



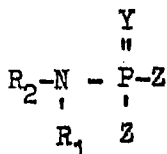
en donde R_1 significa hidrógeno o alquilo inferior conteniendo de 1 a 3 átomos de carbono, R_2 y R_3 significan alquilo inferior conteniendo de 1 a 5 átomos de carbono, X significa hidrógeno o cloro, Y significa oxígeno o azufre, y Z significa cloro o bromo.

5.

Los compuestos de fórmula I son útiles como intermediarios para la producción de ésteres del ácido fosfórico de acción biocida. Los procedimientos para la producción de dichos compuestos también forman parte de la presente invención.

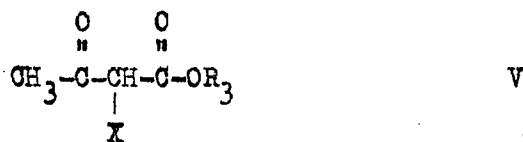
10.

De acuerdo con el procedimiento de la invención, un compuesto de fórmula I puede obtenerse como sigue: se hace reaccionar un compuesto de fórmula IV,



15.

en donde R_1 , R_2 , Y y Z tienen los significados arriba indicados, con un compuesto de fórmula V,



en donde R_3 y X tienen los significados arriba indicados, en presencia de un aceptor de ácidos.

20.

La producción puede efectuarse como sigue:

De acuerdo con el procedimiento, se añade, generalmente a -10 a $+50^\circ C$, un compuesto de fórmula V a un compuesto de fórmula IV, en un disolvente inerte, por ejemplo tolueno o clorobenceno, o facultativamente sin disolvente, y,



añadiendo a la mezcla, por gotas, un aceptor de ácidos, por ejemplo trietilamina. Después de efectuar la elaboración posterior de acuerdo con métodos usuales, se obtienen los compuestos descritos.

5. Los compuestos de fórmula I pueden caracterizarse en forma usual mediante sus constantes físicas.

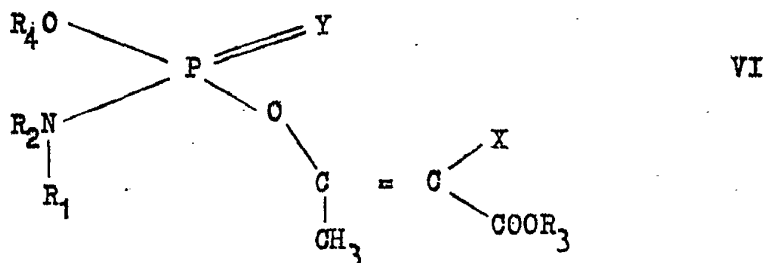
10. La mayoría de los compuestos de fórmula I obtenidos de acuerdo con los procedimientos de la invención, tienen una configuración cis en el radical del ácido crotonico, y solo una pequeña cantidad del compuesto I posee la configuración trans. La composición de las formas estereoisoméricas de los compuestos de fórmula I puede determinarse de manera conocida empleando un espectro de resonancia magnética nuclear.

15. Los compuestos de fórmula I, obtenidos de acuerdo con los procedimientos de la invención, pueden usarse como intermediarios para la producción de valiosos biocidas, por ejemplo insecticidas. Los procedimientos de la invención abren la posibilidad de producir nuevos compuestos utilizables como intermediarios para un procedimiento económico y práctico.

20. Los nuevos compuestos de fórmula I reaccionan, por ejemplo, con alcoholes, tioalcoholes, fenoles, tiofenoles o aminas en presencia de un aceptor de ácidos cambiando el átomo de cloro en el átomo fosforoso por radicales de alcoxi, alquiltio, fenoxi, tiofenilo o amino.

25. Así, por ejemplo, los compuestos de fórmula I pueden usarse para la producción de los compuestos de fórmula VI,

407642



en donde R_1 , R_2 , R_3 , X e Y tienen los significados arriba indicados, y R_4 significa un radical alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

5. Los compuestos VI, en este caso, se preparan mediante reacción con una cantidad equivalente de un alcohol de fórmula VII,



en donde R_4 tiene el significado arriba indicado, en presencia de un aceptor de ácidos, tal como se describe anteriormente.

10. Los compuestos VI poseen propiedades insecticidas, acaricidas y nematocidas, y pueden usarse como tales en forma convencional. Así, por ejemplo, las formulaciones que contienen entre el 2 y el 90 % en peso de agente activo, preferentemente entre el 5 y el 50 %, pueden emplearse en la lucha contra insectos y/o ácaros y nemátodos.

15. En los ejemplos siguientes, no limitativos, todas las temperaturas están indicadas en grados centígrados.

20. EJEMPLO 1: Producción de N,N-dietil-fosforoamido-cloridato de O-(1-metoxicarbonil-1-propen-2-ilo

51 g (0,5 moléculas-gramo) de trietilamina se añaden en el transcurso de media hora, a +5°, a una mezcla de 95 g (0,5 moléculas-gramo) de dicloruro de N,N-dietil-fosforoamido y 58 g (0,5 moléculas-gramo) de éster metílico del áci-

25.

407642



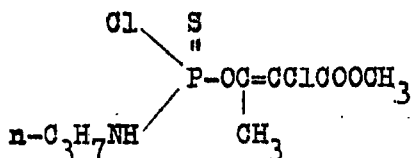
agita seguidamente a 20° durante 10 horas y luego a 40° durante 90 horas. A continuación se separa el precipitado resultante mediante filtración, el filtrado se lava con agua y se seca sobre sulfato de magnesio. Después de destilar en

5. alto vacío, se obtiene el N,N-dietil-fosforoamido-cloridotionato de O-(1-metoxicarbonil-1-propen-2-ilo) puro, con un punto de ebullición de 78-81° (5,10⁻³ mm de Hg). Tiene un índice refractivo de n_D²⁰ = 1,511.

Análisis: C₉H₁₇ClNO₃PS Peso molecular: 285,7

10.	<u>Hallado :</u>	C 37,4 %	H 5,9 %	Cl 12,1 %
	Calculado	37,8 %	6,0 %	12,4 %
		N 4,6 %	P 11,2 %	S 10,7 %
		4,8 %	10,9 %	11,2 %

15. EJEMPLO 3: Producción de N-n-propil-fosforoamido-cloridotionato de O-(1-metoxicarbonil-1-cloro-1-propen-2-ilo)



Una mezcla de 48 g (0,25 moléculas-gramo) de dicloruro de N-n-propil-fosforoamido-tioato y 37,8 g (0,25 moléculas-gramo) de éster metílico del ácido α-cloro-acetoacético en 150 cc de tolueno se añade en el transcurso de una hora y a 5° a 25,5 g de trietilamina. Seguidamente se agita la solución de la reacción, primero a 0° durante una hora y luego a 20° durante 15 horas. A continuación se separa el clorhidrato de trietiletilamina precipitado mediante filtración, el filtrado se lava con agua, se seca con sulfato de sodio, el disolvente se separa mediante evaporación y el

20.

25.

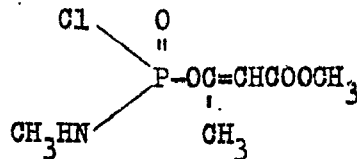


residuo se destila. El N-n-propil-fosforoamido-clorido-tio-
nato de O-(1-metoxicarbonil-1-cloro-1-propen-2-ilo) resultan-
te tiene un punto de ebullición de 108-110° a una presión de
5,10⁻⁵ mm de Hg. Tiene un índice refractivo de $n_D^{20} = 1,522$.

5.

Análisis:	C ₈ H ₁₄ Cl ₂ NO ₃ PS	Peso molecular:	306,2
<u>Hallado:</u>	C 31,0 %	H 4,7 %	Cl 23,4 % N 4,5 %
<u>Calculado:</u>	31,4 %	4,6 %	23,2 % 4,6 %
	P 10,4 %	S 10,8 %	
	10,1 %	10,5 %	

10. EJEMPLO 4: Producción de N-metil-fosforoamido-cloridato de O-(1-metoxicarbonil-1-propen-2-ilo)



Este compuesto puede producirse en forma análoga a la descrita en los Ejemplos precedentes.

15. El N-metil-fosforoamido-cloridato de O-(1-metoxi-carbonil-1-propen-2-ilo) puro resultante tiene un punto de ebullición de 95-97° a una presión de 5,10⁻⁴ mm de Hg y un índice refractivo de $n_D^{20} = 1,482$.

20.

Análisis:	C ₆ H ₁₁ ClNO ₄ P	Peso molecular:	227,6
<u>Hallado:</u>	C 31,9 %	H 5,2 %	Cl 16,0 % N 6,0 %
<u>Calculado:</u>	31,7 %	4,9 %	15,6 % 6,2 %
	P 13,1 %		
	13,6 %		

25. EJEMPLO 5: Producción de N-n-propil-fosforoamido-clorido-tionato de O-(1-metoxicarbonil-1-propen-2-ilo)



Hallado: C 37,7 % H 5,9 % Cl 12,7 %

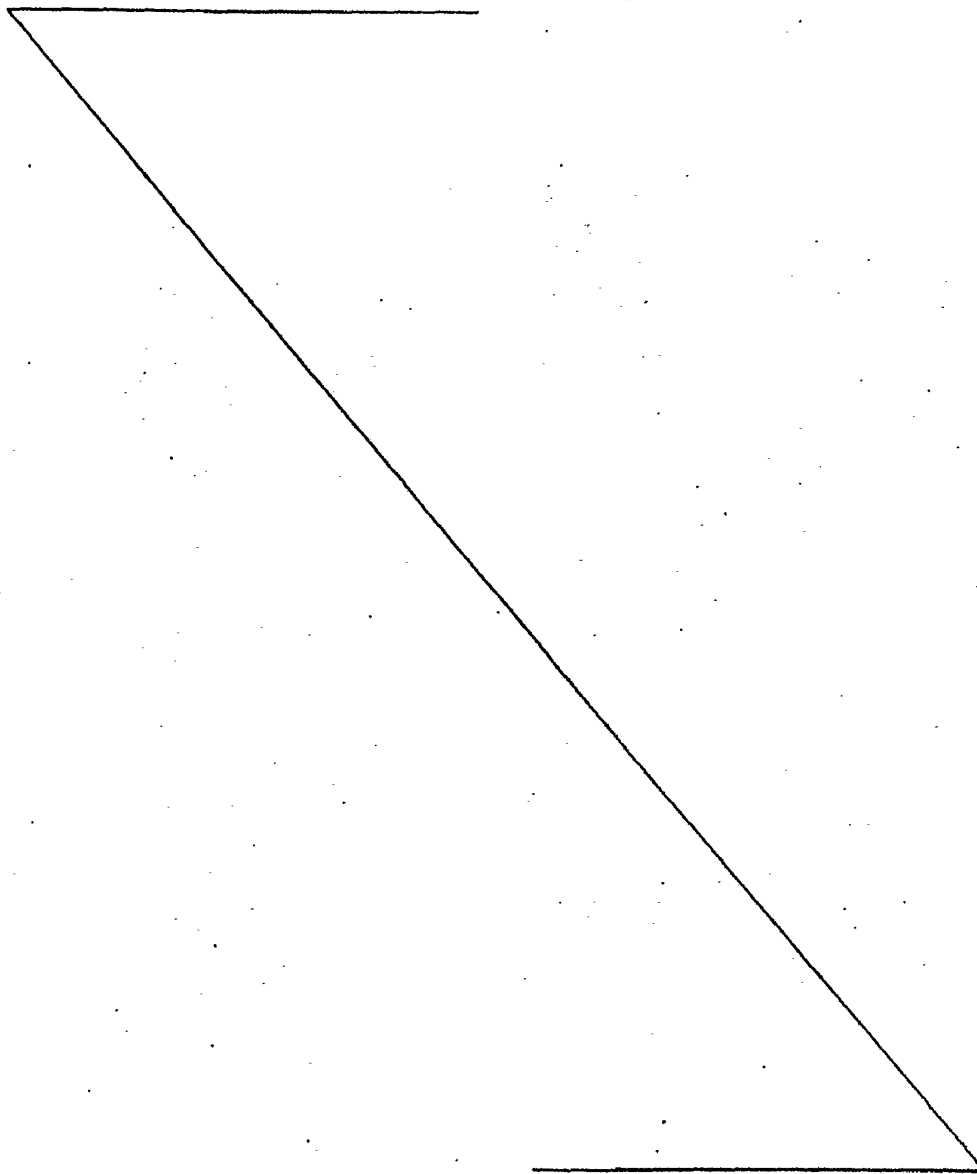
Calculado: 37,8 % 6,0 % 12,4 %

N 5,1 % P 10,8 % S 11,2 %

4,9 % 10,85 % 11,2 %

5.

Los compuestos de fórmula general I, indicados en la Tabla, pueden obtenerse en forma análoga a la descrita en los Ejemplos 1 a 5. En los Ejemplos 7 a 16 el símbolo Z significa un átomo de cloro.



407642

- 10 -

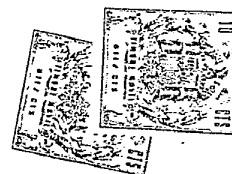
407642

Ejemplo	R ₁	R ₂	R ₃	X	Y	Fórmula empírica	Peso molecular	Punto de ebullición mm de Hg a C	n _D ²⁰	Análisis % Hallado				
										C	H	Cl	N	P
7	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	0	C ₇ H ₁₃ ClNO ₄ P	241,6	106 ^o /5, 10 ⁻⁴	-	34,8 34,8	5,4 5,4	14,8 14,7	6,0 5,8	12,1 12,8
8	H	1C ₃ H ₇	CH ₃	H	0	C ₈ H ₁₅ ClNO ₄ P	255,6	102 ^o /4, 10 ⁻⁴	1,476	37,3 37,6	5,8 5,9	14,3 13,9	5,7 5,5	11,5 12,1
9	H	nC ₃ H ₇	C ₂ H ₅	H	0	C ₉ H ₁₇ ClNO ₄ P	269,7	116 ^o /0,07	1,475	39,9 40,1	6,5 6,4	13,6 13,1	5,3 5,2	10,8 11,5
10	H	nC ₃ H ₇	1C ₃ H ₇	H	0	C ₁₀ H ₁₉ ClNO ₄ P	283,7	Sirup	1,473	41,7 42,3	7,0 6,8	13,2 12,5	4,8 4,9	9,9 10,0
11	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	0	C ₇ H ₁₃ ClNO ₄ P	241,6	95 ^o /0,1	1,474	35,1 34,8	5,1 5,4	13,9 14,7	6,2 5,8	12,2 12,8
12	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	0	C ₁₀ H ₁₉ ClNO ₄ P	283,7	114 ^o /0,04	1,470	43,0 42,5	7,1 6,8	12,7 12,5	4,5 4,9	10,3 10,9
13	H	C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	Cl	0	C ₉ H ₁₆ Cl ₂ NO ₄ P	304,1	108-12 ^o /5, 10 ⁻³	1,486	36,0 35,5	5,6 5,3	23,2 23,3	4,8 4,6	9,8 10,2
14	H	C ₂ H ₅	1C ₃ H ₇	Cl	0	C ₉ H ₁₆ Cl ₂ NO ₄ P	304,1	115 ^o /1, 10 ⁻³	1,489	35,1 35,5	5,0 5,3	23,9 23,3	5,0 4,6	10,2 10,2
15	H	nC ₃ H ₇	nC ₃ H ₇	Cl	0	C ₁₀ H ₁₈ Cl ₂ NO ₄ P	318,1	120-2 ^o /0,01	1,485	37,2 37,8	5,4 5,7	22,1 22,3	4,7 4,4	9,4 9,7
16	H	nC ₃ H ₇	C ₂ H ₅	Cl	S	C ₉ H ₁₆ Cl ₂ NO ₃ FS	320,2	96-7 ^o /5, 10 ⁻³	1,525	33,8 33,8	5,1 5,0	22,5 22,1	4,0 4,4	9,9 9,7



Ejemplo	R ₁	R ₂	R ₃	X	Y	Fórmula empírica	Peso molecular	Punto de mm de °C
7	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	O	C ₇ H ₁₃ ClNO ₄ P	241,6	106 ^o /5,
8	H	iC ₃ H ₇	CH ₃	H	O	C ₈ H ₁₅ ClNO ₄ P	255,6	102 ^o /4,
9	H	nC ₃ H ₇	C ₂ H ₅	H	O	C ₉ H ₁₇ ClNO ₄ P	269,7	116 ^o /0,
10	H	nC ₃ H ₇	iC ₃ H ₇	H	O	C ₁₀ H ₁₉ ClNO ₄ P	283,7	Sirup
11	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	O	C ₇ H ₁₃ ClNO ₄ P	241,6	95 ^o /0,1
12	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	O	C ₁₀ H ₁₉ ClNO ₄ P	283,7	114 ^o /0,
13	H	C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	Cl	O	C ₉ H ₁₆ Cl ₂ NO ₄ P	304,1	108-12 ^o ,
14	H	C ₂ H ₅	iC ₃ H ₇	Cl	O	C ₉ H ₁₆ Cl ₂ NO ₄ P	304,1	115 ^o /1,
15	H	nC ₃ H ₇	nC ₃ H ₇	Cl	O	C ₁₀ H ₁₈ Cl ₂ NO ₄ P	318,1	120-2 ^o /0,
16	H	nC ₃ H ₇	C ₂ H ₅	Cl	S	C ₉ H ₁₆ Cl ₂ NO ₃ PS	320,2	96-7 ^o /5,

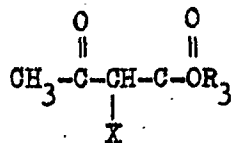
407642



Punto de ebullición mm de Hg °C	n _D ²⁰	Análisis %				
		Hallado				
		Calculado				
		C	H	Cl	N	P
106°/5, 10 ⁻⁴	-	34,8 34,8	5,4 5,4	14,8 14,7	6,0 5,8	12,1 12,8
102°/4, 10 ⁻⁴	1,476	37,3 37,6	5,8 5,9	14,3 13,9	5,7 5,5	11,5 12,1
116°/0,07	1,475	39,9 40,1	6,5 6,4	13,6 13,1	5,3 5,2	10,8 11,5
Sirup	1,473	41,7 42,3	7,0 6,8	13,2 12,5	4,8 4,9	9,9 10,0
95°/0,1	1,474	35,1 34,8	5,1 5,4	13,9 14,7	6,2 5,8	12,2 12,8
114°/0,04	1,470	43,0 42,5	7,1 6,8	12,7 12,5	4,5 4,9	10,3 10,9
108-12°/5, 10 ⁻³	1,486	36,0 35,5	5,6 5,3	23,2 23,3	4,8 4,6	9,8 10,2
115°/1, 10 ⁻³	1,489	35,1 35,5	5,0 5,3	23,9 23,3	5,0 4,6	10,2 10,2
120-2°/0,01	1,485	37,2 37,8	5,4 5,7	22,1 22,3	4,7 4,4	9,4 9,7
96-7°/5, 10 ⁻³	1,525	33,8 33,8	5,1 5,0	22,5 22,1	4,0 4,4	9,9 9,7



en donde R₁, R₂, Y y Z tienen los significados arriba indicados, con un compuesto de fórmula V,



V

5. en donde R₃ y X tienen los significados arriba indicados, en presencia de un aceptor de ácidos, preferentemente se selecciona entre trietilamina, trimetilamina; dimetilnilina, dietilanilina, carbonato de sodio y un segundo equivalente de la amina de fórmula III.

10. 2.- Procedimiento para la obtención de ácidos halógeno-amido fosfóricos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 7 de ABR. 1975
 SANDOZ A.G.

L. GOMEZ ACEBO Y MOJET
 p. Firmador L. Costa Fernández

