrógeno que se libera en las reacciones arriba descritas puede eliminarse de la reacción, por ejemplo, introduciendo gas inerte, por ejemplo nitrógeno seco, o puede interceptarse por medio de una amina terciaria, por ejemplo



la trietilamina, haciéndolo reaccionar con carbonatos alcalinos o alcalinotérreos o carbonatos de hidrógeno, empleando la doble cantidad molar de las aminas de las fórmulas II y VII o de sales alcalinas de los alcoholes de la fórmula V.

5 Las reacciones arriba descritas se efectúan, ventajosamente en disolventes. Como disolventes de este tipo son apropiados, por ejemplo, el benceno y bencenos sustituidos, por ejemplo tolueno, xileno, clorobencenos, además los nitrilos, por ejemplo acetonitrilo, propionitrilo, además los éteres, tales
10 como el dietiléter, el dioxano, los hidrocarburos e hidrocarburos clorados, por ejemplo el cloruro metilénico, el cloroformo, el tetracloruro de carbono, las cetonas, por ejemplo la acetona, metilacetona, así como otros disolventes inertes. Las reacciones se verifican en un amplio intervalo de temperatura, se trabaja a -10 a +100°C.
15

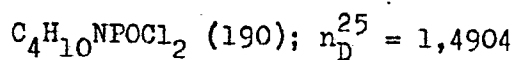
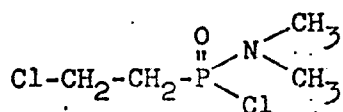
Los siguientes ejemplos ilustrarán la preparación de los compuestos arriba descritos:

EJEMPLO 1

20 A 363 partes (partes en peso) de dicloruro de ácido 2-cloroetanosulfónico, disueltos en 1500 partes de benceno absoluto se agregan gota a gota y a 10 a 20°C 180 partes de dimetilamina. A continuación, se agita por 4 horas a 60°C, luego se enfría

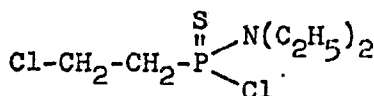
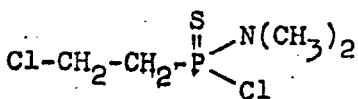
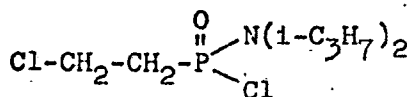
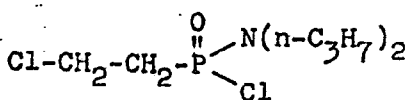
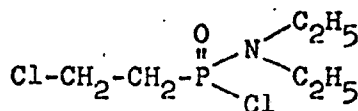
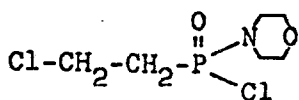


5 y se separa del hidrocioruro de dimetilamina precipitado. El filtrado se libera del disolvente al vacío y el residuo líquido se destila a 87 a 90°C/0,1 Torr. Se obtienen 345 partes de monocloruro de monodimetilamida de ácido 2-cloroetarofosfónico (≅ 91 % de la teoría)

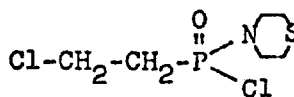
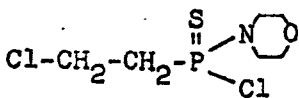


10 Calculado: C 25,3 H 5,3 N 7,4 P 16,3 Cl 37,4
 Encontrado: 25,4 5,1 7,1 16,9 37,3.

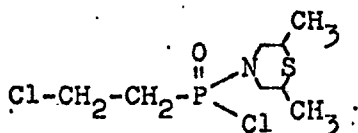
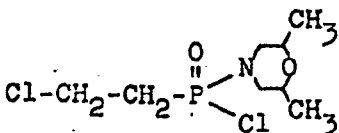
En forma correspondiente se preparan:



20

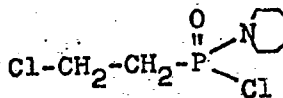
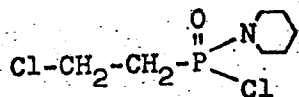
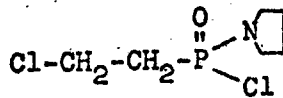
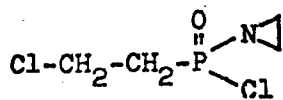


25





5

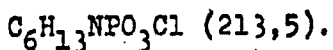
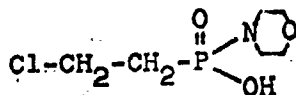


EJEMPLO 2

10

137 partes de monocloruro de monomorfolina de ácido 2-cloro-
 etanofosfónico se introducen gota a gota y a 20°C en 500
 partes de agua. A continuación, se agita por 2 horas a 80°C,
 se trata con carbón animal y se filtra. El agua excesiva se
 elimina al vacío y el producto se calienta a 60°C/0,1 Torr
 hasta tener un peso constante. A continuación, se seca en pre-
 15 sencia de P₂O₅ y NaOH. Se obtienen 125 partes de monomorfolu-
 ro de ácido 2-cloroetanofosfónico (≈ 100 % de la teoría) de
 fórmula

20

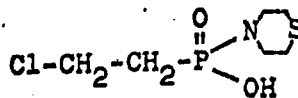
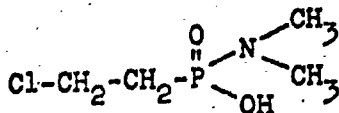


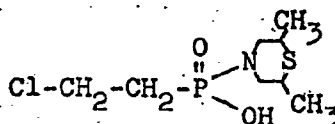
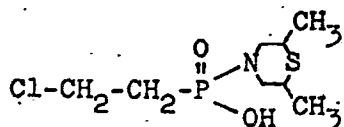
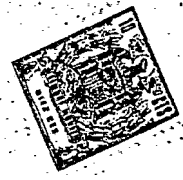
Calculado: C 37,7 H 6,1 N 6,6 P 14,5 Cl 16,6

Encontrado: 37,9 5,9 6,8 14,7 17,1

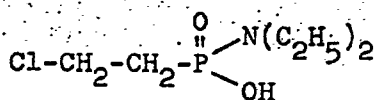
25

En forma correspondiente se preparan:





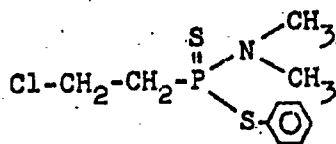
5



EJEMPLO 3

20,6 partes de monocloruro de monodimetilamida de ácido 2-
 10 cloroetanofosfónico, disueltos en 100 partes de benceno ab-
 soluto se mezclan gota a gota y a 10°C con 11 partes de tio-
 fenol, disueltos en 50 partes de benceno absoluto. A conti-
 nuación, se adicionan gota a gota y a 10°C 10,1 partes de
 15 trietilamina en 50 ml. de benceno absoluto y se agitan, luego,
 por 30 minutos a 20°C y por una hora a 60°C. El hidrocioruro
 de trietilamina precipitado se filtra por succión, el fil-
 trado se trata tres veces con cada vez 20 cm³ de una solu-
 ción de NaHCO₃ acuosa al 10 % (Por ciento en peso) y se seca
 en presencia de Na₂SO₄. El disolvente se elimina al vacío y
 20 el residuo oléico se calienta a 60°C/0,1 Torr hasta tener
 un peso constante. Rendimiento: 24 partes (± 81 % de la
 teoría) de

25

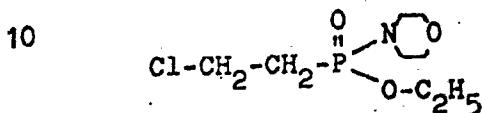
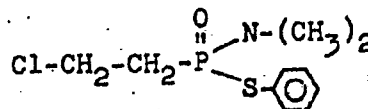
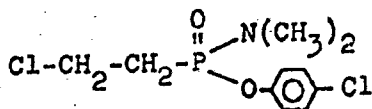
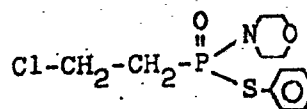
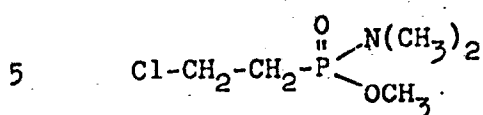




Calculado: C 43,0 H 5,4 N 5,0 P 11,1 S 22,9 Cl 12,7

Encontrado: 43,3 5,5 5,2 11,6 23,3 12,8

En forma correspondiente se preparan:



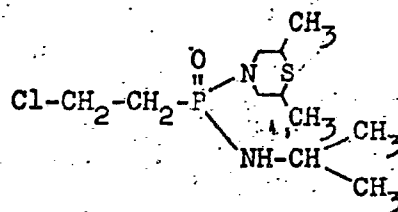
EJEMPLO 4

13,8 partes de monocloruro de monodimetiltiomorfolina de áci-
15 do 2-cloroetanofosfónico, disueltos en 15 partes de éster abso-
luto, se mezclan a 0 a 10°C con 5,9 partes de isopropilamina,
disueltos en 50 partes de éter absoluto, se agitan, a continu-
ación, por una hora, a temperatura ambiente y por 3 horas,
a 35°C. A continuación, se filtra por succión del hidroclore-
20 ro de isopropilamina precipitado, se extrae el filtrado con
una solución de NaHCO₃ acuosa al 10 % (por ciento en peso) y
se seca en presencia de Na₂SO₄. Después de la filtración se
separa el disolvente al vacío y se calienta el aceite remanen-
te a 60°C/0,1 Torr hasta tener un peso constante. Rendimiento:



13 partes (= 88 % de la teoría) en:

5



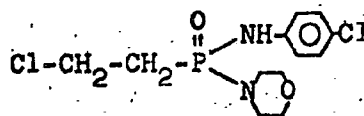
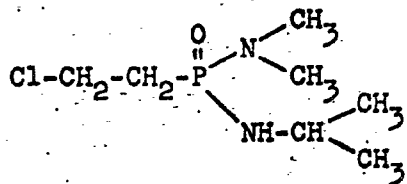
C₁₁H₂₄ClN₂OPS (298,5).

Calculado: C 44,2 H 8,0 N 9,4 P 10,4 S 10,7

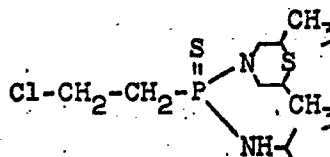
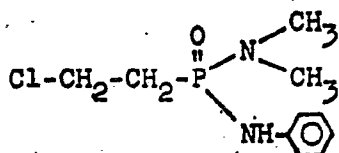
Encontrado: 44,0 7,9 9,5 10,0 10,1

10

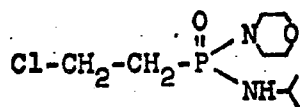
En forma correspondiente se preparan:



15



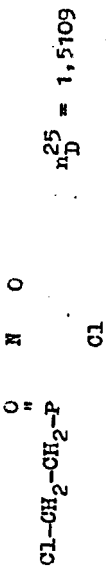
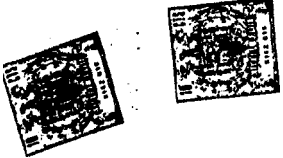
20



Los nuevos compuestos tienen las siguientes características físicas:

Indice de refracción (n_D²⁵), espectros de resonancia nuclear = NMR (60 MHz valores δ) o espectros infrarrojos (datos IR característicos (cm⁻¹)).

25

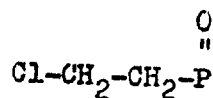


datos IR característicos (cm⁻¹)

60-MHz-NMR / valores δ

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{S} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P} \\ \text{Cl} \end{array}$	1,0-1,5 (6H), 3,4-4,05 (2H) 2,2-3,4 (8H)	1240, 1020, 520
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P} \\ \text{Cl} \end{array}$	3,9 (2H), 2,8 (2H), 3,3-3,8 (4H), 2,5-3,0 (4H)	1240, 1010, 740, 520
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P} \\ \text{Cl} \end{array}$	3,85 (2H), 2,72 (2H), 3,2 (4H) 1,67 (6H)	1270, 1020, 530
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{S} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P} \\ \text{Cl} \end{array}$	1,1-1,4 (6H), 2,1-4,05 (10H)	1110, 960, 790, 740
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P} \\ \text{Cl} \end{array}$	3,90 (2H), 2,72 (2H), 3,15-3,4 (4H), 3,95 (4H)	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P} \\ \text{Cl} \end{array}$		
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P} \\ \text{Cl} \end{array}$		
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P} \\ \text{Cl} \end{array}$		
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P} \\ \text{Cl} \end{array}$		
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P} \\ \text{Cl} \end{array}$		

POOR QUALITY



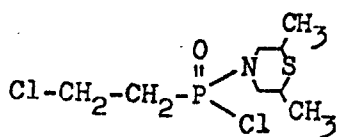
N 0

$n_D^{25} = 1,5109$

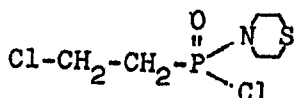
Cl

60-MHz-NMR / valores δ

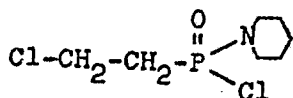
da



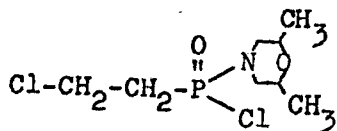
1,0-1,5 (6H), 3,4-4,05 (2H)
2,2-3,4 (8H)



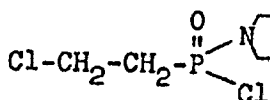
3,9 (2H), 2,8 (2H),
3,3-3,8 (4H), 2,5-3,0 (4H)



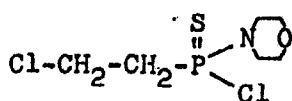
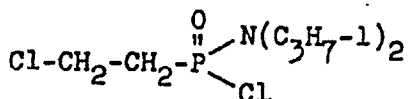
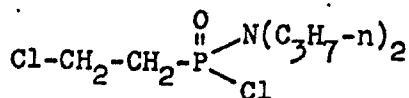
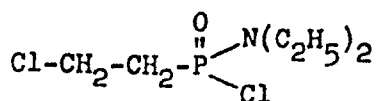
3,85 (2H) 2,72 (2H), 3,2 (4H)
1,67 (6H)



1,1-1,4 (6H), 2,1-4,05 (10H)



3,90 (2H), 2,72 (2H),
3,15-3,4 (4H), 3,95 (4H)



POOR
QUALITY

- 11 bis -



datos IR característicos (cm^{-1})

1240, 1020, 520

1240, 1010, 740, 520

1270, 1020, 530

1110, 960, 790, 740

datos IR característicos (cm⁻¹)

60-MHz-NMR / valores δ

1150, 1015, 790, 750, 615

1160, 980, 800, 750, 610

1600, 1300, 1150, 980, 940, 500

1600, 1310, 1150, 980, 940, 500

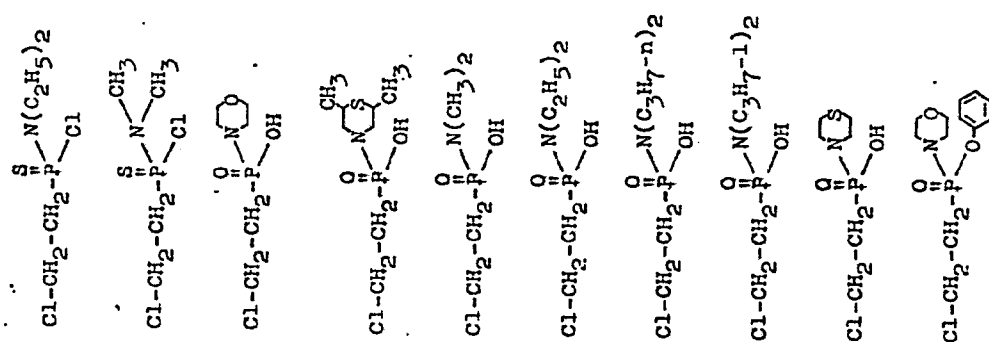
1600, 1310, 1150, 980, 940, 500

1600, 1300, 1160, 990, 935, 510

2, 35 (2H), 3, 82 (2H),
3, 30 (4H), 3, 95 (4H)

4, 30 (2H), 3, 78 (2H),
1, 1-1, 45 (6H), 2, 7-3, 65 (6H)


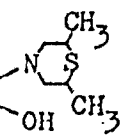



2, 45 (2H), 3, 7 (2H),
2, 9-3, 3 (4H), 3, 3-3, 7 (4H),
6, 7-7, 5 (5H)



POOR QUALITY

60-MHz-NMR / valores δ

dat

$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(=S)(Cl)N(C}_2\text{H}_5)_2$		11
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(=S)(Cl)N(CH}_3)_2$		11
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(=O)(OH)N}$ 	2,35 (2H), 3,82 (2H), 3,30 (4H), 3,95 (4H)	
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(=O)(OH)N}$ 	4,30 (2H), 3,78 (2H), 1,1-1,45 (6H), 2,7-3,65 (6H)	
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(=O)(OH)N(CH}_3)_2$		16 98
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(=O)(OH)N(C}_2\text{H}_5)_2$		16 9
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(=O)(OH)N(C}_3\text{H}_7\text{-n)}_2$		16 9
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(=O)(OH)N(C}_3\text{H}_7\text{-1)}_2$		16 9
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(=O)(OH)N}$ 		
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(=O)(OH)N}$  	2,45 (2H), 3,7 (2H), 2,9-3,3 (4H), 3,3-3,7 (4H), 6,7-7,5 (5H)	

POOR
QUALITY



datos IR característicos (cm⁻¹)

1150, 1015, 790, 750, 615

1160, 980, 800, 750, 610

1600, 1300, 1150,
980, 940, 500

1600, 1310, 1150,
980, 940, 500

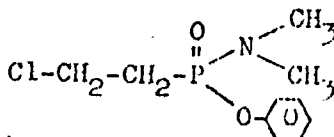
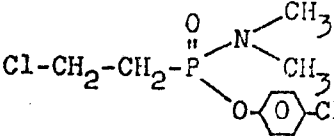
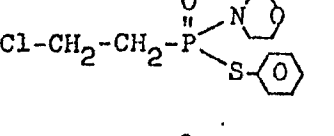
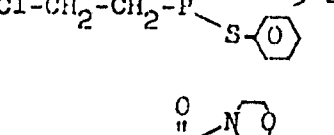
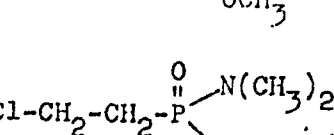
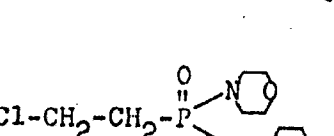
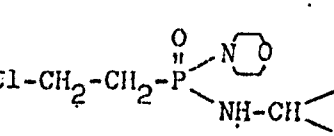
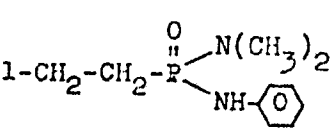
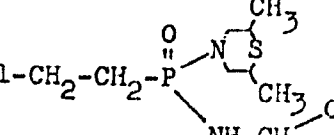

1600, 1310, 1150,
980, 940, 500

1600, 1300, 1160,
990, 935, 510

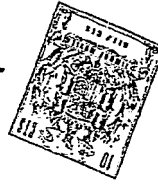
60-MHz-NMR / valores δ / datos IR característicos (cm^{-1})

<chem>Cl-CH2-CH2-P(=O)(N(CH3)2)OC1=CC=CC=C1</chem>	2,4 (2H), 3,8 (2H), 3,6 (6H) 6,7-7,3 (5H)	1200, 1090, 980, 900, 820
<chem>Cl-CH2-CH2-P(=O)(N(CH3)2)OC1=CC=C(Cl)C=C1</chem>		1210, 1110, 960, 750, 700, 550
<chem>Cl-CH2-CH2-P(=O)(N(CH3)2)S1=CC=CC=C1</chem>		1280, 1160, 980, 750, 610
<chem>Cl-CH2-CH2-P(=O)(N(CH3)2)OC1=CC=CC=C1</chem>		1230, 1110, 1030, 970, 810
<chem>Cl-CH2-CH2-P(=O)(N(CH3)2)NC(C)C</chem>	2,2 (2H), 3,1-4,1 (3H), 2,7 (6H), 1,1-1,6 (6H)	
<chem>Cl-CH2-CH2-P(=O)(N(CH3)2)NC(C)C</chem>	2,4 (2H), 3,7 (2H), 2,8-4,5 (4H), 3,4-3,7 (4H), 6,7-7,3 (5H)	
<chem>Cl-CH2-CH2-P(=O)(N(CH3)2)NC1=CC=CC=C1Cl</chem>	2,3 (2H), 3,8 (2H), 2,2-3,55 (4H), 3,6-3,8 (4H), 1,0-1,5 (6H)	1290, 1190, 1000, 930, 750, 700
<chem>Cl-CH2-CH2-P(=O)(N(CH3)2)NC1=CC=CC=C1</chem>		1170, 1010, 900

POOR QUALITY

	60-MHz-NMR / valores δ	dat
	2,4 (2H), 3,8 (2H), 3,6 (6H), 6,7-7,3 (5H)	
		1200
		1210
		1280
		1230
	2,2 (2H), 3,1-4,1 (3H), 2,7 (6H), 1,1-1,6 (6H)	
	2,4 (2H), 3,7 (2H), 2,8-4,5 (4H), 3,4-3,7 (4H), 6,7-7,3 (5H)	
	2,3 (2H), 3,8 (2H), 2,9-3,55 (4H), 3,6-3,8 (4H), 1,0-1,5 (6H)	
		129 93
		1170

POOR
QUALITY



datos IR característicos (cm⁻¹)

1200, 1090, 980, 900, 820

1210, 1110, 960, 750, 700, 550

1280, 1160, 980, 750, 610

1230, 1110, 1030, 970, 810

1290, 1190, 1000,

930, 750, 700

1170, 1010, 900



Los compuestos objeto de la presente invención pueden aplicarse en forma de soluciones, emulsiones, suspensiones, agentes de espolvoreo o granulados. La forma de aplicación en cada caso más apropiada depende totalmente de la finalidad del empleo perseguida, pero es importante que esté asegurada siempre la fina repartición de la substancia activa.

Para obtener soluciones directamente pulverizables, entra en consideración la disolución en agua. Pero también es posible utilizar como líquidos de pulverización hidrocarburos con puntos de ebullición superiores a los 150°C , por ejemplo tetrahidronaftaleno o naftalenos alquilados, o líquidos orgánicos con puntos de ebullición superiores a los 150°C y que tengan uno o múltiples grupos funcionales, por ejemplo el grupo ceto, el grupo éter, el grupo éster o el grupo amida, estando situado tal grupo como sustituyente en una cadena de un hidrocarburo o pudiendo tal grupo ser componente de un anillo heterocíclico. En algunos casos, son apropiados también aceites vegetales naturales, por ejemplo aceite de palma.

Las formas de aplicación acuosas se pueden preparar añadiendo agua a concentrados, pasta o polvos humectables (polvos pulverizables). Para obtener emulsiones, las substancias, como tales o disueltas en un disolvente, pueden homogeneizarse en disolventes orgánicos con la ayuda de humectantes o disper-



santes, por ejemplo, productos de adición de óxido de polietileno. Existe también la posibilidad de preparar, a partir de sustancia activa, un emulsionante o dispersante y, en caso dado, un disolvente, concentrados apropiados para ser diluidos con agua.

5

Los agentes de espolvoreo se pueden obtener mezclando o molido las sustancias activas junto con un material de soporte sólido, por ejemplo, Kieselgur, talco, arcilla o abonos.

Los nuevos compuestos según la presente invención se distinguen ante todo por su intenso efecto reductor sobre el crecimiento de plantas. Como medida de la intensidad del efecto de los compuestos sirve en primer lugar la reducción del crecimiento vegetal, pero en parte también otras transformaciones morfológicas, que se designan con el nombre colectivo de "retorcimiento en espiral". Dichos retorcimientos consisten en una vuelta de las hojas alrededor del retoño y pueden considerarse como manifestación de la actividad biológica de un derivado del ácido fosfónico.

10

15

La altura de crecimiento reducida y el grado del retorcimiento en espiral indican también otros efectos de los compuestos según la invención, por ejemplo, formación intensificada de

20



5 brotes laterales o bien troncos, arraigamiento activado, inducción de florescencia (por ejemplo en el caso de bromeliáceas) e influencia en la época de florescencia y la madurez de los frutos (por ejemplo en el caso de tomates o de la vid), influencia en el metabolismo y en la producción de ciertas sustancias valiosas contenidas en las plantas (por ejemplo activación del flujo de látex en el caso de la hevea).

EJEMPLO 5

10 Semillas de berro se colocan sobre papel de filtro mojado, y ya que las semillas quedan pegadas sobre el papel se coloca éste en forma vertical en una copa de vidrio con 20 ml de solución acuosa de sustancia activa. Al cabo de 4 días se mide la longitud de los gérmenes y se calcula el crecimiento proporcional frente a semillas sin tratar.

15

Concentración de sustancia activa, 20 ppm

Sustancia activa	Altura de crecimiento en %	
	gérmen	planta entera
sin tratar	100	100
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ (conocido)	33,2	41,6
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}\begin{matrix} \text{N-CH}_3 \\ \text{Cl} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	23,8	36,5

25



EJEMPLO 6

Plantas de maíz, que crecen en tiestos experimentales, se rocian cuando tienen una altura de crecimiento de 22 cm con las soluciones acuosas de las sustancias activas; cantidades de aplicación, 10 mg de sustancia activa por tiesto, lo que equivale a 3 kg/ha. Después de hacer crecer las plantas al aire libre por 8 semanas se mide la longitud de la parte de las plantas que se ha mostrado a la superficie del suelo.

10

Sustancia	Altura de las plantas cm	relativa
sin tratar	111,3	100
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(=O)(OH)_2}$	108,3	97,3
(conocido)		
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(=O)(Cl)N(CH}_3)_2$	103,5	93,0
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(=O)(Cl)N(C}_2\text{H}_5)_2$	98,3	88,3

15

20

EJEMPLO 7

Se mezclan 90 partes en peso del compuesto del ejemplo 1 con 10 partes en peso de agua obteniendo así una solución apropiada para ser aplicada en forma de gotas minúsculas.

25



EJEMPLO 8

20 partes en peso del compuesto del ejemplo 2 se disuelven en una mezcla que se compone de 80 partes en peso de agua, 10 partes en peso del producto de adición de 8 a 10 moles de
5 óxido de etileno a 1 mol de N-monoetanolamida de ácido oléico, 5 partes en peso de la sal cálcica del ácido dodecibenceno-sulfónico y 5 partes en peso de producto de adición de 40 moles de óxido de etileno a 1 mol de aceite de ricino. Vertiendo y distribuyendo finamente la solución en 100 000 partes
10 en peso de agua se obtiene una solución acuosa que contiene un 0,02 por ciento en peso de la sustancia activa.

EJEMPLO 9

20 partes en peso del compuesto del ejemplo 1 se disuelven en una mezcla compuesta de 70 partes en peso de agua, 20
15 partes en peso del producto de adición de 7 moles de óxido de etileno a 1 mol de isooctilfenol y 10 partes en peso del producto de adición de 40 moles de óxido de etileno a 1 mol de aceite de ricino. Vertiendo y distribuyendo finamente la solución en 100 000 partes en peso de agua se obtiene una
20 solución acuosa que contiene un 0,02 por ciento en peso de la sustancia activa.

EJEMPLO 10

3 partes en peso del compuesto del ejemplo 1 se mezclan inti-



mamente con 97 partes en peso de caolín finamente particula-
do. De esta manera se obtiene un agente de espolvoreo que
contiene un 3 por ciento en peso de la sustancia activa.

EJEMPLO 11

5 30 partes en peso del compuesto del ejemplo 2 se mezclan in-
timamente con una mezcla de 92 partes en peso de silicagel
pulverulento y 8 partes en peso de aceite de parafina pul-
verizado sobre la superficie del silicagel. Se obtiene de
esta manera una preparación de la sustancia activa de buena
10 adhesión.

EJEMPLO 12

Una mezcla de semillas de césped se hace crecer en recipien-
tes de vidrio por 17 días proveyéndola de una cantidad su-
ficiente de sustancia nutritiva, se recorta, luego, a unos
15 2 cm y se rocía otros tres días después con unas prepara-
ciones acuosas de las siguientes sustancias activas.
14 días después del tratamiento se mide la altura del césped.

Sustancia activa	Sustancia activa kg/ha	Altura del césped cm relativa	
sin tratar	-	13,8	100
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ (conocido)	1,5	11,0	79,7
	6	10,0	72,5
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N} \\ \text{OH} \end{matrix}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	1,5	10,0	72,5
	6	9,0	65,2



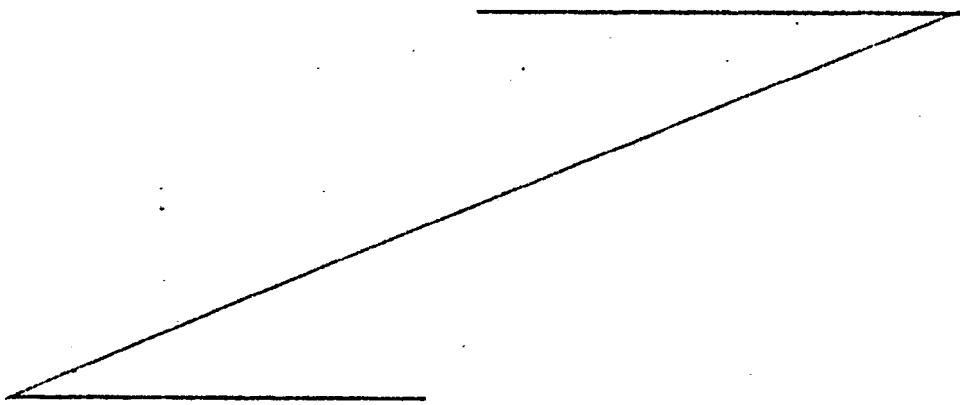
EJEMPLO 13

Plantas de patata variedad "Holländische ERstlinge" teniendo una altura de crecimiento de 10 cm se rocian con preparaciones acuosas de las sustancias activas. Al cabo de 25 días se miden en las plantas las siguientes alturas de crecimiento:

Sustancia activa	Sustancia activa kg/ha	Altura de crecimiento cm	Altura de crecimiento relativa
sin tratar	-	38,0	100
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(=O)(OH)_2}$ (conocido)	6	18,0	47,4
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(=O)(OH)N(CH}_3)_2$	6	17,0	44,7

10

15

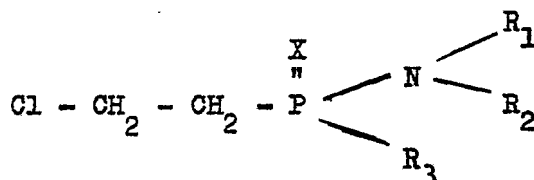


Descrita suficientemente la naturaleza del in
vento, así como la manera de realizarlo en la práctica,
debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente
indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle
en cuanto no alteren su principio fundamental.

5.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de derivados del ácido 2-cloroetanofosfónico de fórmula



5 en la que X significa un átomo de azufre u oxígeno, R₁ y R₂ representan grupos alquilo inferior con hasta 6 átomos de carbono ó R₁ y R₂ significan, junto con el átomo de nitrógeno, un anillo heterocéflico con 2 a 7 átomos de carbono, por ejemplo un anillo de morfolina, tiomorfolina, piperidina o pirrolidina, en caso dado sustituido por
10 alquilo o halógeno, y R₃ es un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo monoalquilamino con 1 a 6 átomos de carbono, un grupo monofenilamino en caso dado sustituido por grupos halógeno, nitro, hidroxilo o alquilo, un grupo alquiloxi o alquiltio con hasta 6 átomos de carbono,
15 un grupo feniloxi o feniltio en caso dado sustituido por grupos halógeno, nitro, hidroxilo o alquilo, caracterizado porque se hace reaccionar dicloruro de ácido 2-cloroetano-(tio)-fosfónico con aminas secundarias de fórmula



en caso dado en presencia de un disolvente y, en caso dado en presencia de un agente ligante de ácido, a temperaturas de -10 a +100°C, teniendo R₁ y R₂ los significados indicados en la reivindicación 1, y eventualmente haciendo reaccionar el cloruro de amida obtenido con agua o un alcohol
25 o tialcohol, fenol o tiofenol o sus sales, o una amina pri

maria, en caso dado, en presencia de un disolvente, en caso dado, en presencia de un agente ligante de ácido, a temperaturas de -10 a +100°C, o efectuando estas reacciones a la inversa.

5

2.- Procedimiento para la obtención de derivados del ácido 2-cloroetanofósfonico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 23 hojas escritas a máquina por una sola cara.

27 OCT. 1976

Madrid,

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

GOMEZ ACEBO Y MODET
E. P. Firmados L. Gaeta Fernández

