

375498



PATENTE DE INVENCION

Case 130-3000/II

3700/KU/MK.

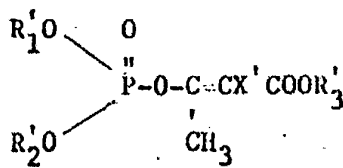
SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE <u>E 07</u>	<u>A 01</u>
SUBCLASE <u>F</u>	<u>IV</u>

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION
PESTICIDA A BASE DE ESTERES FOSFORICOS.

Solicitante: SANDOZ A.G., entidad suiza, residente en Basilea,
Suiza.



Ia

5. en la que R_1' y R_2' , que pueden ser iguales o diferentes, representan, cada una, un radical alquilo que contiene de 1 a 3 átomos de carbono, R_3' significa un radical butilo terciario o amilo terciario, y X' significa un átomo de hidrógeno, ó R_1' y R_2' , que son diferentes la una de la otra, significan, cada una, un radical alquilo que contiene de 1 a 3 átomos de carbono, R_3' significa un grupo alquilo primario o secundario que contiene de 1 a 5 átomos de carbono, y X' significa un átomo de cloro o de bromo, con un diluyente o soporte agriculturalmente aceptable.
- 10.

15. Los compuestos de fórmula Ia, y particularmente los compuestos de fórmula Ia en los cuales el grupo $-CH_3$ está en una posición cis con relación al grupo $-COOR_3'$ en el residuo del ácido crotónico, poseen actividad insecticida/acaricida/nematocida, y su uso está indicado contra insectos, acáridos y nemátodos. En los animales de sangre caliente, los compuestos de fórmula Ia tienen una toxicidad baja,
- 20.

25. La lucha contra los insectos, acáridos y nemátodos que utiliza la composición de la invención puede efectuarse mediante los métodos convencionales, por ejemplo tratando los objetos que han de ser protegidos con el agente activo en mezcla con un diluyente o soporte inerte. Como agente protector de plantas o como pesticida, el compuesto de la invención puede prepararse en la forma de un

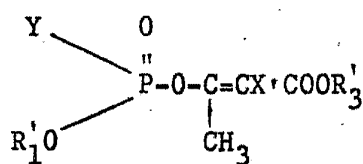


5. agente para pulverizar o espolvorear, por ejemplo como una solución o dispersión en agua o en un disolvente orgánico apropiado tal como alcohol, petróleo, destilados de alquitrán, etc., preferentemente junto con un emulsificante, por ejemplo un éter poliglicólico preparado partiendo de un alcohol de alto peso molecular, mercaptano o fenol alquílico con la adición de óxido de alquileo. A la mezcla puede añadirse como auxiliares para la solución disolventes orgánicos adecuados, por ejemplo cetonas, hidrocarburos aromáticos facultativamente halogenados, aceites minerales, etc.
- 10.

15. Los agentes de pulverización y espolvoreo pueden contener los materiales de soporte inertes usuales, por ejemplo talco, tierra de diatomeas, bentonita, piedra pómez, derivados de celulosa y lo parecido, y los agentes de humectación y adhesivos usuales para mejorar las propiedades de humectación y adhesión.

20. En las formulaciones el material activo de la invención puede estar mezclado con otros agentes activos conocidos. Los concentrados contienen generalmente entre 2 y 90 % en peso de agente activo, preferentemente entre 5 y 50 %. Las formulaciones adecuadas para usarse en la aplicación de un compuesto de fórmula Ia a un lugar contienen generalmente entre 0,02 y 90 % en peso de agente activo, preferentemente entre 0,1 y 20 %.
- 25.

Los compuestos de fórmula Ia pueden producirse mediante un procedimiento que consiste en hacer reaccionar un compuesto de fórmula V,



V

en la que R'_1 , X' , R'_3 y la condición son tales como se definen arriba, e Y significa un átomo de cloro o de bromo, con un compuesto de fórmula IV,

5.



IV

en la que R'_2 tiene el significado arriba definido, y Z significa un átomo de hidrógeno o de metal alcalino, con la condición de que cuando Z representa un átomo de hidrógeno, la reacción se efectúe en presencia de un aceptor de ácidos.

10.

La reacción puede efectuarse en un disolvente que sea inerte bajo las condiciones de la reacción, por ejemplo tolueno, xileno, clorobenceno, hexano, éter de petróleo o tetracloruro de carbono. Entre los aceptores de ácido apropiados se incluyen las bases orgánicas que contienen un átomo de nitrógeno terciario, por ejemplo trietilamina, y bases inorgánicas, por ejemplo hidróxido de sodio, preferentemente en forma finamente pulverizada. Cuando se usa un aceptor de ácidos anhidro, la reacción se efectúa preferentemente a una temperatura de aproximadamente -10°C . a temperatura ambiente ($+20^\circ \text{C}$.), y más preferentemente a aproximadamente -5°C . Cuando se usa un aceptor de ácidos acuoso, por ejemplo sosa cáustica acuosa, la reacción se efectúa preferentemente a una temperatura más baja, por ejemplo a aproximadamente -30°C . Los compuestos de fórmula V y IV se usan preferentemente en propor-

15.

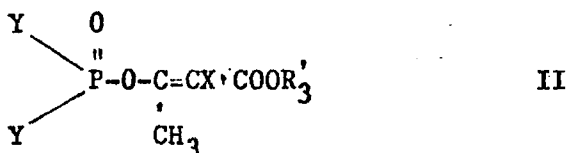
20.

25.



5. ciones aproximadamente equivalentes, y al usarse un aceptor de ácidos, éste también se usa en una proporción equivalente. La reacción puede efectuarse convenientemente añadiendo una cantidad equivalente del compuesto de fórmula IV a una solución del compuesto de fórmula V en un disolvente que sea inerte bajo las condiciones de la reacción, durante un período de tiempo de aproximadamente 15 a 60 minutos. Cuando se usa un aceptor de ácidos anhidro, la adición del aceptor de ácidos y del alcohol de fórmula IV a la solución del compuesto de fórmula V puede efectuarse simultáneamente; cuando se usa un aceptor de ácidos acuoso, éste puede añadirse convenientemente después de la adición del alcohol. Después de la adición del compuesto de fórmula IV, y facultativamente también del aceptor de ácidos, la mezcla de la reacción puede agitarse durante 30 a 60 minutos adicionales a aproximadamente 0° C, y luego durante 1 a 3 horas más a aproximadamente 15° a 20° C. Cuando Z representa un metal alcalino, el metal alcalino preferentemente es el sodio.

20. El compuesto de fórmula V puede prepararse haciendo reaccionar un compuesto de fórmula II,



25. en la que R'₃, X', Y y la condición son tales como se definen arriba con respecto al compuesto de fórmula V, con un solo equivalente de un compuesto de fórmula III





en la que R_1' y Z son tales como arriba definidas, con la condición de que cuando Z representa un átomo de hidrógeno, la reacción se efectúe en presencia de un aceptor de ácidos.

5. La producción de un compuesto de fórmula V puede efectuarse bajo condiciones substancialmente iguales a las que se usan para la producción de un compuesto de fórmula Ia a partir de un compuesto de fórmula V. Por cierto, cuando R_1' y R_2' tienen el mismo significado, la producción de un compuesto de fórmula Ia a partir de un compuesto de fórmula II puede efectuarse ventajosamente en una sola etapa en la que se produce el compuesto de fórmula V, pero no se aísla, es decir, la reacción de un compuesto de fórmula II con una cantidad suficiente de un compuesto de fórmula IV para reemplazar los dos grupos Y en el compuesto de fórmula II mediante grupos alcoxi, si es necesario en presencia de un aceptor de ácidos. La reacción puede efectuarse bajo condiciones de reacción substancialmente iguales a las que se describen anteriormente para la conversión de un compuesto de fórmula V en un compuesto de fórmula Ia. Cuando R_1' y R_2' no tienen el mismo significado, es ventajoso que el compuesto de fórmula III sea el menos reactivo de los compuestos de fórmula III y IV, de modo que uno de los grupos Y más reactivos del compuesto de fórmula II reaccione con el alcohol o alcoholato menos activo. También, cuando R_1' y R_2' son diferentes, no es necesario aislar el compuesto de fórmula V antes de someterlo a la reacción ulterior para la producción del compuesto de fórmula Ia.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
30. Los compuestos de fórmula general II, usados



5. como materiales iniciales para la producción de los compuestos de fórmula general V, pueden producirse mediante reacción de oxiclорuro de fósforo u oxibromuro de fósforo con un éster del ácido acetoacético de fórmula general VI,



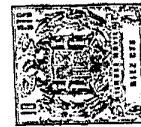
10. en la que R₃' y X' tienen los significados arriba indicados, en presencia de un aceptor de ácidos, o con una sal de metal alcalino de un compuesto de fórmula VI. Los compuestos de fórmula II así producidos tienen predominantemente una configuración en la que el grupo -CH₃ está en una posición cis con respecto al grupo -COOR₃' en el residuo del ácido crotónico.

15. Los compuestos de fórmula Ia pueden recuperarse mediante métodos usuales para la recuperación de compuestos similares, y en caso necesario, pueden purificarse mediante destilación en un vacío. Los compuestos puros de fórmula Ia son aceites incoloros.

20. Cuando se usa un material inicial de fórmula II o de fórmula V en donde el grupo -CH₃ está predominantemente en una posición cis con relación al grupo -COOR₃', el procedimiento de la presente invención proporciona un método para la producción de compuestos de fórmula Ia que tienen predominantemente una configuración cis similar.

25. La composición estereoisomérica de los compuestos de fórmula Ia puede determinarse de manera convencional del espectro de resonancia magnética nuclear.

Los Ejemplos siguientes tienen el objeto de ilustrar la invención sin limitarla de modo alguno.



Las formulaciones de la invención que contienen el agente activo pueden producirse, por ejemplo:

5. Ejemplo a) mezclando 25 partes en peso de un compuesto de fórmula Iz con 25 partes en peso de éter isooc-
tilfenildecaglicólico y 50 partes en peso de xileno, con lo cual se obtiene una solución clara que puede emulsionarse fácilmente en agua. Antes de usarlo, se diluye el concentrado con agua para obtener la concentración deseada;
10. Ejemplo b) mezclando 25 partes en peso de un compuesto de fórmula Ia con 30 partes en peso de éter isooc-
tilfeniloctaglicólico y 45 partes en peso de una fracción de petróleo que tiene un punto de ebullición de 210-280° C. (densidad 20 : 0,92). Antes de usarlo, se diluye el concentrado con agua hasta obtener la concentración deseada;
15. Ejemplo c) mezclando 50 partes en peso de un compuesto de fórmula Ia con 50 partes en peso de éter isooc-
tilfeniloctaglicólico. Se obtiene un concentrado claro que puede emulsionarse fácilmente en agua. Antes de usarlo, se diluye el concentrado con agua hasta obtener la concentración deseada.
- 20.

25. Los Ejemplos de aplicación siguientes ilustran el efecto insecticida, acaricida y nematocida de los agentes activos de las composiciones de la invención.

EJEMPLO (i): Efecto insecticida contra Bruchidius obtectus (gorgojo del fréjol)
efecto por contacto

30. Un número de cápsulas de Petri de 7 cm de diámetro se rocían mediante una bomba de mano con 0,1 a 0,2



5. cc de una emulsión que contiene 0,05 ó 0,0125 % de agente activo. Después de dejar secar la emulsión en las cápsulas durante aproximadamente 4 horas, se introducen en cada cápsula imagos de *Bruchidius*, y se cubre la cápsula con una rejilla de malla fina de latón. Los animales se mantienen a temperatura ambiente sin recibir alimento alguno.

10. Al cabo de 2 días se determina el índice de mortalidad. La mortalidad se indica en porcentajes. El 100 % indica que todos los gorgojos están muertos; el 0 % indica que ningún gorgojo ha muerto. Los resultados están indicados en la Tabla 1 siguiente:

T A B L A 1

<u>Agente activo</u>	<u>Concentración</u>	<u>Índice de mortalidad en % después de 2 días</u>
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}-\text{COOC}_4\text{H}_9 \text{ terc.} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	0,0125 %	100
	0,05 %	100
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \parallel \\ \text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}-\text{COOC}_4\text{H}_9 \text{ terc.} \\ \diagup \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array} $	0,0125 %	100
	0,05 %	100
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \parallel \\ \text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}-\text{COOC}_5\text{H}_{11} \text{ terc.} \\ \diagup \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array} $	0,0125 %	100
	0,05 %	100
$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \parallel \\ \text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CHCOOC}_5\text{H}_{11} \text{ terc.} \\ \diagup \quad \\ \text{iC}_3\text{H}_7\text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array} $	0,0125 %	100
	0,05 %	100



EJEMPLO (ii): Efecto insecticida contra Aphis fabae
(pulgonos negros de las habas)
efecto por contacto

5. Se rocían plantas de haba común (Vicia faba) hasta chorrear mediante una bomba de mano con una emulsión que contiene 0,05 ó 0,0125 % de agente activo. Luego las plantas de habas son fuertemente infectadas por los pulgones negros (Aphis fabae) en todos los estadios de su desarrollo.

10. Al cabo de 2 días, se determina el índice de mortalidad. La mortalidad se indica en porcentajes. El 100 % indica que todos los pulgones están muertos; el 0 % indica que ningún pulgon ha muerto. La evaluación se indica en la Tabla 2 siguiente:

T A B L A 2

<u>Agente activo:</u>	<u>Concentración de agente activo</u>	<u>Índice de mortalidad en % después de 2 días</u>
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}-\text{COOC}_4\text{H}_9 \text{ terc.} \end{array}$	0,0125 %	100
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}-\text{COOC}_5\text{H}_{11} \text{ terc.} \end{array}$	0,05 %	100
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \\ \text{CH}_3\text{O} \quad \text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}-\text{COOC}_4\text{H}_9 \text{ terc.} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	0,0125 %	100
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \\ \text{CH}_3\text{O} \quad \text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}-\text{COOC}_5\text{H}_9 \text{ terc.} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	0,05 %	100



EJEMPLO (iii): Efecto acaricida contra Tetranychus telarius (acaró arácnido del fréjol) efecto por contacto

5. Plantas de fréjol común (Phaseolus vulgaris) se rocían hasta chorrear con una emulsión que contiene 0,05 % de agente activo de fórmula Ia. Estas plantas de fréjol son fuertemente infectadas con ácaros arácnidos (Tetranychus telarius) en todas las fases de su evolución.

10. Al cabo de dos días se determina el índice de mortalidad. La mortalidad se indica en porcentajes. El 100 % indica que todos los ácaros arácnidos han muerto; el 0 % indica que ningún ácaro ha muerto. La evaluación se indica en la Tabla 3 siguiente:

T A B L A 3

<u>Agente activo</u>	<u>Índice de mortalidad en % después de 2 días.</u>
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}-\text{COOC}_4\text{H}_9 \text{ terc.} \end{array}$	100
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}-\text{COOC}_5\text{H}_{11} \text{ terc.} \end{array}$	100
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \parallel \\ \text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}-\text{COOC}_4\text{H}_9 \text{ terc.} \\ \diagup \quad \\ \text{iC}_3\text{H}_7\text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	100

15. EJEMPLO (iv): Efecto nematocida contra Panagrellus redivivus (nemátodo del engrudo)

1 cc de una suspensión acuosa de Panagrellus redivivus, que contiene aproximadamente 120 nemátodos, se introduce en una pequeña taza de un diámetro de 5,5 cc y



5.

una altura de 3,2 cm y que contiene 7 g. de terralita. A continuación se esparce sobre la terralita 1 cc de una emulsión que contiene el agente activo. Al cabo de 48 horas se examina el contenido de la taza de acuerdo con el método de extracción según Baermann, y se cuentan los nemátodos vivos bajo un lente de aumento binocular.

10.

El índice de mortalidad se indica en una escala de 0 a 9 (9 = efecto máximo, ningún nemátodo vivo, 0 = sin efecto alguno, más de 100 nemátodos vivos). La evaluación se indica en la Tabla 4 siguiente:

T A B L A 4

<u>Agente activo</u>	<u>Concentración de agente activo</u>	<u>Efecto nematocida</u>
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}-\text{COOC}_4\text{H}_9 \text{ terc.} \end{array}$	0,2 %	9
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}-\text{COOC}_5\text{H}_{11} \text{ terc.} \end{array}$	0,2 %	6
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \parallel \\ \text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}-\text{COOC}_4\text{H}_9 \text{ terc.} \\ \diagup \quad \\ \text{iC}_3\text{H}_7\text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	0,05 %	7
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \parallel \\ \text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}-\text{COOC}_4\text{H}_9 \text{ terc.} \\ \diagup \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	0,05 %	7

15.

Los Ejemplos siguientes ilustran la producción de los ingredientes activos de las composiciones de la invención. Las temperaturas están indicadas en grados Centígrado.

Los compuestos de los Ejemplos 1, 4 y 5 no son



agentes activos de las composiciones de la invención.

EJEMPLO 1: Fosfato de 0-(1-carbometoxi-1-propen-2-ilo)
y de 0,0-dimetilo

5. Se añade, a -5° en el transcurso de 15 minutos y mientras se enfría, una mezcla de 64 g. (2 moléculas-gramo) de metanol y 202,4 g. (2 moléculas-gramo) de trietilamina a 233 g. (1 molécula-gramo) de fosforodichloridato de 0-(1-carbometoxi-1-propen-2-ilo), principalmente en la forma cis, en 500 cc de tolueno. A continuación se
10. agita la mezcla de la reacción a -5° durante otros 10 minutos, a 20° durante 45 minutos y a 30° durante 15 minutos. Seguidamente se separa por filtración el clorhidrato resultante, se lava el filtrado con una pequeña cantidad de agua, se seca y luego se evapora el disolvente en un
15. vacío. Se obtienen 190 g. (85 % de la teoría) de fosfato de 0-(1-carbometoxi-1-propen-2-ilo) y de 0,0-dimetilo. El compuesto tiene un punto de ebullición de 59° a una presión de $3,10^{-5}$ mm de Hg. La relación de los isómeros cis:trans en el producto es de aproximadamente 9:1.

20. EJEMPLO 2: Fosfato de 0-(1-carbo-butoxi terc.-1-propen-2-ilo) y de 0,0-dimetilo

158 g. de éster butílico terc. del ácido acetoacético y 101,2 g. de trietilamina se añaden, a -10° , a 154 g. de oxocloruro de fósforo en 400 cc de tolueno, mientras se agita durante el transcurso de 10 minutos y con
25. fuerte enfriamiento, con lo cual resulta clorhidrato de trietilamina. Seguidamente se agita la mezcla de la reacción a -10° durante 10 minutos adicionales, luego a 0° durante 15 minutos y a 30° durante 15 minutos para producir
30. fosforodichloridato de 0-(1-carbo-butoxi terc.-1-propen-2-



5. ilo). A continuación se enfría la mezcla de la reacción a -5º y se le añade una mezcla de 64 g. de metanol y 202,4 g. de trietilamina en el transcurso de 15 minutos mientras se enfría. Luego se continúa el procedimiento tal como se describe en el Ejemplo 1. El fosfato de 0-(1-carbo-butoxi terc.-1-propen-2-ilo) y de 0,0-dimetilo resultante tiene un punto de ebullición de 68-71º a una presión de 10⁻³ mm de Hg.

10. Análisis: C₁₀H₁₉O₆P Peso molecular: 266,23
 Hallado : C 45,5 H 7,1 P 11,5 %
 Calculado: 45,1 7,1 11,8 %

EJEMPLO 3: Fosfato de 0-(1-carbo-amiloxi terc.-1-propen-2-ilo) y de 0,0-dimetilo

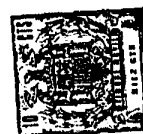
15. En forma análoga a la descrita en el Ejemplo 2 se obtiene fosfato de 0-(1-carbo-amiloxi terc.-1-propen-2-ilo) y de 0,0-dimetilo. El compuesto tiene un punto de ebullición de 75-78º a una presión de 10⁻³ mm de Hg.

20. Análisis: C₁₁H₂₁O₆P Peso molecular: 280,26
 Hallado : C 48,0 H 7,7 P 10,7 %
 Calculado: 47,2 7,5 11,1 %

EJEMPLO 4: Fosfato de 0-(1-carbometoxi-1-propen-2-ilo) y de 0-metil-0-etilo

25. Se disuelven 76,5 g. (0,5 moléculas-gramo) de oxiclورو de fósforo en 200 cc de clorobenceno. La solución se enfría a -10º y se le añade rápidamente y mientras se agita una mezcla de 58,1 g. (0,5 moléculas-gramo) de éster metílico del ácido acetoacético y 50,6 g. (0,5 moléculas-gramo) de trietilamina. Luego se agita la mezcla de la reacción a -10º durante 10 minutos adicionales y seguidamente se deja subir la temperatura a 30º durante el

30.



transcurso de 45 minutos.

5. A la mezcla de reacción arriba descrita que contiene el fosforodichloridato de O-(1-carbometoxi-1-propen-2-ilo) resultante, se le añaden 300 cc de clorobenceno, la mezcla se enfría a -5° y se le añade, durante el transcurso de media hora, una mezcla de 23,1 g: (0,5 moléculas-gramo) de etanol absoluto y 50,6 g. (0,5 moléculas-gramo) de trietilamina, manteniendo la temperatura a -5°. Seguidamente se deja la temperatura subir a +20° durante el transcurso de aproximadamente 1 hora y luego se agita la mezcla durante una hora adicional a temperatura ambiente para producir fosforomonocloridato de O-(1-carbometoxi-1-propen-2-ilo) y de O-etilo. La mezcla de la reacción se enfría nuevamente a -5° y se le añade rápidamente una mezcla de 17,6 g. (0,55 moléculas -gramo) de metanol absoluto y 56 g. (0,55 moléculas-gramo) de trietilamina. Se deja la temperatura subir lentamente a 20° y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 17 horas adicionales. Seguidamente se separa por filtración el clorhidrato de trietilamina precipitado, el filtrado se lava con agua, se seca y se destila. Se obtienen 107 g. (90 % del rendimiento teórico) de fosfato de O-(1-carbometoxi-1-propen-2-ilo) y de O-metil-O-etilo bruto. El compuesto puro tiene un punto de ebullición de 73-75° a una presión de 10⁻⁶ mm de Hg. La relación de los isómeros cis : trans (en el radical del ácido crotónico) es de aproximadamente 9 : 1.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Análisis:	$C_8H_{15}O_6P$	Peso molecular:	238,2
Hallado :	C 40,4	H 6,5	P 12,3 %
Calculado:	40,4	6,4	13,0 %

30. EJEMPLO 5: Fosfato de O-(1-carbetoxi-1-propen-2-ilo) y



de 0-metil-0-n-propilo

5. El fosforodichloridato de 0-(1-carbetoxi-1-propen-2-ilo) se produce en forma análoga a la descrita en el Ejemplo 1, a partir de 76,7 g. de oxiclورو de fósforo en 500 cc de clorobenceno y una mezcla de 65,1 g. de éster etílico del ácido acetoacético y 50,6 g. de trietilamina.

10. 300 cc de clorobenceno se añaden a la mezcla de la reacción, la mezcla se enfría a -10° y se le añaden rápidamente 30,1 g. de n-propanol y seguidamente se añaden, a una temperatura de -10° a -5° durante el transcurso de media hora y mientras se enfría, 20 g. de hidróxido de sodio finamente pulverizado. A continuación se deja subir la temperatura de la mezcla a 20° durante el transcurso de media hora y se agita durante 2 horas adicionales para producir fosforomonocloridato de 0-(1-carbetoxi-1-propen-2-ilo) y de 0-n-propilo. Seguidamente se enfría la mezcla de la reacción a -20° , se le añaden primero 16,1 g. (0,5 moléculas-gramo) de metanol absoluto y luego se le añaden 20 g. de hidróxido de sodio finamente pulverizado en el transcurso de 15 minutos y manteniendo la temperatura a -20° . A continuación se agita la mezcla a -10° durante una hora adicional, la temperatura se deja subir luego lentamente a temperatura ambiente y la mezcla se agita durante otras 6 horas. La mezcla de la reacción se elabora ulteriormente en forma análoga a la descrita en el Ejemplo 4.

25. El fosfato de 0-(1-carbetoxi-1-propen-2-ilo) y de 0-metil-0-n-propilo resultante tiene un punto de ebullición de $79-81^{\circ}$ a una presión de 10^{-5} mm de Hg. La re-

30.



lación de los isómeros cis : trans (en el radical del ácido crotónico) es de aproximadamente 9 : 1.

Análisis: $C_{10}H_{19}O_6P$ Peso molecular: 266,2

Hallado : C 45,9 H 7,8 P 11,7 %

Calculado: 45,1 7,2 11,6

5.

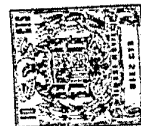
Los compuestos de formula Ia siguientes se obtienen en forma análoga a la descrita en los Ejemplos 1 a

5. Los compuestos en los que R_1' no tiene el mismo significado como R_2' se obtienen en forma análoga a la descrita

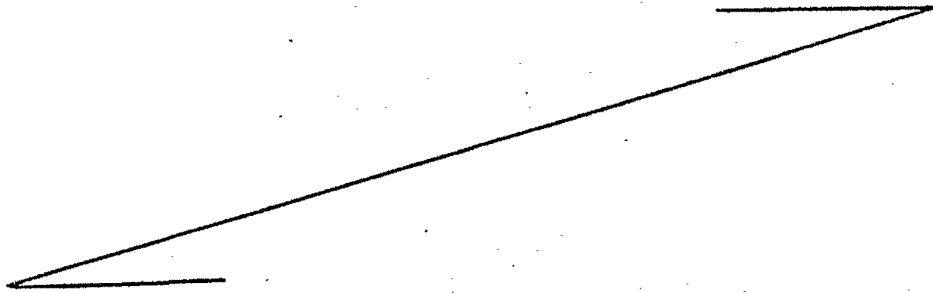
10.

en cualquiera de los Ejemplos 4 ó 5.

Ejemplo	6	7	8	9	
R_1'	C_2H_5	CH_3	CH_3	C_2H_5	
R_2'	C_2H_5	C_2H_5	iC_3H_7	iC_3H_7	
R_3'	C_4H_9 terc.	C_4H_9 terc.	C_4H_9 terc.	C_4H_9 terc.	
X'	H	H	H	H	
P.E./mm de Hg	$72-73^\circ/10^{-3}$	$74-75^\circ/10^{-5}$	$75-76^\circ/10^{-5}$	$77-79^\circ/10^{-5}$	
Fórmula empírica	$C_{12}H_{23}O_6P$	$C_{11}H_{21}O_6P$	$C_{12}H_{23}O_6P$	$C_{13}H_{25}O_6P$	
Peso molecular	294,28	280,3	294,3	308,3	
Análisis %	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="font-size: 3em; margin-right: 5px;">{</div> <div style="margin-right: 5px;">C</div> <div style="margin-right: 10px;">48,3 49,0</div> </div> <div style="margin-right: 10px;">H</div> <div style="margin-right: 10px;">7,4 7,8</div> <div style="margin-right: 10px;">P</div> <div style="margin-right: 10px;">11,0 10,5</div>	47,5 47,2	49,5 49,0	49,6 50,6	
Hallado		7,8	7,8	8,2	8,7
Calculado		7,8	7,5	7,9	8,2
		10,4 11,1	10,5 10,5	9,2 10,0	



Ejemplo	10	11	12	13
R ₁ '	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃
R ₂ '	C ₂ H ₅	iC ₃ H ₇	iC ₃ H ₇	C ₂ H ₅
R ₃ '	C ₅ H ₁₁ terc.	C ₅ H ₁₁ terc.	C ₅ H ₁₁ terc.	C ₂ H ₅
X'	H	H	H	Cl
P.E./mm de Hg.	82-83°/10 ⁻⁴	85-8°/10 ⁻⁴	89-93°/10 ⁻⁴	83-5°/10 ⁻⁵
Fórmula empírica	C ₁₂ H ₂₃ O ₆ P	C ₁₃ H ₂₅ O ₆ P	C ₁₄ H ₂₇ O ₆ P	C ₉ H ₁₆ ClO ₆ P
Peso molecular	294,3	308,31	322,34	256,65
Análisis %				
Hallado				
Calculado				
	C			
	H			
	P			



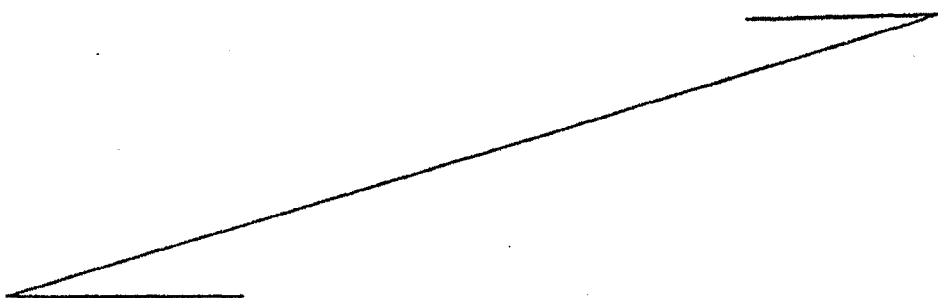


Ejemplo	14	15	16	17
R ₁ '	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃
R ₂ '	C ₃ H ₇	iC ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ₃ '	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	nC ₄ H ₉
X'	Cl	Cl	Cl	Cl
P.E./mm de Hg.	94-6°/10 ⁻⁵	88-92°/10 ⁻⁵	80-4°/10 ⁻⁴	98-102°/10 ⁻⁴
Fórmula empírica	C ₁₁ H ₂₀ ClO ₆ P	C ₁₁ H ₂₀ ClO ₆ P	C ₁₀ H ₁₈ ClO ₆ P	C ₁₁ H ₂₀ ClO ₆ P
Peso molecular	314,70	314,70	300,68	314,70
Análisis %	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 5px;">{</div> <div style="margin-right: 5px;">C</div> <div style="margin-left: 5px;">43,2</div> </div> <div style="margin-right: 5px;">{</div> <div style="margin-right: 5px;">H</div> <div style="margin-left: 5px;">6,5</div>			

{

P

10,5



375498



NOTA

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

5.

indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a tres Solicitudes de Patente, presentadas en Suiza, con los números y fechas siguientes: 11.970/68, de 9 de agosto de 1968,

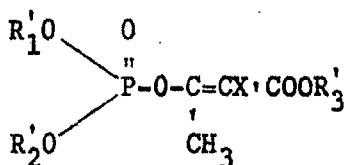
10.

14.702/68, de 1 de octubre de 1968, y 11.777/69, de 4 de agosto de 1969; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años

15.

en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION PESTICIDA A BASE DE ESTERES FOSFORICOS; caracterizándose por lo siguiente:

20.



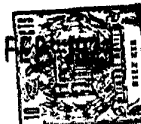
Ia

1.- Procedimiento para la preparación de una composición pesticida a base de ésteres fosfóricos, caracterizado porque los ésteres del ácido fosfórico de fórmula Ia,

en la que R₁' y R₂', que pueden ser iguales o diferentes, representan, cada una, un radical alquilo que contiene de 1 a 3 átomos de carbono, R₃' significa un radical butilo terciario o amilo terciario, y X' significa un átomo de hidrógeno, ó R₁' y R₂', que son diferentes la una de la otra,

25.

375498



5. significan, cada una, un radical alquilo que contiene de 1 a 3 átomos de carbono, R_3' significa un grupo alquilo primario o secundario que contiene de 1 a 5 átomos de carbono, y X' significa un átomo de cloro o de bromo, se mezclan con disolventes líquidos que contienen un material tensioactivo o con materiales de carga sólidos e inertes, en cada caso, contienen un material tensioactivo, empleándose 0,02 - 90 % en peso de material activo y preferentemente entre 0,1 y 20 % en peso.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como disolventes se emplean aromatos, aromatos clorados, parafinas, alcoholes, aminas o derivados amínicos como materiales de carga sólidos, las molturaciones de minerales naturales o molturaciones de minerales sintéticos y como materiales tensioactivos emulsificadores no ionógenos o aniónicos o lignina deslignificadas sulfíticas o celulosa metilica.
15. 3.- Procedimiento para la preparación de una composición pesticida a base de ésteres fosfóricos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- 20.

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

Madrid, 13 FEB. 1973

SANDOZ A.G.

J. GOMEZ ACEBO Y MUBET
P. R. Elmadot L. Gesta Ferández