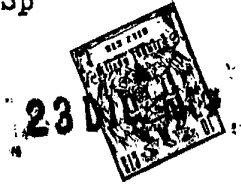


PATENTE DE INVENCION

Le A 11 931-Sp

SECCION TECNICA	
REGISTRACION P. C.	
C-07	A-01
F	N



374846

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para preparar derivados del ácido 0-[2-bromoetil]-0-[2,2-diclorovinil]-fosfórico.

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

La presente invención se refiere a un procedimiento no obvio para la producción de amidas o ésteres de ácido 0-[2-bromoetil]-0-[2,2-diclorovinil]-fosfórico insecticidas, y algunos de estos compuestos que son nuevos.

A partir de la especificación de la patente Alemana 968,486, se conoce que los dioxafosfolanos 2-substituidos pueden hacerse reaccionar con cloral para dar derivados de 0-[2-cloroetil]-0-[2,2-diclorovinil]-fosfórico. Además, en la especificación ale-

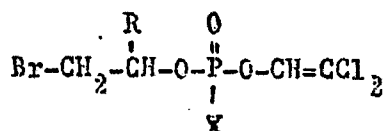
374846



mana publicada (D. A. S.) 1 232 961, se describe ya un procedimiento para la preparación de ésteres de algunos ácidos de fósforo, que conduce, entre otras cosas, pero en una forma completamente diferente a ésteres de ácido 0-[2-bromoetil]-0-[2,2-diclorovinil]-O-metilfosfórico.

5.

Se ha encontrado ahora que los compuestos de ácido 0-[2-bromoetil]-0-[2,2-diclorovinil]-fosfórico análogamente estructurados de la fórmula general

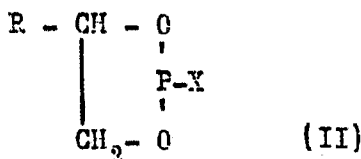


(I),

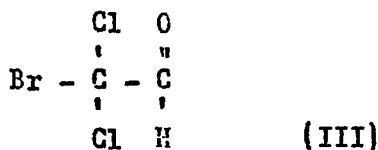
en donde R representa hidrógeno, alquilo, halogenoalquilo, alcoxialquilo o alquenoxialquilo, y X representa alcoxi, ariloxi, alquilariloxi, alquilmercapto, arilmercapto, dialquilamino, dialquenilamino, diarilamino, alquilarilamino o [1-alquil-2-alcoxicarbonil]-viniloxi, pueden prepararse en una pureza y rendimiento elevados, mediante un procedimiento en donde los 1,3,2-dioxafosfolanos de la fórmula general

10.

15.



se hacen reaccionar con bromodichloroacetaldehido de la fórmula



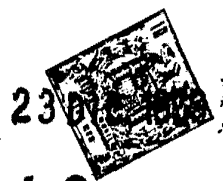
23 DIC 1952

- 3 - 374846

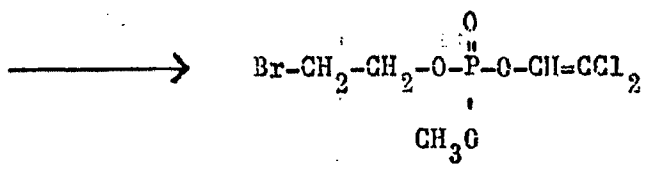
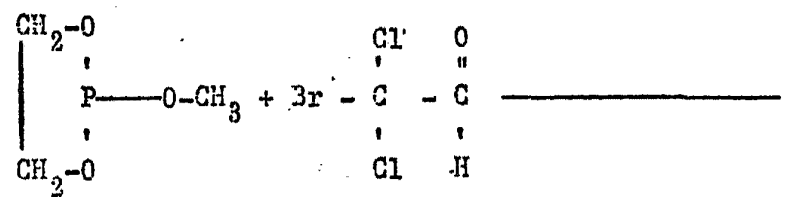
- En relación con esto es de lo más sorprendente e inesperado que únicamente el átomo de bromo provoca la separación del anillo dioxafosfolano y entra a la cadena lateral nuevamente formada. Ya que el cloral, según se estableció en la especificación de patente alemana mencionada antes, lleva a cabo la separación del anillo descrita con la misma facilidad en reacción exotérmica, se había -- esperado que el empleo de bromodichloroacetaldehido en lugar de cloral, daría un producto mixto, en donde los átomos de bromo y cloro se distribuyen estadísticamente entre los grupos halogenoalquilo y dihalogenovinilo. Este, sin embargo no es el caso. Los productos del procedimiento de conformidad con la invención son homogéneos y corresponden a la fórmula general I, como puede probarse por ejemplo mediante espectroscopía de resonancia nuclear. De esta manera, el procedimiento de conformidad con la invención, medido contra el arte anterior representa un avance.
- 5.
 - 10.
 - 15.

Si el 2-metoxi-1,3,2-dioxafosfolano y el bromodichloroacetaldehido se utilizan como materiales de partida, la reacción puede representarse mediante el siguiente esquema de reacción:

- 20.



374846



(IV)

Los 1,3,2-dioxafosfolanos que van a utilizarse como materiales de partida, se definen generalmente por la fórmula anterior (II).

5. En las fórmulas (I) y (II), se prefiere que R represente alquilo o halogenoalquilo con de 1 a 4 átomos de carbono; alcoxialquilo con de 2 a 6 átomos de carbono, o alquenoxialquilo con de 3 a 6 átomos de carbono; y X represente alcoxi o alquilmercapto con de 1 a 4 átomos de carbono,
10. [1-metil-2-etoxicarbonil]-viniloxi, fenoxi, alquifeniloxi inferior, fenilmercapto, dialquilamino con de 2 a 8 átomos de carbono, dialquenilamino con de 4 a 8 átomos de carbono, difenilamino o N-alquil-N-arilamino, especialmente N-alquilo inferior-N-fenilamino.

15. Como ejemplos de los 1,3,2-dioxafosfolanos de la fórmula (II), que pueden ser utilizados de conformidad con la invención, pueden enumerarse los siguientes:

29 078



- 5 - 374846

- 2-metoxi-1,3,2-dioxafosfolano
- 2-etoxi-1,3,2-dioxafosfolano
- 2-isopropoxi-1,3,2-dioxafosfolano
- 2-butoxi-1,3,2-dioxafosfolano
- 5. 2-dimetilamino-1,3,2-dioxafosfolano
- 2-dietilamino-1,3,2-dioxafosfolano
- 2-dialilamino-1,3,2-dioxafosfolano
- 2-difenilamino-1,3,2-dioxafosfolano
- 2-(N-metil-N-fenil)amino-1,3,2-dioxafosfolano
- 10. 2-fenoxi-1,3,2-dioxafosfolano
- 2-(4'-ter-butil)-fenoxi-1,3,2-dioxafosfolano
- 2-metilmercapto-1,3,2-dioxafosfolano
- 2-etilmercapto-1,3,2-dioxafosfolano
- 2-butilmercapto-1,3,2-dioxafosfolano
- 15. 2-fenilmercapto-1,3,2-dioxafosfolano
- 2-viniloxi-1,3,2-dioxafosfolano
- 2-(1'-metil-2'-etoxicarbonil)viniloxi-1,3,2-dioxafosfolano
- 2-metoxi-4-metil-1,3,2-dioxafosfolano
- 2-metoxi-4-clorometil-1,3,2-dioxafosfolano
- 20. 2-metoxi-4-bromometil-1,3,2-dioxafosfolano
- 2-metoxi-4-(metoxi)metil-1,3,2-dioxafosfolano
- 2-metoxi-4-(aliloxi)metil-1,3,2-dioxafosfolano
- 2-etilmercapto-4-clorometil-1,3,2-dioxafosfolano

Los compuestos de la fórmula (II) son conocidos,
25. y pueden producirse aún en una escala industrial.

23 DIC. 1969



- 6 - 374846

La reacción puede llevarse a cabo en presencia de un solvente (este término incluye un mero diluyente). -- Todos los solventes orgánicos inertes a los reactivos, son adecuados, preferiblemente los hidrocarburos aromáticos, --
5. tales como benceno y tolueno; los hidrocarburos alifáticos clorados tales como di-, tri- y tetra-clorometano; y éteres tales como éter dietílico. En principio, la reacción puede, sin embargo, llevarse a cabo sin un solvente.

La temperatura de reacción puede variarse dentro
10. de una escala regularmente amplia. En general, el trabajo se lleva a cabo a de 0 a 100°C., preferiblemente de 30 a 70°C. La reacción es exotérmica y la temperatura puede regularse mediante la adición del aldehído de la fórmula (III).

Paralevar a cabo el procedimiento de conformidad
15. con la invención, el 1,3,2-dioxafosfolano deseado de la fórmula (II) puede disolverse en uno de los solventes mencionados antes, y puede agregarse gota a gota la cantidad equimolar de bromodicloroacetaldehído de la fórmula (III).

Para la operación, las soluciones de reacción se
20. lavan a neutralidad, se secan y se concentran. Muchos de los productos así obtenidos pueden purificarse mediante destilación. En donde no es posible esto debido al riesgo de descomposición, los productos crudos pueden ser liberados, -- bajo presión grandemente reducida, de residuos de componentes
25. de punto de ebullición bajo.



- 7 - 374846

Las sustancias obtenibles de conformidad con el procedimiento de la invención, son en la mayor parte de los casos nuevas, y se utilizan como pesticidas.

5. La invención provee como nuevos compuestos, los compuestos de la fórmula (I), en donde R es hidrógeno, alquilo, halogenoalquilo, alcoxialquilo o alquenoxialquilo y X es alcoxi de por lo menos 3 átomos de carbono, ariloxi, alquilariloxi, alquilmercapto, arilmercapto, dialquilamino, dialquenilamino, diarilamino, alquilarilamino o \int 1-alquil-2-alcoxicarbonil \int -viniloxi.
10. La invención también provee una composición pesticida que contiene como ingrediente activo un compuesto de conformidad con la invención, o producido mediante un procedimiento de conformidad con la invención, en mezcla con un portador diluyente líquido que contiene un agente tensioactivo. El portador o diluyente puede ser cualquiera de aquellos conocidos en el arte. La composición generalmente contiene de 0.5 a 90% en peso del compuesto, y puede diluirse para aplicación real.
15. La invención también provee un método para combatir pestes agrícolas que comprende aplicar a las pestes o a un medio de las mismas, un compuesto de conformidad con la invención, o producir mediante un procedimiento de conformidad con la invención, sólo o en la forma de una composición que contiene como ingrediente activo el compuesto en mezcla
- 20.
- 25.



- 8 - 374846

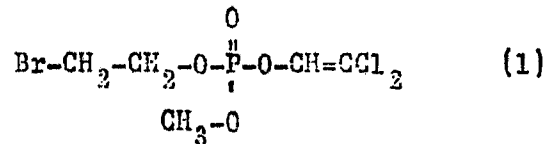
23010

con un portador o diluyente líquido o sólido.

5. La invención también provee cultivos protegidos de daño por pestes que se están desarrollando en áreas en donde inmediatamente antes de y/o durante el tiempo del desarrollo, se aplicó un compuesto de conformidad con la invención o producido mediante un procedimiento de conformidad con la invención, sólo o en mezcla con un portador o diluyente líquido o sólido.

10. El procedimiento de la invención, y la actividad pesticida de los compuestos, se ilustran mediante los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1



15. Se agregan lentamente 48 g. (0.25 moles) de bromodichloroacetaldehído, con agitación a 30.5 g. (0.25 moles) de 2-metoxi-1,3,2-dioxafosfolano en 300 ml. de benceno. La temperatura se eleva a 70°C. La agitación se continúa durante 2 a 3 horas, la temperatura se hace descender nuevamente a la temperatura ambiente. La mezcla de reacción se lava a neutralidad con agua, se seca sobre sulfato de sodio, se filtra y -

20. se concentra. Para purificación, el residuo oleoso puede -- destilarse. Se obtiene éster de ácido O-[2-bromo-etil]-O-[2,2-diclorovinil]-O-metilfosfórico, como un aceite incoloro

- 9 374846



de un punto de ebullición de 110°C/0.01 mm. de Hg. y el índice de refracción $n_D^{25} = 1.4876$.

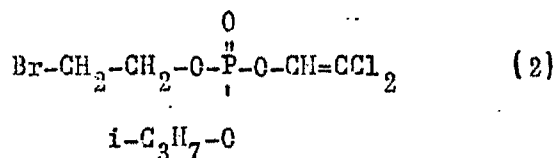
Rendimiento: 60.4 g. (77.0% del teórico)

Análisis: P

5. Calculado para $C_5H_8BrCl_2O_4P$ (313.9): 9.88%

Encontrado 9.77%

EJEMPLO 2



El compuesto se prepara análogamente al ejemplo 1, a partir de 2-isopropil-1,3,2-dioxafosfolano y bromodichloroacetaldehído. Se obtiene éster de ácido G-[2-bromoetil]-O-[3,2-diclorovinil]-O-isopropilfosfórico como un aceite incoloro de punto de ebullición de 115°C/0.01 mm. de Hg. y el índice de refracción $n_D^{23} = 1.4773$.

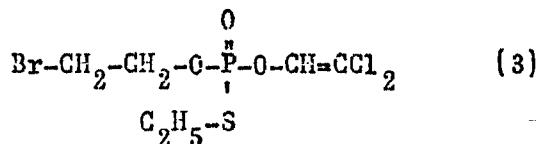
Rendimiento: 72.5% del teórico

15. Análisis: P

Calculado para $C_7H_{12}BrCl_2O_4P$ (342.0): 9.07%

Encontrado: 9.27%

EJEMPLO 3





23 DIC 1949

- 10 -
374846

El compuesto se prepara análogamente al ejemplo 1, a partir de 2-etilmercapto-1,3,2-dioxafosfolano y bromodichloroacetaldehido. Se obtiene éster de ácido 0-[2-bromoetil]-0-[2,2-diclorovinil]-S-etilfosfórico como un aceite amarillo de punto de ebullición de 140°C/0.3 mm. de Hg., y el índice de refracción $n_D^{23.5} = 1.5267$

5

Rendimiento: 50.6% del teórico

Análisis:

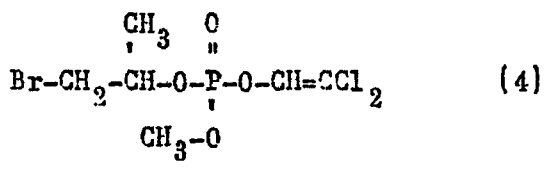
P S

Calculado para $C_6H_{10}BrCl_2O_3PS$ (344.0): 9.02%; 9.31%

10.

Encontrado: 9.23%; 9.80%

EJEMPLO 4



El compuesto se prepara análogamente al ejemplo 1, a partir de 2-metoxi-4-metil-1,3,2-dioxafosfolano y bromodichloroacetaldehido. Se obtiene el éster del ácido 0-[2-bromo-1-metiletil]-0-[2,2-diclorovinil]-0-metilfosfórico como un aceite incoloro de punto de ebullición de 110°C/0.1 mm. de Hg. y el índice de refracción $n_D^{23.5} = 1.4839$

15.

Rendimiento: 37.1% del teórico

Análisis:

P

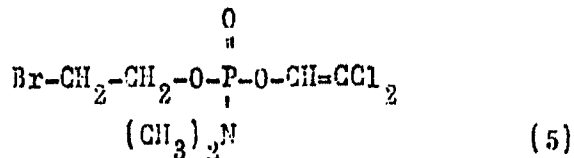
20.

Calculado para $C_6H_{10}BrCl_2O_4P$ (328.0): 9.45%

Encontrado: 9.56%

23 DIC 1969

374846

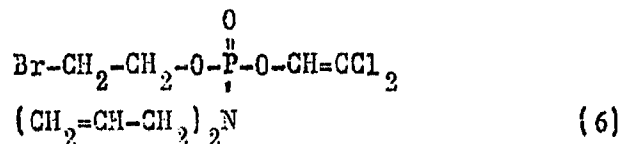


El compuesto se prepara análogamente al ejemplo 1 a partir de 2-dimetilamino-1,3,2-dioxafosfolano y bromodichloroacetaldehído. Se obtiene la N,N-dimetilamida del ácido 0-[2-bromoetil]-0-[2,2-diclorovinil]-fosfórico como aceite incoloro del punto de ebullición de 130°C/0.4 mm de Hg. y el índice de refracción $n_D^{23.5} = 1.4951$

5. Rendimiento: 56.4% del teórico.

Análisis:	N	P
Calculado para $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BrCl}_2\text{NO}_2\text{P}_3$ (327.0):	4.28%	9.48%
10. Encontrado:	4.57%	9.57%

EJEMPLO 6



El compuesto se prepara análogamente al ejemplo 1, a partir de 2-dialilamino-1,3,2-dioxafosfolano y bromodichloroacetaldehído. Se obtiene N,N-dialilamida del ácido 0-[2-bromoetil]-0-[2,2-diclorovinil]-fosfórico como aceite incoloro de punto de ebullición de 132°C/0.01 mm de Hg.

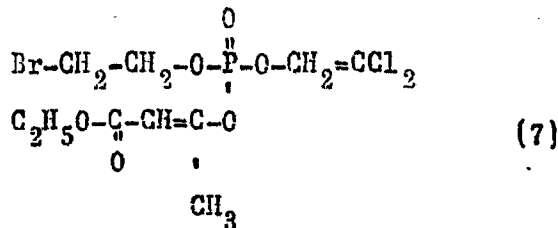
15.

y el índice de rearacción $n_D^{23.5} = 1.5021$.

Rendimiento: 56.0% del teórico

Análisis:	N	P
Calculado para $C_{10}H_{15}BrCl_2NO_3P$ (379.0):	3.69%;	8.17%;
5. Encontrado:	4.12%;	8.04%;

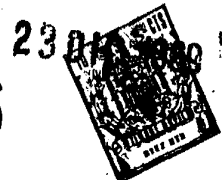
EJEMPLO 7



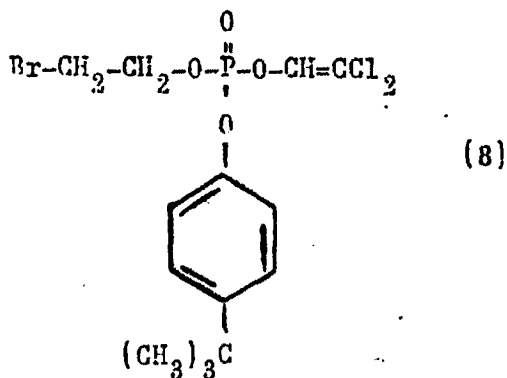
El compuesto se prepara análogamente al ejemplo 1, a partir de 2-(1'-metil-2'-etoxicarbonil)viniloxi-1,3,2-dioxafosfolano y bromodichloroacetaldehido. Se obtiene éster de ácido O-[2-bromoetil]-O-[2,2-diclorovinil]-O-(1-metil-2-carboetoxi)-vinilfosfórico, como un aceite amarillento de punto de ebullición 180°C/0.1 mm. de Hg., y el índice de refracción $n_D^{26} = 1.4922$.

Rendimiento: 44.2% del teórico

15. Análisis:	P
Calculado para $C_{10}H_{14}BrCl_2O_6P$ (412.0):	7.53%
Encontrado:	7.61%



EJEMPLO 8

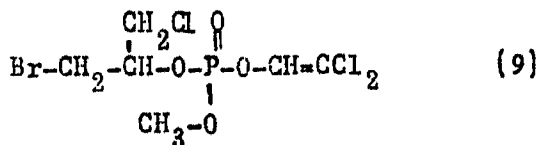


El compuesto se prepara análogamente al ejemplo 1 a partir de 2-(4'-ter-butil)-fenoxi-1,3,2-dioxafosfolano y bromodichloroacet aldehido, pero se efectúa agitación a de 50 a 60°C. Se obtiene el éster del ácido C-[2-bromo-etil]-O-[2,2-dichlorovinil]-O-(4-ter-butil)fenilfosfórico como un aceite amarillento de índice de refracción $n_D^{23} = 1.5210$.

Rendimiento: 44.7% del teórico

10. Análisis: P
 Calculado para $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{BrCl}_2\text{O}_4\text{P}$ (431.1): 7.18%
 Encontrado: 6.44%

EJEMPLO 9





EJEMPLO A

Prueba TL₁₀₀ para dípteros.

Animales de prueba: *Aedes aegypti*

Solvente: Acetona.

5. Se disuelven 2 partes en peso de compuesto activo en 100 partes en volumen de solvente. La solución así obtenida se diluye con solvente adicional a las concentraciones inferiores deseadas.

10. Se transfieren con pipeta 2.5 ml. de la solución de compuesto activo a una caja Petri. En el fondo de la caja Petri existe un papel filtro con un diámetro de aproximadamente 9.5 cm. La caja Petri permanece sin cubrir hasta que el solvente se ha evaporado completamente. La cantidad de compuesto activo por metro cuadrado de papel filtro varía -
15. con la concentración de la solución del compuesto activo utilizado. Se colocan después aproximadamente 25 animales de prueba en la caja Petri y se cubren con una tapa de vidrio.

20. Se observa continuamente el estado de los animales de prueba. Se determina el tiempo que es necesario para un efecto de derribamiento en 100%.

Lós animales de prueba, los compuestos activos, las concentraciones de los compuestos activos y los periodos en los cuales existe un efecto de derribamiento en 100%

374246



pueden verse a partir del cuadro A.

CUADRO A

TL₁₀₀ prueba para Dípteros

Compuestos activos	Concentraciones de compuesto activo - en % en solución	TL ₁₀₀
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{CH}=\text{CCl}_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{O} \end{array}$ <p>(4)</p>	0,2	60'
	0,02	60'
	0,002	60'
	0,002	180'
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{CH}=\text{CCl}_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{O} \end{array}$ <p>(9)</p>	0,2	60'
	0,02	120'
	0,002	180'
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{CH}=\text{CCl}_2 \\ \\ \text{i-C}_3\text{H}_7-\text{O} \end{array}$ <p>(2)</p>	0,2	60'
	0,02	120'
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{CH}=\text{CCl}_2 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{S} \end{array}$ <p>(3)</p>	0,2	60'
	0,02	60'
	0,002	180'
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{CH}=\text{CCl}_2 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N} \end{array}$ <p>(5)</p>	0,2	60'
	0,02	120'



EJEMPLO B

Prueba TL_{100} para dípteros.

Animales de prueba: Musca domestica

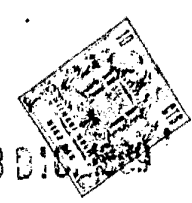
Solvente: Acetona.

5. Se disuelven 2 partes en peso de compuesto activo en 1000 partes en volumen de solvente. La solución así obtenida se diluye con solvente adicional a las concentraciones inferiores deseadas.

Se transfieren con pipeta 3.5 ml de la solución
10. de compuesto activo a una caja Petri. En el fondo de la caja Petri existe un papel filtro con un diámetro de aproximadamente 9.5 cm. La caja Petri permanece sin cubrir hasta que el solvente se ha evaporado completamente. La cantidad de compuesto activo por metro cuadrado de papel filtro varía
15. con la concentración de la solución de compuesto activo utilizado. Se colocan después aproximadamente 25 animales de prueba en la caja Petri, y esta se cubre con una tapa de vidrio.

Se observa continuamente el estado de los animales de prueba. Se determina el tiempo que es necesario para un efecto de derribamiento de 100%.
20. Los animales de prueba, los compuestos activos, las concentraciones de los compuestos activos y los periodos en los cuales existe un efecto de derribamiento en 100%, pue

23010-209



den verse a partir del cuadro B.

CUADRO B

Prueba de TL₁₀₀ para dípteros

Compuestos activos	Concentración de - compuesto activo - por ciento de solución	TL ₁₀₀
$\text{Br-CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{P}}}-\text{O}-\text{CH}=\text{CCl}_2$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}_3-\text{O} \quad (4)$	<p>0,2</p> <p>0,02</p> <p>0,002</p>	<p>15'</p> <p>40'</p> <p>130'</p>
$\text{Br-CH}_2-\overset{\text{CH}_2\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{P}}}-\text{O}-\text{CH}=\text{CCl}_2$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}_3-\text{O} \quad (9)$	<p>0,2</p> <p>0,02</p> <p>0,002</p>	<p>50'</p> <p>50'</p> <p>8^h</p>
$\text{Br-CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{P}}}-\text{O}-\text{CH}=\text{CCl}_2$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{i-C}_3\text{H}_7-\text{O}$	<p>0,2</p> <p>0,02</p> <p>0,002</p>	<p>30'</p> <p>55'</p> <p>8^h</p>
$\text{Br-CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{P}}}-\text{O}-\text{CH}=\text{CCl}_2$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{C}_2\text{H}_5-\text{S} \quad (3)$	<p>0,2</p> <p>0,02</p> <p>0,002</p>	<p>55'</p> <p>3^h</p> <p>8^h</p>
$\text{Br-CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{P}}}-\text{O}-\text{CH}=\text{CCl}_2$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad (\text{CH}_3)_2\text{N} \quad (5)$	<p>0,2</p> <p>0,02</p>	<p>75'</p> <p>210'</p>



EJEMPLO C

Prueba de DL_{100}

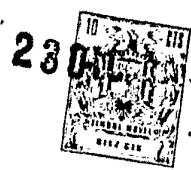
Animales de prueba: *Sitophilus granarius*

Solvente: Acetona

5. Se disuelven 2 partes en peso del compuesto activo en 1000 partes en volumen del solvente. La solución así obtenida se diluye con solvente adicional a las concentraciones deseadas.

Se transfieren con pipeta 2.5 ml. de la solución del compuesto activo a una caja Petri. En el fondo de la caja Petri hay un papel filtro con un diámetro de aproximadamente 9.5 cm. La caja Petri permanece sin cubrir hasta que el solvente se ha evaporado completamente. La cantidad de compuesto activo por metro cuadrado de papel filtro varía con la concentración de la solución de compuesto activo utilizado. Se colocan después aproximadamente 25 animales de prueba en la caja Petri, y ésta se cubre con una tapa de vidrio.
- 10.
- 15.
20. Se observa el estado de los animales de prueba después de 1 y 3 días después de la iniciación de los experimentos. Se determina el efecto de derribamiento como un porcentaje.

Los compuestos activos, las concentraciones de los



compuestos activos, los animales de prueba y los resultados pueden verse a partir del cuadro C.

CUADRO C

Prueba de DL₁₀₀

Compuestos activos	Concentraciones de compuesto activo en % de solución	Destrucción en %
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{CH}=\text{CCl}_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{O} \\ (4) \end{array}$	<p>0,2 0,02 0,002 0,0002</p>	<p>100 100 100 50</p>
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{ClO} \\ \\ \text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{CH}=\text{CCl}_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{O} \\ (9) \end{array}$	<p>0,2 0,02</p>	<p>100 100</p>
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{CH}=\text{CCl}_2 \\ \\ \text{i-C}_3\text{H}_7-\text{O} \\ (2) \end{array}$	<p>0,2</p>	<p>100</p>
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{CH}=\text{CCl}_2 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{S} \\ (3) \end{array}$	<p>0,2 0,03</p>	<p>100 30</p>
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{CH}=\text{CCl}_2 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N} \\ (5) \end{array}$	<p>0,2 0,02</p>	<p>100 90</p>
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2 \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{CH}=\text{CCl}_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{O} \\ (10) \end{array}$	<p>0,2 0,02</p>	<p>100 100</p>

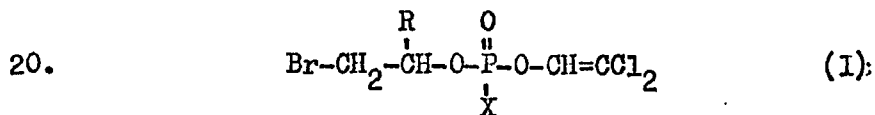


N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones

- 5. anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania nº P 18 16 903.4 de 24 de diciembre de 1968
- 10. acogándose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DERIVADOS DEL ACIDO O-[2-BROMOETIL]-O-[2,2-DICLOROVINIL]-FOSFORICO; caracterizándose por lo siguiente:
- 15.

1ª - Procedimiento para preparar derivados del ácido O-[2-bromoetil]-O-[2,2-diclorovinil]-fosfórico, de fórmula



en donde R representa hidrógeno alquilo o halogenoalquilo con de 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilquilo con de 2 a 6 átomos de carbono o alquenoxialquilo con de 3 a 6 átomos de carbono; y X representa alcoxi o

- 25. alquilmercapto con de 1 a 4 átomos de carbono, [1-metil-2-etoxicarbonil]-viniloxi, fenoxi, alquilfeniloxi inferior, fenilmercapto, dialquilamino con



de 2 a 8 átomos de carbono, dialquilamino con de 4 a 8 átomos de carbono, difenilamino, o N-alquil-N-arilamino, especialmente N-alquilo inferior-N-fenilamino, caracterizado porque se hace reaccionar un 1,3,2-dioxafosfolano de fórmula general

5.



con bromodichloro acetaldehido de fórmula



2ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un disolvente.

10.

3ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a de 0 a 100°C, y de preferencia entre 30 y 70°C.

15.

4ª - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de la fórmula (II), se disuelve en un solvente y se agrega gota a gota una cantidad equimolar de bromodichloroacetaldehido.

20.

5ª - Procedimiento para preparar derivados del ácido O- $\sqrt{2}$ -bromoetil-O- $\sqrt{2}$,2-diclorovinil-fosfórico, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

-23-374846



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

Madrid,

23 Dic 1909

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MODA

D. p. Firmado: F. Hernández Ruiz