

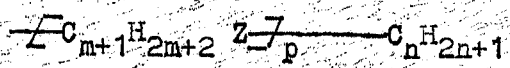


233154

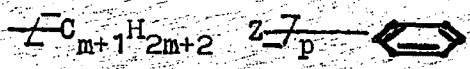
en que

R y R₁ representan radicales alquilo de peso molecular bajo con 1 a 4 átomos de carbono, de preferencia un radical metilo o etilo,

5. R₂ representa un radical de la fórmula



o de la fórmula



en las cuales m, n y p representan números enteros por valor de 1 a 4 y Z representa oxígeno o azufre, como en particular un radical metoxietilo, un radical etoxietilo, un radical propoxietilo, un radical butoxietilo o un radical fenoxietilo,

10.

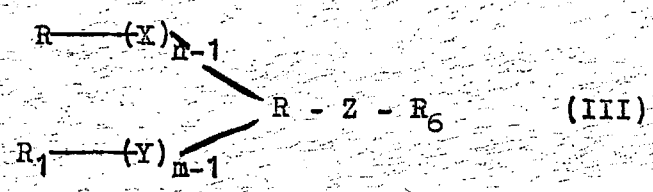
R₃ significa un átomo de hidrógeno o un átomo de cloro y

15.

R₄ significa un radical alquilo de peso molecular bajo, como en particular un radical metilo o un radical, eventualmente substituido, de fenilo.

Los compuestos que se emplean de acuerdo con este invento, pueden obtenerse por condensación de un compuesto de la fórmula

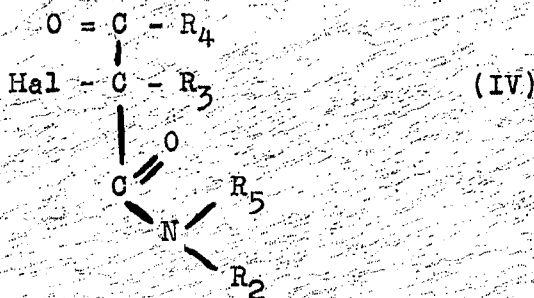
20.





203 154 23

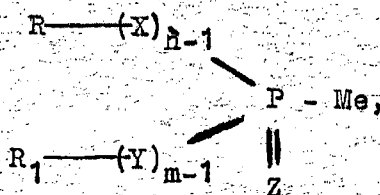
en que R, R₁, n, m, X, Y y Z tienen el significado indicado antes, mientras que R₆ representa un radical alquilo de peso molecular bajo con 1 a 4 átomos de carbono, con un compuesto de la fórmula



5. en que R₂, R₃, R₄ y R₅ tienen el significado indicado antes, mientras Hal representa un átomo de halógeno, como bromo o, de preferencia, cloro, con desdoblamiento de un compuesto R₆Hal.

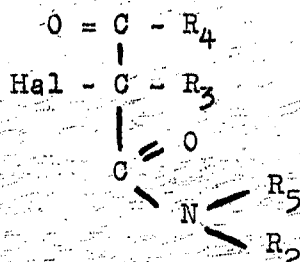
Los nuevos productos son también obtenibles por reacción de un compuesto de la fórmula

10.



en que R, R₁, n, m, X, Y y Z tienen el significado indicado antes, mientras Me representa un metal alcalino, de preferencia sodio,

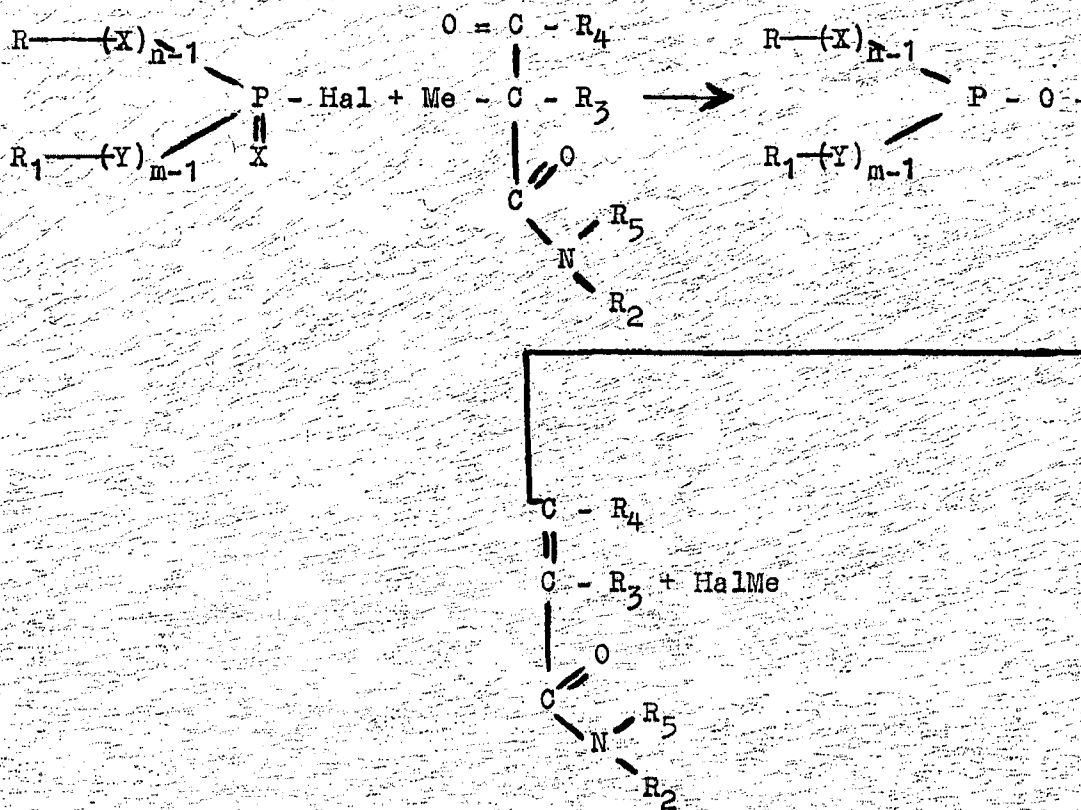
con un compuesto de la fórmula



2651578

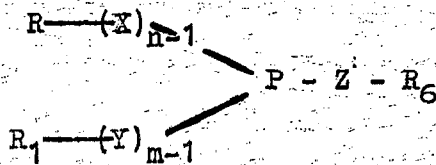


en que R_2, R_3, R_4, R_5 y Hal tienen el significado indicado antes. Para preparar compuestos en que R_3 representa hidrógeno o un radical alquilo, puede llevarse a cabo también la condensación siguiente:



5. La elección de una u otra de las vías reaccionales aquí indicadas, depende de la accesibilidad de los materiales de partida.

Los compuestos de la fórmula general



utilizables como materiales de partida se derivan del fósforo trivalente, mientras que los productos que se han de emplear

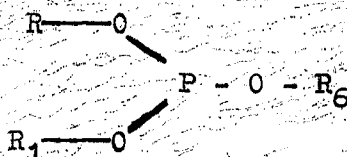


235154 23 FEB

de acuerdo con el invento son derivados del fósforo pentavalente.

Entre los compuestos de la fórmula últimamente mencionada, los más fácilmente accesibles son aquellos en los cuales los símbolos X, Y y Z representan oxígeno. Corresponden a la fórmula general

5.



y pueden prepararse según métodos conocidos.

Los radicales alifáticos representados por los símbolos R y R₁ pueden ser de cadena recta, ramificados, saturados o insaturados; además, pueden estar substituidos o insubstituidos. Cabe mencionar, por ejemplo, los grupos siguientes:

10.

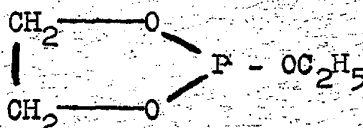
Grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, hexilo, 2-etilbutilo, octilo, 2-butiloctilo, laurilo, octadecilo, alilo y 2-cloretilo. Los radicales R y R₁ pueden ser

15.

iguales o distintos. R₆ es de preferencia un radical alquilo de peso molecular bajo con 1 a 4 átomos de carbono. A modo de ejemplo cabe mencionar los compuestos siguientes: Fosfito de trimetilo, fosfito de trietilo, fosfito de tripropilo, fosfito de dietil-laurilo, fosfito de tri-(2-cloro-etilo) o el

20.

éster de la fórmula



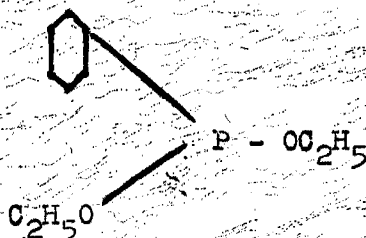
Los radicales aromáticos representados por R y R₁ pueden ser mononucleares o polinucleares y eventualmente pueden llevar además substituyentes nucleares; cabe mencionar los ra-

2651543^T



dicales fenilo, 2- o 4-clorofenilo, 2,4-diclorofenilo, 4-metoxifenilo, 4-nitrofenilo, naftilo o 4-difenilo. Entran en consideración los compuestos como el fosfito de 2,4-diclorofenil-dietilo o el fosfito de 4-clorofenil-dimetilo. Además merceden

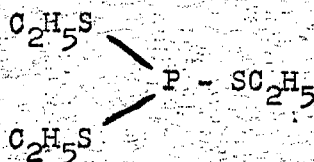
5. mencionarse los compuestos en que uno o dos radicales están enlazados directamente al átomo de fósforo por medio de un átomo de carbono, por ejemplo el éster dietílico del ácido fenilfosfínico, de la fórmula



Entre los radicales aralifáticos representados por R y R₁ cabe

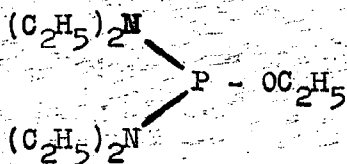
10. mencionar el bencilo, entre los cicloaralifáticos el ciclohexilo y entre los heterocíclicos el tetrahidrofurfurilo. Materiales de partida provistos de tales radicales son, por ejemplo, el fosfito de ciclohexilo-dietilo, el fosfito de tetrahidrofurfuril-dimetilo o el fosfito de dibencilpropilo. Entre

15. los compuestos en que X e Y representan azufre, cabe mencionar el tiofosfito de trietilo, de la fórmula

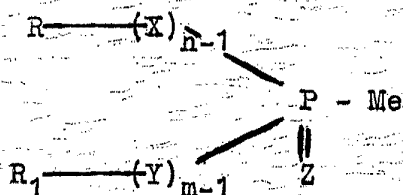


y entre los compuestos en que X e Y representan nitrógeno, el compuesto de la fórmula

265154



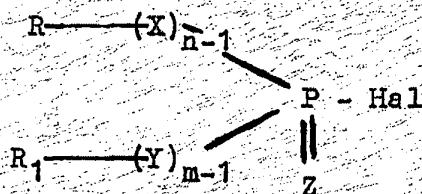
Los compuestos de la fórmula general



5.

son sales de ácidos fosfínicos o fosfitos bisubstituidos, como por ejemplo sales sódicas de fosfito de dimetilo, fosfito de dietilo, fosfito de lauriletilo, fosfito de ciclohexilmetilo, fosfito de tetrahydrofurfuriletilo o fosfito de bencilmetilo.

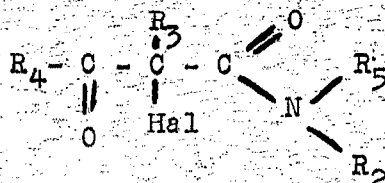
Los compuestos de la fórmula general



10.

son monohaluros de ácido fosfórico, como por ejemplo el monoclورو del éster dietilfosfórico, el monoclورو del éster dietilfosfórico o el monoclورو del ácido bis-dimetilamido-fosfórico.

Los compuestos de la fórmula general

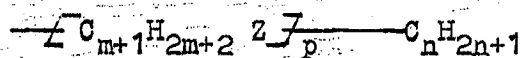


son amidas a base de ácidos acilacéticos halogenados derivados de ácidos carboxílicos alifáticos, alicíclicos, aromáticos o

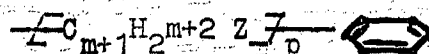


265134

5. heterocíclicos, de preferencia ácido acetacético, benzoilacético, hexahidrobencoilacético, furoilacético o tetrahidrofuroilacético, y a base de éteres monoalquílicos o monoarílicos de aminas alifáticas o los correspondientes tioéteres. El radical R_2 puede ser un radical alquilo o alquilarilo interrumpido por un puente, por lo menos, de oxígeno etílico o de sulfuro y corresponder en particular a la fórmula



o la fórmula



10. en que m , n y p representan números enteros por valor de 1 a 4, mientras Z representa oxígeno o azufre. De preferencia representa grupos alcoxialquílicos de peso molecular bajo, como el radical metoxietilo, el radical etoxietilo, el radical propoxietilo o el radical butoxietilo, o bien grupos fenoxialquílicos, como el radical fenoxietilo. El radical R_3 puede significar un átomo de halógeno: (de preferencia un átomo de cloro), un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, de preferencia con 1 a 4 átomos de carbono, como el radical metilo. R_4 puede significar un radical heterocíclico, como el radical furfurilo o el tetrahidrofurfurilo, un radical arilo, como por ejemplo el radical fenilo, el radical clorofenilo o el radical nitrofenilo, un radical cicloalquílico, como el radical ciclohexilo, o un radical alquílico, como el radical metilo o el etilo. Entre los componentes reaccionales de la fórmula (IV) cabe mencionar:

15. - la 2-metoxietilamida del ácido alfa-cloracetacético,

20. - la 2-fenoxietilamida del ácido alfa-cloracetacético,

25. - la 2-etoxietilamida del ácido alfa, alfa-dicloracetacético,



265154

- la 2-fenoxietilamida del ácido alfa, alfa-dicloroacetico,
- la 2-etoxietilamida del ácido alfa, alfa-diclorobenzoilacético,
- la 2-metoxietilamida del ácido alfa, alfa-diclorobenzoilacético,
- la 2-etoxietilamida del ácido alfa, alfa-dicloro-4-clorobenzoilacético,
- la 2-etoxietilamida del ácido alfa, alfa-cloro-4-nitrobenzoilacético,
- la 2-etoxietilamida del ácido alfa, alfa-diclorofurooilacético y
- la 2-etoxietilamida del ácido alfa, alfa-diclorohexahidrobenzoilacético.

Para preparar los productos empleados conforme a este invento, los componentes reaccionales se calientan a temperaturas elevadas, por ejemplo de 50 a 200°, y de preferencia a unos 90 a 150°. Puede ser ventajoso o conveniente emplear al mismo tiempo disolventes inertes, como el benceno, el tolueno, el xileno, el clorobenceno o la bencina y eventualmente trabajar en atmósfera de gas inerte, por ejemplo bajo nitrógeno, y/o con presión reducida.

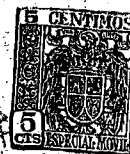
Pueden protegerse contra los parásitos o insectos nocivos y los ácaridos los más diversos cuerpos, y para ello pueden emplearse como vehículo de la substancia activa tanto cuerpos gaseosos como líquidos o sólidos. Como cuerpos para proteger o bien para emplear como vehículo cabe considerar, por ejemplo, el aire, particularmente en locales, los líquidos, como por ejemplo el agua de los estanques, y por último toda clase de substratos sólidos animados e inanimados, como por ejemplo toda clase de objetos en habitaciones habitadas, en sótanos, en

265154



pavimentos, en establos, pieles, cueros, lana y similares, así como seres del reino animal y del reino vegetal en sus más diversos estados de desarrollo, siempre que sea insensibles respecto a los agentes antiparasitarios.

5. La lucha contra los parásitos se efectúa según los procedimientos ordinarios, por ejemplo tratando los cuerpos que se han de proteger con los compuestos en forma vaporosa, verbigracia como fumigantes, o en forma de pulverizantes o rociantes, verbigracia como soluciones o suspensiones preparadas con agua o disolventes orgánicos apropiados, por ejemplo alcohol, petróleo, destilados de alquitrán, etc; asimismo, las soluciones acuosas o las emulsiones acuosas de disolventes orgánicos que contienen las substancias activas pueden servir para embadurnar, rociar o bañar los objetos que se han de proteger.
10. Los pulverizantes y rociantes pueden contener, en mezcla adicional, las usuales cargas inertes de relleno o agentes caracterizadores, como por ejemplo caolín, yeso o bentonita, y otros aditivos, como lejías residuales de celulosa sulfítica, derivados de celulosa y similares, o también, para mejorar la humectabilidad y la adhesibilidad, los humectantes y adhesivos usuales. Los preparados antiparasitarios pueden confeccionarse en forma de polvo, en forma de dispersiones acuosas o pastas y también como aceites autodispersantes.
15. Los compuestos en cuestión pueden estar presentes en un agente antiparasitario como única materia activa o también en combinación con otros insecticidas y/o fungicidas. El empleo de esos preparados en la protección de las plantas se efectúa por los procedimientos usuales de rociado, riego, pulverización y fumigación.
20. En los ejemplos que siguen, las partes significan partes
- 25.
- 30.

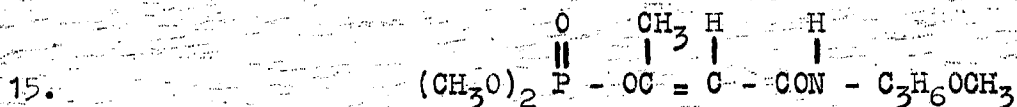


265154

en peso. La relación de las partes en peso a los volúmenes es la misma que la de los kilogramos a los litros. Las temperaturas están registradas en grados Celsius.

EJEMPLO 1.

- 5. Se calienta hasta ebullición una mezcla de 17,5 partes de metoxipropilamida del ácido alfa-monocloroacetico y 30 volúmenes de clorobenceno y se instilan gota a gota 13 partes de fosfito de trimetilo. Para terminar la reacción, se mantiene todavía la mezcla durante una hora a temperatura de 130 a 140°.
- 10. Al cabo de este tiempo se han recogido en un condensador frigorífico 3,3 partes de cloruro de metilo. Se eliminan en vacío a 100° las partes fácilmente volátiles y se obtienen como residuo 21,9 partes del compuesto de la fórmula

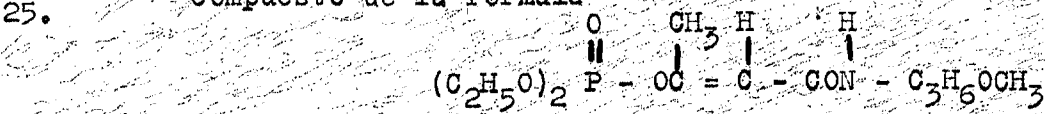


Análisis: Calculado P 11,02%
 Encontrado P 10,3%

Toxicidad (rata, per os): LD 50: 140 ppm
 LD 100: 200 ppm.

EJEMPLO 2.

- 20. Análogamente a como se ha descrito en el ejemplo 1, se tratan 17,5 partes de metoxipropilamida del ácido alfa-monocloroacetico en 30 volúmenes de clorobenceno con 17,4 partes de fosfito de trietilo. Se obtienen 27,1 partes de un compuesto de la fórmula



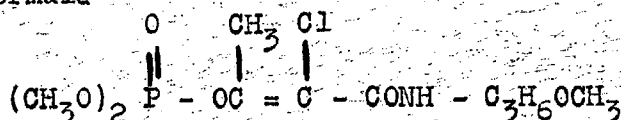
Análisis: Calculado P 10,01%
 Encontrado P 9,6%



265154

EJEMPLO 3.

5. En forma análoga a la descrita en el ejemplo 1, se tratan con 13 partes de fosfito de trimetilo 21,1 partes de metoxipropilamida del ácido alfa, alfa-dicloroacetacético en 30 volúmenes de clorobenceno. Se obtienen 27,8 partes de un compuesto de la fórmula



Análisis: Calculado P 9,81%

Encontrado P 10,2%

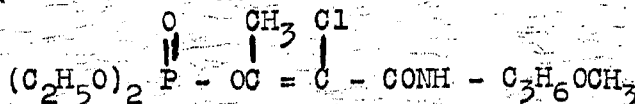
Toxicidad (ratón, per os): LD 50: 30 ppm

LD 100: 50 ppm.

10.

EJEMPLO 4.

15. a) En forma análoga a la descrita en el ejemplo 1, se tratan con 17,4 partes de fosfito de trietilo 21,1 partes de metoxipropilamida del ácido alfa, alfa-dicloroacetoacético en 30 volúmenes de clorobenceno. Se obtienen 32,6 partes de un compuesto de la fórmula



Análisis: Calculado P 9,01%

Encontrado P 9,3%

b) De manera descrita en el ejemplo 1, se obtienen también los compuestos 1 a 26 de la tabla I siguiente:

T A B L A I

205



Compues to N ^o	Amida de ácido	Grado de halogenación de la amida de ácido en posición alfa	Fosfito	Producto de condensación y analisis
1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CON} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3 \end{array}$	Monocloruro	(CH ₃ O) 3P	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3\text{-O})_2\text{P-OC} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} = \text{C-CON} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{-C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ <p>P calc. 11,01% P enc. 10,4%</p>
2	" "	" "	(C ₂ H ₅ O) 3P	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P-OC} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} = \text{C-CON} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{-C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ <p>P calc. 10,02% P enc. 9,8%</p>
3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CON} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3 \end{array}$	Bicloruro	(CH ₃ O) 3P	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3\text{-O})_2\text{P-OC} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} = \text{C-CON} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{-C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ <p>P calc. 9,81% P enc. 9,5%</p>
4	" "	" "	(C ₂ H ₅ O) 3P	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P-OC} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} = \text{C-CON} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{-C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ <p>P calc. 9,01% P enc. 9,5%</p>
5	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CON} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3 \end{array}$	Monocloruro	(CH ₃ O) 3P	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3\text{-O})_2\text{P-OC} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} = \text{C-CON} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{-C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ <p>P calc. 11,59% P enc. 11,4%</p>
6	" "	" "	(C ₂ H ₅ O) 3P	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P-OC} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} = \text{C-CON} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{-C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ <p>P calc. 10,49% P enc. 10,2%</p>



205

7	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CON} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3 \end{array}$	Bicloruro	(CH ₃ O) ₃ P	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ (\text{CH}_3\text{-O})_2\text{P-O} = \text{C-CON} - \text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3 \end{array}$ <p>P calc. 10,27% P enc. 10,6%</p>
8	"	"	(C ₂ H ₅ O) ₃ P	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH} \quad \text{Cl} \\ \quad \quad \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P-O} = \text{C-CONH-C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3 \end{array}$ <p>P calc. 9,39% P enc. 9,9%</p>
9	CH ₃ COCH ₂ CON(C ₂ H ₄ OCH ₃) ₂	Monocloruro	(CH ₃ O) ₃ P	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{POC} = \text{CH-CON}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_2 \end{array}$ <p>P calc. 9,52% P enc. 7,27%</p>
10	"	"	(C ₂ H ₅ O) ₃ P	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POC} = \text{CH-CON}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_2 \end{array}$
11	"	Bicloruro	(CH ₃ O) ₃ P	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \\ \quad \quad \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{POC} = \text{C-CON}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_2 \end{array}$ <p>P calc. 8,61% P enc. 7,98%</p>
12	"	"	(C ₂ H ₅ O) ₃ P	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \\ \quad \quad \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POC} = \text{C-CON}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_2 \end{array}$ <p>P calc. 7,99% P enc. 8,4%</p>
13	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{O} \\ \leftrightarrow \end{array}$	Monocloruro	(CH ₃ O) ₃ P	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{POC} = \text{C-CONHC}_2\text{H}_4\text{O} \\ \leftrightarrow \end{array}$ <p>P calc. 9,41% P enc. 8,94%</p>







3 FEB 1957

20

14	CH3COCH2CONHC2H4O-	Bicloruro	(CH3O)3P	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \text{ Cl} \\ \quad \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{POC} = \text{C} - \text{CONHC}_2\text{H}_4\text{O} - \end{array}$ <p>P calc. 8,52% P enc. 7,9%</p>
15	" " "	"	(C2H5O)3P	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \text{ Cl} \\ \quad \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POC} = \text{C} - \text{CONHC}_2\text{H}_4\text{O} - \end{array}$ <p>P calc. 7,91% P enc. 8,4%</p>
16	CH3COCH2CON - C2H4OC2H4SCH3	"	(CH3O)3P	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \text{ Cl} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{POC} = \text{C} - \text{CON} - \text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3 \end{array}$ <p>P calc. 8,61% P enc. 7,8%</p>
17	CH3COCH2CONHC2H4SCH3	"	(C2H5O)3P	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \text{ Cl} \\ \quad \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POC} = \text{C} - \text{CONHC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3 \end{array}$ <p>P calc. 8,96% P enc. 9,11%</p>
18	" " "	Monocloruro	"	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \text{ H} \\ \quad \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POC} = \text{C} - \text{CONHC}_2\text{H}_4\text{SCH}_3 \end{array}$ <p>P calc. 9,95% P enc. 9,4%</p>
19	CH3COCH2CONHC3H6OCH3	Monocloruro	(isoC3H7O)3P	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \quad \\ (\text{isoC}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{POC} = \text{C} - \text{CONHC}_3\text{H}_6\text{OCH}_3 \end{array}$ <p>P calc. 9,18% P enc. 8,46%</p>
20	" " "	Bicloruro	"	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \text{ Cl} \\ \quad \\ (\text{isoC}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{POC} = \text{C} - \text{CONHC}_3\text{H}_6\text{OCH}_3 \end{array}$ <p>P calc. 8,33% P enc. 8,71%</p>



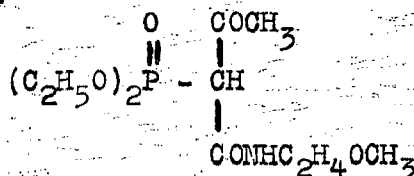
21	CH ₃ COCH ₂ CONHC ₃ H ₆ OCH ₃	Bicloruro	(CH ₂ =CH-CH ₂ O) 3P	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \\ \parallel \quad \quad \\ (\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}=\text{C}-\text{CONHC}_3\text{H}_6\text{OCH}_3 \\ \text{P calc. } 8,38\% \quad \text{P enc. } 8,29\% \end{array}$
22	"	Monocloruro	(C ₂ H ₅ O) ₂ P 	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \\ \text{POC} = \text{CH}-\text{CONHC}_3\text{H}_6\text{OCH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{P calc. } 8,34\% \quad \text{P enc. } 9,3\% \end{array}$
23	"	Bicloruro	(C ₂ H ₅ O) ₂ P 	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \\ \parallel \quad \quad \\ \text{POC} = \text{C}-\text{CONHC}_3\text{H}_6\text{OCH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{P calc. } 7,75\% \quad \text{P enc. } 7,86\% \end{array}$
24	"	"	(C ₂ H ₅ O) ₂ P 	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \\ \parallel \quad \quad \\ \text{P-OC} = \text{C}-\text{CONHC}_3\text{H}_6\text{OCH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{P calc. } 7,79\% \quad \text{P enc. } 8,78\% \end{array}$
25	"	"	(C ₂ H ₅ O) ₂ P 	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \\ \parallel \quad \quad \\ \text{P-OC} = \text{C}-\text{CONHC}_3\text{H}_6\text{OCH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{P calc. } 8,24\% \quad \text{P enc. } 8,43\% \end{array}$
26	"	"	(C ₂ H ₅ O) ₂ P (C ₂ H ₅) ₂ N	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \\ \parallel \quad \quad \\ \text{POC} = \text{C}-\text{CONHC}_3\text{H}_6\text{OCH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{P calc. } 8,35\% \quad \text{P enc. } 8,89\% \end{array}$

265154

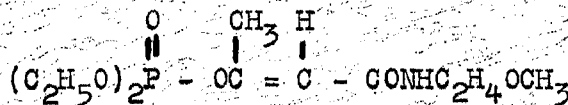


E J E M P L O 5.

5. a) Se disuelven en 70 volúmenes de alcohol absoluto 2,3 partes de recortes de sodio. Se añaden 15,9 partes de metoxietilamida del ácido acetoacético y se elimina el disolvente en vacío a 30-40° de temperatura del baño. El residuo se mezcla por agitación con 100 volúmenes de éter absoluto y se trata gota a gota con 17,25 partes de clorofosfato de dietilo. A continuación se mantiene la mezcla durante 6 horas más en ebullición en reflujo. Después del enfriamiento, se lava la solución etérea con 20 volúmenes de agua. El extracto acuoso se sacude con 25 volúmenes de cloruro de metileno. Se reúnen la solución etérea y la de cloruro de metileno y se las lava con 10 volúmenes de solución de bicarbonato sódico. Se seca la solución sobre sulfato sódico y seguidamente se la concentra en vacío a 40-50°. Como residuo se obtienen 17,2 partes de un compuesto de la fórmula

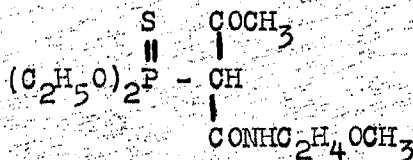


o respectivamente

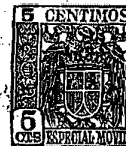


Análisis: Calculado P 10,49%
 Encontrado P 9,9%

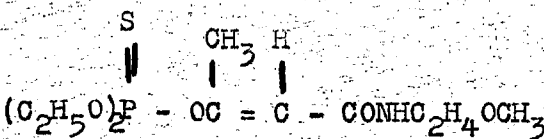
20. b) En forma análoga a la descrita antes en a), se hace reaccionar con 17,85 partes de clorotiofosfato de dietilo la sal sódica de 15,9 partes de metoxietilamida del ácido acetoacético y se obtienen 25 partes de un compuesto de la fórmula



265154



o bien



Análisis: Calculado P 9,95%

Encontrado P 10,1%.

EJEMPLO 6.

5. Se mezclan respectivamente 2 partes de un producto de condensación según los ejemplos 1 a 5 con 1 parte del producto de condensación a base de 1 mol de octilfenol terciario y 8 moles de óxido de etileno y 7 partes de isopropanol. Se obtiene una solución límpida, que puede emplearse como concentrado para rociantes y que se puede emulsionar vertiéndola en agua.

10. A. Para comprobar la acción por contacto sobre pulgones, se efectuó el siguiente ensayo, empleando caldos para rociar con un contenido de 0,08%, 0,04%, 0,02% y 0,01% de substancia activa.

15. Se rociaron por todas partes habas fuertemente atacadas con pulgones y al cabo de 48 horas se comprobó el efecto. Cuando se comprobó un efecto del 100%, se inficionaron las plantas con nuevos pulgones y se examinó el efecto al cabo de otras 48 horas. Los resultados obtenidos están resumidos en las tablas II y III que siguen.

20.

Concentra- ción de la substan- cia activa en el cal- do de ro- ciado	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4a	Ejemplo 4b Tabla I compues- to 1	Ejemplo 4b tabla I compues- to 2	Ejemplo 4b tabla I compues- to 3	Ejemplo 4b tabla I compues- to 4	Ejemplo 4b Tabla I compues- to 5.
0,08%	++	++	++	++	++	++	++	++	++
0,04%	++	++	++	++	++	++	++	++	++
0,02%	++	++	++	II	++	++	++	++	++
0,01%	++	++	++	II	++	++	++	++	++

235151

T A B L A III

Acción sobre los pulgones 48 horas después d

0,08%	++	++	++	II	++	++	++	++	++
0,04%	++	++	++	--	++	II	++	++	++
0,02%	++	II	++	--	++	--	++	++	++
0,01%	II	II	++	--	II	+	++	II	II

1961





En las tablas se emplea un signo para cada planta. La + significa que no quedan pulgones vivientes; el - significa acción insuficiente o falta de acción; I significa buena acción, sólo quedan vivos pulgones aislados.

5. B. Para comprobar las consecuencias en las hojas por difusión a través de estas, se efectuó el ensayo siguiente, empleando caldos de rociado con un contenido de 0,08%, 0,04%, 0,02% y 0,01% de materia activa.

10. En habas que estaban atacadas por pulgones solamente en la cara inferior, se rociaron únicamente las caras superiores de las hojas con el caldo de rociado antes indicado y se efectuó al cabo de 48 horas el examen del efecto sobre la cara inferior de las hojas. Los resultados obtenidos figuran en la tabla IV que sigue.

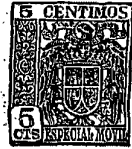




T A B L A IV

Concentración de la materia activa en el estado de rociado	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4a	Ejemplo 4b tabla I compues to 1	Ejemplo 4b tabla I compues to 2	Ejemplo 4b tabla I compues to 3	Ejemplo 4b tabla I compues to 4	Ejemplo 4b tabla I compues to 5	Ejemplo 4b tabla I compues to 6	Ejemplo 4b tabla I compues to 7
0,08%	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
0,04%	++++	++++	++++	++++	++++	III-	++++	++++	++++	++++	++++
0,02%	++++	++--	++++	----	++++	----	++++	++--	++++	++++	++++
0,01%	++++	----	II--		----	----	++++	----	++++	----	+++

Ejemplo 4b tabla I compues- to 7	Ejemplo 4b tabla I compues to 8	Ejemplo 4b tabla I compues to 9	Ejemplo 4b tabla I compues to 10	Ejemplo 4b tabla I compues to 11	Ejemplo 4b tabla I compues to 12	Ejemplo 4b tabla I compues to 16	Ejemplo 4b tabla I compues to 17	Ejemplo 4b tabla I compues- to 18
+++ +++ +++ +++	+++ +++ +++ +++	+++ +++ +++ ---	+++ +++ I--- ---	+++ +++ +++ +++	+++ +++ +++ +++	+++ +++ +++ +++	+++ +++ +++ +++	+++ +++ +++ ---



265154

Los compuestos de los ejemplos 1 a 5 muestran acción por contacto o por ingestión buena a muy buena contra la *Musca doméstica*; los compuestos de los ejemplos 1, 2, 3, 4a y los compuestos 1-12 15-21 y 23 de la tabla I del ejemplo 4b muestran además acción acaricida buena a muy buena contra el ácaro hilador rojo (*Tetranychus urticae*). Los compuestos de los ejemplos 1-4a y los compuestos 1, 3, 5, 7, 9-11, 13-18, 20, 23 y 24 de la tabla I del ejemplo 4b muestran también efecto por ingestión contra el *Carausius morosus*, la *Orgyia gonostigma* o la *Gastroidea viridula*.

Para preparar concentrados para rociantes pueden emplearse también otros humectantes y emulgentes que les que se han mencionado antes. Cabe considerar los productos no ionógenos, por ejemplo los productos de condensación de alcoholes alifáticos, aminas o ácidos carboxílicos, con un radical hidrocarburo de cadena larga de aproximadamente 10 a 30 átomos de carbono, con el óxido de etileno, como el producto de condensación del alcohol octadecílico y 25 a 30 moles de óxido de etileno, o el de ácido de grasa de soja y 30 moles de óxido de etileno, o el de oleilamina técnica y 15 moles de óxido de etileno, o el de dodecilmercaptano y 12 moles de óxido de etileno. Entre los emulgentes anionactivos a que puede recurrirse cabe mencionar: la sal sódica del éster sulfónico del alcohol dodecílico, la sal sódica del ácido dodecilbencensulfónico, la sal potásica o trietanolamínica del ácido oleico o del ácido abietínico, o de mezclas de estos ácidos, o bien la sal sódica de un ácido sulfónico de petróleo.

En lugar de isopropanol, para la preparación de concentrados para rociantes pueden emplearse también otros disolventes, por ejemplo alcohol etílico, metanol, butanol, acetona, metil-etilcetona, metil-ciclohexanol, benceno, tolueno, xileno, queroseno o fracciones de petróleo. Como es natural, pueden emplearse igualmente mezclas de diversos disolventes.

205.54



de 1 a 4 y Z representa oxígeno o azufre,

R₃ significa un átomo de hidrógeno o un átomo de cloro,
y

R₄ significa un radical alquilo de peso molecular bajo o un radical fenilo, eventualmente substituído.

5.

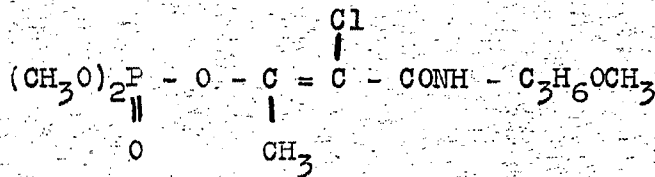
3. Mejoras en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, que contienen como sustancia activa el compuesto de la fórmula



4. Mejoras en conformidad con lo definido en la

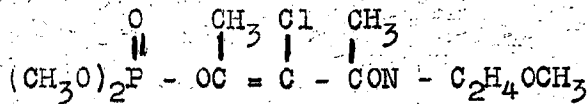
10.

reivindicación 1, que contiene como sustancia activa el compuesto de la fórmula



5. Mejoras en conformidad con lo definido en la

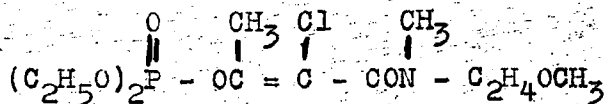
reivindicación 1, que contiene como sustancia activa el compuesto de la fórmula



15.

6. Mejoras en conformidad con lo definido en la

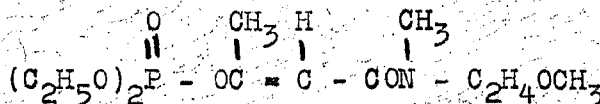
reivindicación 1, que contiene como sustancia activa el compuesto de la fórmula



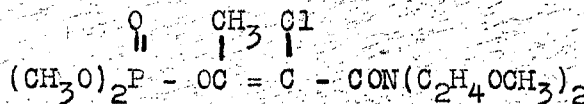


200.34 FEB.

7. Mejoras en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, que contiene como sustancia activa el compuesto de la fórmula



5. 8. Mejoras en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, que contiene como sustancia activa el compuesto de la fórmula



9. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 231.694 por procedimiento para la preparación de nuevos compuestos orgánicos de fósforo.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintisiete hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 23 de Febrero de 1961.

CIBA SOCIETE ANONYME

p. a.

JAIMÉ ISERN MIRALLES
P. P.

tr:sb
R/rm.