

PATENTE DE INVENCION
1975

Le A 14 204-Sp.

411175

F.C. 22-9-75

| | |
|-----------|-----------|
| Inventor: | COFF/ADIN |
|-----------|-----------|

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AMIDAS DE
ESTERES DE ACIDOS O-VINILFOSFORICOS.

=====

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

=====

El presente invento se refiere a un procedimiento para preparar nuevas amidas de ésteres de ácidos O-vinilfosfóricos que muestran una actividad insecticida y acaricida.

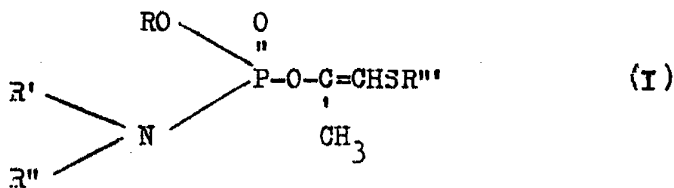
Ya es conocido que ésteres de ácidos O-vinilfosfóricos, tales como los ésteres de los ácidos O,O-di-isopropil



411175-2-

O-(1-metil-6 i-fenil-2-isopropilmercaptovinil)-fosfórico y O,O-di-isopropil-O-(1-metil-2-metilmercaptovinil)-fosfórico, tienen propiedades insecticidas y acaricidas (compárese: Patente belga No. 702.716).

5. Ahora se ha encontrado que las nuevas amidas de ésteres de ácido O-vinilfosfóricos de la fórmula



en la cual representan:

10. R alquilo con 1 a 12, halogenoalquilo con 1 a 4, alcoxi-alquilo con 1 a 6 ó alquenilo con 2 a 6 átomos de carbono; además, fenilo, fenilalquilo, cicloalquilo, cicloalquenilo o cicloalcanalquilo; R''' alquilo con 1 a 6 átomos de carbono; R' y R'' que pueden ser iguales o distintos, representan hidrógeno, alquilo inferior, alquenilo inferior, alcoxi-alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, fenilo, fenilalquilo, cicloalquilo o cicloalcanalquilo y, además, R' y R'' conjuntamente con el átomo de nitrógeno forman un anillo heterocíclico que eventualmente puede estar interrumpido por átomos ulteriores de nitrógeno, de oxígeno o de azufre; se distinguen por una fuerte eficacia insecticida y acaricida.
- 15.
- 20.

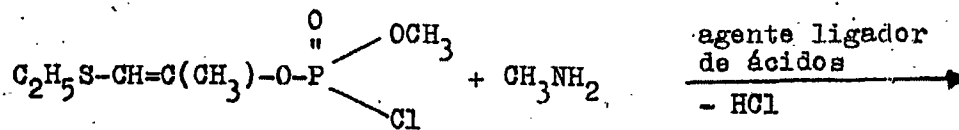
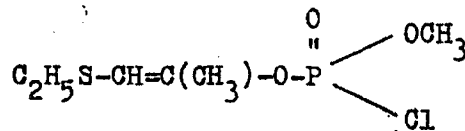
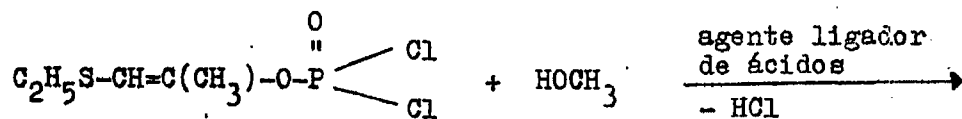
La fórmula general (I) incluye los correspondientes cis- y trans-isómeros de las constituciones (II) y (III), así como mezclas de estos componentes:

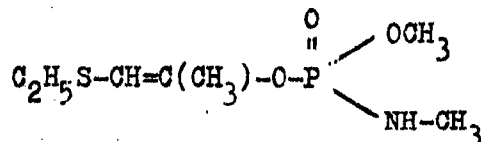


- toxicidad más baja para animales de sangre caliente que los compuestos anteriormente conocidos de una constitución análoga y de una orientación de efecto análoga. Por consiguiente, las sustancias según el invento representan un verdadero enriquecimiento de la técnica. Además, los productos contribuyen a reducir la gran necesidad de sustancias activas cada vez nuevas en el sector de los medios para la lucha contra las plagas. Esta necesidad se debe a que a los productos que se encuentran en el mercado, justamente también en atención
5. a cuestiones de la protección del medio ambiente, se imponen exigencias cada vez más elevadas, tales como aquella de una baja toxicidad para animales de sangre caliente, de una baja fitotoxicidad, de una rápida descomposición en y sobre las plantas en un tiempo más corto de carencia, de una eficacia
10. contra parásitos resistentes, etc.
- 15.

Si, como materiales de partida, se emplean el dicloruro del éster del ácido O-(1-metil-2-etilmercaptovinil)-fosfórico, metanol y metilamina, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:

20.





Las sustancias de partida a emplear están definidas terminantemente en forma general por las fórmulas (IV) a (VI).

5. En la fórmula (V), sin embargo R representa preferiblemente alquilo lineal o ramificado con 1 a 10 átomos de carbono, cloroetilo, alilo, alcoxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono por cadena, fenilo, fenilalquilo con 1 a 3 átomos de carbono en el radical alquilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclohexilmetilo, ciclohexiletilo o ciclohex(1)en-4-il-metilo.
10. R' y R'' significan, en la fórmula (VI) preferiblemente hidrógeno, alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono, alilo, metoxietilo, metoxipropilo, etoxipropilo, etoxietilo, propoxietilo, fenilo, bencilo, ciclohexilo, ciclohexilmetilo, o forman conjuntamente con el átomo de nitrógeno un anillo de 5 ó 6 miembros que eventualmente puede estar interrumpido por un átomo de oxígeno, mientras que R''' representa preferiblemente alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono.
15. Los alcoholes (V) y las aminas (VI) necesarios como sustancias de partida son conocidos de la literatura y pueden ser producidos fácilmente también a una escala industrial.
20. Como ejemplos de los alcoholes y de las aminas que han de hacerse reaccionar según el procedimiento, en detalle, sean mencionados: metanol, etanol, n- ó iso-propanol, n-, sec-, iso- o ter-butanol, pentanol, 2-metil-butanol, hexanol, 2-etil-butanol, 2,2-dimetilbutanol, octanol, 2-etil-hexanol,
- 25.



- 2,2-dimetilhexanol, decanol, 2,2-dimetiloctanol, alcohol alílico, clorometílico, cloroetílico, metoxietílico, etoxietílico, propoxietílico o butoxietílico, fenol, alcohol fanetílico, metilfenilcarbinil, 1-fenil-propanol(3), ciclopentanol, ciclohexanol, alcohol β -ciclohexiletílico, ciclohexilmetanol o ciclohex(1)en-4-il-metanol, así como amoniaco, metil-, dimetil-, etil-, dietil-, 2-cloro-etil-, n-propil-, iso-propil-, di-n-propil-, n-butil-, di-n-butil-, iso-butil-, sec-butil-, ter-butil-, di-iso-butil-, di-sec-butil-, di-ter-butil-, alil-, dialil-, metoxietil-, metoxipropil-, etoxipropil-, etoxietil-, propoxipropil-, fenil-, bencil-, ciclopentil-, ciclohexil- y ciclohexilmetil-amina, pirrolidina, piperidina y morfina.

- Los dicloruros de ésteres de ácidos O-vinilfosfóricos (IV) requeridos como productos de partida, pueden ser producidos según procedimientos en principio conocidos, por ejemplo, a partir de alquilmercaptoacetonas y de oxiclورو de fósforo. Como ejemplos de sustancias de partida apropiadas, en detalle, sean mencionados: los dicloruros de los ésteres de los ácidos:

20. O-(1-metil-2-metilmercaptovinil)-fosfórico,
 O-(1-metil-2-etilmercaptovinil)-fosfórico,
 O-(1-metil-2-n-propilmercaptovinil)-fosfórico,
 O-(1-metil-2-isopropilmercaptovinil)-fosfórico,
 O-(1-metil-2-n-butilmercaptovinil)-fosfórico,
 25. O-(1-metil-2-isobutilmercaptovinil)-fosfórico,
 O-(1-metil-2-sec-butilmercaptovinil)-fosfórico, y
 O-(1-metil-2-ter-butilmercaptovinil)-fosfórico.

- El procedimiento para la producción de las nuevas amidas de ésteres de ácidos O-vinilfosfóricos (I) es realizado preferiblemente con el empleo concomitante de disolventes



- o diluyentes apropiados. Como tales entran en consideración prácticamente todos los disolventes orgánicos inertes. A estos pertenecen sobre todo hidrocarburos alifáticos y aromáticos eventualmente clorados, tales como benceno, tolueno,
5. xileno, bencina, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono y clorobenceno; éteres, tales como por ejemplo los éteres dietílico y dibutílico, dioxano; además, cetonas, por ejemplo acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona y metilisobutilcetona; además, nitrilos, tales como
10. acetonitrilo y propionitrilo.
- Como agentes aceptores de ácidos, pueden encontrar aplicación todos los usuales agentes ligadores de ácidos. Comprobaron ser particularmente eficaces carbonatos y alcoholatos alcalinos, tales como carbonatos, metilatos y etilatos
15. de sodio y de potasio; además, aminas alifáticas, aromáticas y heterocíclicas, por ejemplo, trietilamina, dimetilamina, dimetilanilina, dimetilbencilamina y piridina. Finalmente, también un exceso de la respectiva amina aplicada (VI) puede servir de agente ligador de ácidos.
20. La temperatura de reacción puede variar dentro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja entre 0° y 100°C, preferiblemente en la primera etapa de reacción entre 0° y 40°C y en la segunda etapa de reacción entre 0° y 50°C.
- La reacción es llevada a cabo generalmente a la
25. presión normal.
- Para la realización del procedimiento, en la mayoría de los casos, se aplican los componentes de reacción en la proporción equimolar. Un exceso de uno u otro de los componentes no aporta ninguna ventaja sustancial. Por lo general,
30. en la solución del dicloruro del éster de ácido fosfórico (IV)



se instila a las temperaturas indicadas una solución del alcohol (V) en presencia de un agente ligador de ácidos, se deja reaccionar la mezcla todavía durante una hasta varias horas y se recoge por succión el precipitado salino formado.

5. Se diluye el filtrado con disolvente ulterior y se lo instila en una solución de la amina (VI) y de agente ligador de ácidos nuevo. Por cierto, a la inversa, puede instilarse la solución de amina en el filtrado. Una vez terminada la reacción, se recoge por succión el precipitado y se elabora el filtrado en forma usual por lavado con agua, secamiento y destilación.
- 10.

Las sustancias según el invento, en la mayoría de los casos, se presentan en forma de aceites coloridos, de los cuales algunos no pueden ser destilados sin descomposición, pero por la llamada "destilación inicial", es decir, por calentamiento prolongado bajo presión reducida a temperaturas moderadamente elevadas, pueden ser liberados de los últimos componentes volátiles y así pueden ser purificados. Para su caracterización sirve sobre todo el índice de refracción.

- 15.
20. Como ya se ha mencionado varias veces, las nuevas amidas de ésteres de ácidos O-vinilfosfóricos se distinguen por una sobresaliente eficacia insecticida y acaricida contra parásitos de plantas, antihigiénicos y de provisiones. Tienen un buen efecto contra insectos tanto chupadores como también mordedores y contra ácaros (Acarina). Al mismo tiempo muestran una baja fitotoxicidad y en parte también propiedades destructoras de insectos habitantes en el suelo y de roedores.
- 25.

30. Por estas razones, los compuestos según la invención son aplicados con buen resultado como agentes para la lucha contra las plagas, particularmente en la tarea de la protección de plantas.

411175-9-



Entre los insectos chupadores se encuentran esencialmente los pulgones y piojuelos (aphidae), tales como el pulgón verde del duraznero (*Myzus persicae*), el pulgón negro de las habas (*Doralis Fabae*), el pulgón de la avena (*Rhopalosiphum padi*), el pulgón de guisantes (*Macrosiphum silanifolii*); además el pulgón de agalla de groselleros (*Cryptomyzus Korschelti*), el pulgón harinoso de manzanos (*Sappaphis mali*), el pulgón harinoso de ciruelos (*Hyalopterus arundinis*) y el pulgón negro de cerezos (*Myzus cerasi*); además, las cochinillas y los pulgones pegajosos (*Coccina*), por ejemplo, el pulgón de hiedra (*Aspidiotus hederae*) y las especies *Lecanium hesperidum* y *Pseudococcus maritimus*, los tisanópteros, tales como *Hercinothrips femoralis* y las chinches, por ejemplo, la chinche de remolacha (*Piesma quadrata*), la chinche de algodón (*Dysdercus intermedius*), la chinche de cama (*Cimex lectularius*), la chinche fiera (*Rhodnius prolixus*), la chinche de Chagas (*Triatoma infestans*); además las cigarras, tales como *Euscelis bilobatus* y *Nephotettix bipunctatus*.

En cuanto a los insectos mordedores, se han de mencionar principalmente, las orugas de mariposas (Lepidoptera), tales como el arañuelo de las coles (*Plutella maculipennis*), la esfinge esponja (*Lymantria dispar*), la esfinge ano de oro (*Euproctis chrysorrhoea*) y la esfinge caracol (*Melacosoma neustria*); además la noctuela de las coles (*Mamestra brassicae*) y la noctuela de la siembra (*Agrotis segetum*), la gran piéride de las coles (*Pieris brassicae*), la pequeña geométrica (*Cheimatobia brumata*), el gusano de algodón egipcio (*Prodenia litura*), la tor-



cedora de hojas de encina (*Tortrix viridana*) y el gusano de antiope (*Laphygma frugiperda*); además, la polilla de hilados (*Hiponomeuta padella*), la polilla de harina (*Epiestia hühniella*) y la gran polilla de cera (*Galleria mellonella*).

5. Además, pertenecen a los insectos mordedores los coleópteros, por ejemplo, el gorgojo (*Sitophilus granarius* = *Calandra granaria*), la dorifora (*Leptinotarsa decalineata*) el coleóptero de romaza (*Gastrophysa viridula*), la crisomela de hojas de rábanos picantes
10. (*Phaedon cochlearias*), el coleóptero brillante de espina (*Meligethes seneus*), el coleóptero de frambuesos (*Byturus tomentosus*), el coleóptero de habichuelas (*Bruchitis* = *Acanthoscelides obtectus*), el desmesto (*Dermetes frischi*), el coleóptero de Krapra (*Trogoderma granarium*), el
15. coleóptero pardo rojizo de la harina de arroz (*Tribolium castaneum*), el coleóptero de maíz (*Clandra* o *Sitophilus zeamais*), el anobio de pan (*Stegobium paniceum*), el tenebrión común (*Tenebrio molitor*) y el gorgojo chato (*Oxyzaophilus surinamensis*), pero también las especies que
20. habitan en la tierra, por ejemplo las larvas de los eláteros (*Agriotes spec.*) y las larvas de los abejorrcos (*Mololontha mololontha*), las cucarachas, tales como la cucaracha alemana (*Blatella germanica*), la cucaracha americana (*Periplaneta americana*), la cucaracha de Madeira (*Leucophaea* o *Rhyparobia madeirae*), la cucaracha
25. oriental (*Blatta orientalis*), la cucaracha gigante (*Blaberus giganteus*) y la cucaracha negra (*Blaberus fuscus*), así como *Hanschoutedenia flexivitta*, además, los ortópteros, por ejemplo, el grillo (*Gryllus domesti-*
30. cus), las térmitas, tales como la termita blanca de la

41117-5 -



tierra (*Reticulitermes flavipes*) y los himenópteros, tales como las hormigas, por ejemplo, la hormiga de las praderas (*Lasius niger*).

5. Los dípteros comprenden esencialmente las moscas, tales como la mosca de bagazo de manzanos (*Drosophila melanogaster*), la mosca de las frutas del Mediterráneo (*Ceratitis capitata*), la mosca doméstica (*Musca domestica*), la pequeña mosca doméstica (*Fannia canicularis*), la mosca brillante (*Phormia aegina*) y la moscarda
10. (*Calliphora erithrocephala*), así como el tábano (*Stomoxys calcitrans*) además los mosquitos, por ejemplo, los cenzalos, tales como el mosquito de la fiebre amarilla (*Aedes aegypti*), el mosquito doméstico (*Culex pipiens*) y el mosquito de la malaria (*Anopheles Stephensi*).

15. A los ácaros (*Acari*) pertenecen particularmente los ácaros hiladores (*Tetranychidae*), tales como el ácaro hilador de habichuelas (*Tetranychus telarius* = *Tetranychus urticae*), el ácaro hilador de frutales (*Paratetranychus pilosus* = *Fanonychus ulmi*), los ácaros de
20. agujas, por ejemplo, el ácaro de agalla de groselleros (*Eriophyes ribis*) y los tarsonemidos, por ejemplo, el ácaro de las puntas de brotes (*Hemitarsonemus latua*) y el ácaro de ciclámenes (*Tarsonemus pallidus*), finalmente los aradores, tales como el arador de cuero (*Ornithodoros mcubata*).
- 25.

30. En la aplicación contra insectos nocivos para la higiene y provisiones, particularmente moscas y mosquitos, los productos del procedimiento se distinguen, además, por un excelente efecto residual sobre madera y arcilla, así como por una buena resistencia a álcalis



sobre bases encaladas.

- Según su finalidad, las nuevas sustancias activas pueden ser transformadas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas formulaciones son preparadas en la forma usual, por ejemplo, mezclando las sustancias activas con diluyentes, es decir, con disolventes líquidos y/o sustancias sólidas de vehículo, eventualmente con el empleo de agentes superficialmente activos, es decir, agentes emulsionantes y/o agentes dispersantes, pudiendo emplearse, por ejemplo, en el caso de usarse el agua como diluyente, eventualmente disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran en consideración esencialmente: los hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, xileno, benceno), los hidrocarburos aromáticos clorados (por ejemplo clorobenzenos), las parafinas (por ejemplo, las fracciones de petróleo), los alcoholes (por ejemplo, metanol, butanol), los disolventes fuertemente polares, tales como la dimetilformamida y el sulfóxido de dimetilo, así como el agua, como sustancias sólidas de vehículo: los polvos minerales naturales (por ejemplo, las caolinas, las arcillas, el talco, la creta) y los polvos minerales sintéticos (por ejemplo, el ácido silícico altamente disperso, los silicatos); como emulsionantes se emplean los emulsionantes no ionógenos y aniónicos, tales como los ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, los ésteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo los ésteres alquilaril-poliglicólicos, los sulfonatos alquílicos y arílicos, como agentes dispersantes, por ejemplo, la lignina, las deslivia-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

411175



- 13 -

ciones sulfúricas y la metilcelulosa.

Las sustancias activas según el invento pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas.

5. Por lo general, las formulaciones contienen entre 0,1 y 95 % en peso de sustancia activa, preferiblemente entre 0,5 y 90 % en peso.

10. Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, en forma de sus formulaciones o en las formas de aplicación de ellas preparadas, tales como soluciones listas para el uso, concentrados emulsionables, emulsiones, suspensiones, polvos rociables, pastas, polvos solubles, agentes de espolvoreo y granulados. La aplicación es efectuada en la forma usual, por ejemplo, por rociada, pulverización, nebulización, espolvoreo, esparcimiento, fumigación, gasificación, riego, desinfección o incrustación.

15. Las concentraciones de la sustancia activa en las preparaciones listas para aplicar, pueden variar dentro de límites amplios. Por lo general, están entre 0,0001 y 10 %, preferiblemente entre 0,01 y 1 %.

20. Las sustancias activas pueden ser aplicadas también con buen resultado en el procedimiento de volumen ultrabajo, donde es posible aplicar formulaciones de hasta un 95 % o hasta de un 100 %.

Ejemplo AEnsayo con *Drosophila*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicolater.

5. Para la producción de una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente que contiene la cantidad indicada del emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.
10. Con una pipeta se aplica 1 cm³ de la preparación de sustancia activa sobre un disco de papel para filtrar de 7 cm de diámetro. Se coloca el disco en condición mojada sobre un vaso en el cual se encuentran 50 moscas drosófilas (*Drosophila melanogaster*) y se lo tapa con una placa de vidrio.
15. Al cabo del tiempo indicado, se determina la destrucción en %, significando 100 % que fueron matadas todas las moscas, mientras que 0 % significa que no fué matada ninguna mosca.
20. Las sustancias activas, sus concentraciones, el tiempo de evaluación y el grado de destrucción se encuentran indicados en la siguiente tabla 1.

411175



- 17 -

Ejemplo B

Ensayo con Myzus (efecto por contacto)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

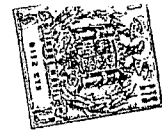
5. Para la producción de una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente que contiene la cantidad indicada del emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

10. La preparación de sustancia activa es rociada sobre plantas de col (*Brassica oleracea*) fuertemente atacadas por el pulgón del duraznero (*Myzus persicae*), hasta su mojadura al grado de formación de gotas.

15. Al cabo de los tiempos indicados, se determina en % el grado de destrucción, significando 100 % que fueron matados todos los pulgones, mientras que 0 % significa que no fué matado ningún pulgón.

20. Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla 2.


411175



- 18 -

Tabla 2

(Ensayo con Myzus)

| Sustancia activa | Concentración de la sustancia activa en % | Grado de muertes en % al cabo de 1 día |
|--|---|--|
| $(iC_3H_7O)_2\overset{O}{\parallel}P-O-C=CH-SC_3H_7$  (conocida) | 0,1 0,01 0,001 | 99 60 0 |
| $\begin{array}{c} CH_3O \\ \diagdown \\ \overset{O}{\parallel}P-O-C=CH-SCH_3 \\ \diagup \\ CH_3-NH \\ \\ CH_3 \end{array}$ | 0,1 0,01 0,001 | 100 100 98 |
| $\begin{array}{c} CH_3O \\ \diagdown \\ \overset{O}{\parallel}P-O-C=CH-SCH_3 \\ \diagup \\ C_2H_5-NH \\ \\ CH_3 \end{array}$ | 0,1 0,01 0,001 | 100 100 90 |
| $\begin{array}{c} CH_3O \\ \diagdown \\ \overset{O}{\parallel}P-O-C=CH-SCH_3 \\ \diagup \\ i-C_3H_7-NH \\ \\ CH_3 \end{array}$ | 0,1 0,01 0,001 0,0001 | 100 100 90 40 |
| $\begin{array}{c} C_2H_5O \\ \diagdown \\ \overset{O}{\parallel}P-O-C=CH-SC_2H_5 \\ \diagup \\ H_2N \\ \\ CH_3 \end{array}$ | 0,1 0,01 0,001 | 100 100 100 |

411175



- 22 -

T a b l a 2 (Continuación)

(Ensayo con Myzus)

| Sustancia activa | Concentración de la sustancia activa en % | Grado de muertes en % al cabo de 1 día |
|--|---|--|
| $ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{O} \\ \text{CH}_3\text{-NH} \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{P-O-C=CH-SC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $ | 0,1 0,01 0,001 | 100 100 95 |
| $ \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C} \\ \text{CH}_3\text{-NH} \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{P-O-C=CH-SC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $ | 0,1 0,01 0,001 | 100 100 40 |
| $ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{-NH} \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{P-O-C=CH-SC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $ | 0,1 0,01 0,001 0,0001 | 100 100 85 25 |
| $ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{-NH} \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{P-O-C=CH-SC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $ | 0,1 0,01 0,001 | 100 100 98 |
| $ \begin{array}{c} \text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{-NH} \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{P-O-C=CH-SC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $ | 0,1 0,01 0,001 | 100 100 35 |

411175



- 23 -

T a b l a 2 (Continuación)

(Ensayo con Myzus)

| Sustancia activa | Concentración de la sustancia activa en % | Grado de muertes en % al cabo de 1 día |
|--|---|--|
| $\begin{array}{c} n-C_3H_7O \\ \diagdown \\ \text{P} \\ \diagup \\ C_2H_5-NH \end{array} \begin{array}{c} O \\ \\ -O-C=CH-SC_2H_5 \\ \\ CH_3 \end{array}$ | 0,1 | 100 |
| | 0,01 | 100 |
| | 0,001 | 80 |
| $\begin{array}{c} 1-C_3H_7O \\ \diagdown \\ \text{P} \\ \diagup \\ C_2H_5-NH \end{array} \begin{array}{c} O \\ \\ -O-C=CH-SC_2H_5 \\ \\ CH_3 \end{array}$ | 0,1 | 100 |
| | 0,01 | 100 |
| | 0,001 | 40 |
| $\begin{array}{c} CH_2=CH-CH_2O \\ \diagdown \\ \text{P} \\ \diagup \\ C_2H_5-NH \end{array} \begin{array}{c} O \\ \\ -O-C=CH-SC_2H_5 \\ \\ CH_3 \end{array}$ | 0,1 | 100 |
| | 0,01 | 100 |
| | 0,001 | 98 |
| $\begin{array}{c} n-C_4H_9O \\ \diagdown \\ \text{P} \\ \diagup \\ C_2H_5-NH \end{array} \begin{array}{c} O \\ \\ -O-C=CH-SC_2H_5 \\ \\ CH_3 \end{array}$ | 0,1 | 100 |
| | 0,01 | 100 |
| | 0,001 | 70 |
| | 0,0001 | 30 |
| $\begin{array}{c} sec.C_4H_9O \\ \diagdown \\ \text{P} \\ \diagup \\ C_2H_5-NH \end{array} \begin{array}{c} O \\ \\ -O-C=CH-SC_2H_5 \\ \\ CH_3 \end{array}$ | 0,1 | 100 |
| | 0,01 | 100 |
| | 0,001 | 30 |



Tabla 2 (Continuación)

(Ensayo con Myzus)

| Sustancia activa | Concentración de la sustancia activa en % | Grado de muerte en % al cabo de 1 día |
|---|---|---------------------------------------|
| $ \begin{array}{c} \text{1-C}_4\text{H}_9\text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} = \text{CH} \text{---} \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{---NH} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $ | 0,1 | 100 |
| | 0,01 | 100 |
| | 0,001 | 50 |
| $ \begin{array}{c} \text{n-C}_5\text{H}_{11}\text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} = \text{CH} \text{---} \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{---NH} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $ | 0,1 | 100 |
| | 0,01 | 99 |
| | 0,001 | 50 |
| $ \begin{array}{c} \text{1-C}_3\text{H}_7\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} = \text{CH} \text{---} \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{---NH} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $ | 0,1 | 100 |
| | 0,01 | 98 |
| | 0,001 | 40 |
| $ \begin{array}{c} \text{H} \text{---} \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} = \text{CH} \text{---} \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{---NH} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $ | 0,1 | 100 |
| | 0,01 | 100 |
| | 0,001 | 30 |
| $ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} = \text{CH} \text{---} \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{---NH} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $ | 0,1 | 100 |
| | 0,01 | 100 |
| | 0,001 | 100 |
| | 0,0001 | 40 |
| $ \begin{array}{c} \text{Cl---CH}_2\text{---CH}_2\text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} = \text{CH} \text{---} \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{---NH} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $ | 0,1 | 100 |
| | 0,01 | 100 |
| | 0,001 | 60 |

411175



- 25 -

Tabla 2 (Continuación)

(Ensayo con Myzus)

| Sustancia activa | Concentración de la sustancia activa en % | Grado de muertes en % al cabo de 1 día |
|--|---|--|
| $\begin{array}{l} n-C_3H_7O \\ n-C_3H_7-NH \end{array} \begin{array}{l} O \\ \parallel \\ P-O-C=CH-SC_2H_5 \\ \\ CH_3 \end{array}$ | 0,1 0,01 0,001 | 100 100 50 |
| $\begin{array}{l} i-C_3H_7O \\ n-C_3H_7-NH \end{array} \begin{array}{l} O \\ \parallel \\ P-O-C=CH-SC_2H_5 \\ \\ CH_3 \end{array}$ | 0,1 0,01 0,001 | 100 100 98 |
| $\begin{array}{l} CH_3O \\ n-C_4H_9-NH \end{array} \begin{array}{l} O \\ \parallel \\ P-O-C=CH-SC_2H_5 \\ \\ CH_3 \end{array}$ | 0,1 0,01 0,001 0,0001 | 100 100 100 30 |
| $\begin{array}{l} C_2H_5O \\ n-C_4H_9-NH \end{array} \begin{array}{l} O \\ \parallel \\ P-O-C=CH-SC_2H_5 \\ \\ CH_3 \end{array}$ | 0,1 0,01 0,001 | 100 100 99 |



T a b l a 2 (Continuación)

(Ensayo con Myzus)

| Sustancia activa | Concentración de la sustancia activa en % | Grado de muertes en % al cabo de 1 día |
|---|---|--|
| $\begin{array}{l} n-C_3H_7O \\ n-C_4H_9-NH \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} O \\ \\ P-O-C=CH-SC_2H_5 \\ \\ CH_3 \end{array}$ | 0,1 0,01 0,001 | 100 100 70 |
| $\begin{array}{l} i-C_3H_7O \\ n-C_4H_9-NH \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} O \\ \\ P-O-C=CH-SC_2H_5 \\ \\ CH_3 \end{array}$ | 0,1 0,01 0,001 | 100 100 70 |
| $\begin{array}{l} CH_3O \\ i-C_4H_9-NH \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} O \\ \\ P-O-C=CH-SC_2H_5 \\ \\ CH_3 \end{array}$ | 0,1 0,01 0,001 0,0001 | 100 100 100 60 |
| $\begin{array}{l} C_2H_5O \\ i-C_4H_9-NH \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} O \\ \\ P-O-C=CH-SC_2H_5 \\ \\ CH_3 \end{array}$ | 0,1 0,01 0,001 0,0001 | 100 100 100 30 |
| $\begin{array}{l} n-C_3H_7O \\ i-C_4H_9-NH \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} O \\ \\ P-O-C=CH-SC_2H_5 \\ \\ CH_3 \end{array}$ | 0,1 0,01 0,001 | 100 100 80 |



Tabla 2 (Continuación)

(Ensayo con Myzms)

| Sustancia activa | Concentración de la sustancia activa en % | Grado de muertes en % al cabo de 1 día |
|------------------|---|--|
| | 0,1 0,01 0,001 | 100 100 25 |
| | 0,1 0,01 0,001 | 100 100 30 |
| | 0,1 0,01 0,001 | 100 99 75 |
| | 0,1 0,01 0,001 | 100 100 30 |
| | 0,1 0,01 0,001 | 100 100 50 |

Ejemplo C

Ensayo con *Rhopalosiphum* (efecto sistémico)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

5. Para la producción de una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente que contiene la cantidad indicada del emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.
10. Con la preparación de sustancia activa se riegan plantas de avena (*Avena sativa*) fuertemente atacadas por el pulgón de la avena (*Rhopalosiphum padi*), de tal modo que la preparación de sustancia activa penetra en el suelo sin humectar las hojas de las plantas de avena. La sustancia activa es absorbida por las plantas de avena desde el suelo y así llega a las hojas atacadas.
15. Al cabo de los tiempos indicados, se determina en % el grado de destrucción, significando 100 % que fueron matados todos los pulgones, mientras que 0 % significa que no fué matado ningún pulgón.
20. Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla 3.



Tabla 3 (Continuación)

(Ensayo con Rhopalosiphum/sistémico)

| Sustancia activa | Concentración de la sustancia activa en % | Grado de muertes en % al cabo de 4 días |
|--|---|---|
| $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \\ \text{P}=\text{O} \\ \\ \text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}-\text{SC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{(n-C}_3\text{H}_7)_2\text{N} \end{array}$ | 0,1 0,01 | 100 100 |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \\ \text{P}=\text{O} \\ \\ \text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}-\text{SC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH} \end{array}$ | 0,1 0,01 0,001 | 100 100 100 |
| $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \\ \text{P}=\text{O} \\ \\ \text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}-\text{SC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH} \end{array}$ | 0,1 0,01 0,001 | 100 100 100 |
| $\begin{array}{c} \text{sec.-C}_4\text{H}_9\text{O} \\ \\ \text{P}=\text{O} \\ \\ \text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}-\text{SC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH} \end{array}$ | 0,1 0,01 | 100 100 |

Ejemplo D

Ensayo con *Tetranychus* (resistente)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

5. Para la producción de una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente que contiene la cantidad indicada del emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.
10. La preparación de sustancia activa es pulverizada sobre plantas de habichuela (*Phaseolus vulgaris*) de una altura de 10 a 30 cm, hasta su mojadura al grado de formación de gotas. Estas plantas de habichuela están fuertemente atacadas por ácaros hiladores comunes (*Tetranychus urticae*) en todos sus estados de desarrollo.
15. Al cabo de los tiempos indicados, se determina la eficacia de la preparación de sustancia activa, contándose los ácaros muertos. El grado de destrucción así obtenido es indicado en %, significando 100 % que fueron matados todos los ácaros hiladores, mientras que 0 % significa que no fue matado ningún acaro hilador.
20. Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla 4.

411175

- 41 -



T a b l a 4

(Ensayo con Tetranychus/resistente)

| Sustancia activa | Concentración de la sustancia activa en % | Grado de muertes en % al cabo de 2 días |
|--|---|---|
| $(1C_3H_7O)_2\overset{O}{\parallel}P-O-C(=CH-SCH_3)-\underset{CH_3}{ }$ <p>(conocida)</p> | 0,1 | 0 |
| $(1C_3H_7O)_2\overset{O}{\parallel}P-O-C(=CH-SC_3H_7)-\underset{CH_3}{ }$ <p>(conocida)</p> | 0,1 | 0 |
| $(1C_3H_7O)_2\overset{O}{\parallel}P-O-C(=CH-SC_6H_5)-\underset{CH_3}{ }$ <p>(conocida)</p> | 0,1 | 0 |
| $\begin{array}{c} CH_3O \\ \\ CH_3-NH-P-O-C(=CH-SCH_3)-\underset{CH_3}{ } \\ \\ O \end{array}$ | 0,1 | 100 |
| $\begin{array}{c} CH_3O \\ \\ C_2H_5-NH-P-O-C(=CH-SCH_3)-\underset{CH_3}{ } \\ \\ O \end{array}$ | 0,1 | 100 |

411175



- 45 -

T a b l a 4 (Continuación)


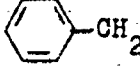
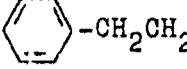
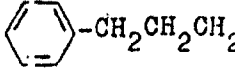


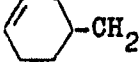
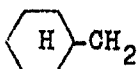
(Ensayo con Tetranychus / resistente)

| Sustancia activa | Concentración de la sustancia activa en % | Grado de muertes en % al cabo de 2 días |
|--|---|---|
| $ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{O}-\text{C}=\text{CH}-\text{SC}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $ | <p>0,1 0,01</p> | <p>99 80</p> |
| $ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3-\text{NH} \quad \text{O}-\text{C}=\text{CH}-\text{SC}_4\text{H}_9-n \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $ | <p>0,1</p> | <p>100</p> |
| $ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ i-\text{C}_3\text{H}_7-\text{NH} \quad \text{O}-\text{C}=\text{CH}-\text{SC}_4\text{H}_9-n \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $ | <p>0,1</p> | <p>100</p> |
| $ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ i-\text{C}_3\text{H}_7-\text{NH} \quad \text{O}-\text{C}=\text{CH}-\text{SC}_4\text{H}_9-n \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $ | <p>0,1</p> | <p>100</p> |


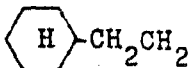
411175



- 49 -

| R | R' | R'' | P.e. °C P.f. °C | n _D ²⁰ | Read- miento en % |
|---|----|-------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------|
| <chem>CH3CH2CH2OCH2CH2</chem> | H | CH ₃ | 0,01/170-172 | 1,4800 | 40,0 |
| <chem>CH3CH2CH2CH2OCH2CH2</chem> | H | CH ₃ | 0,1/184-186 | 1,4763 | 45,0 |
| <chem>nC3H7</chem> | H | CH ₃ | 0,01/146-148 | 1,4808 | 53,5 |
| <chem>iC3H7</chem> | H | CH ₃ | 0,15/146 | 1,4829 | 71,0 |
| <chem>CH2=CHCH2</chem> | H | CH ₃ | 0,01/148-150 | 1,4929 | 44,5 |
| <chem>nC4H9</chem> | H | CH ₃ | 0,1/149-150 | 1,4830 | 76,5 |
| <chem>iC4H9</chem> | H | CH ₃ | 0,25/160-162 | 1,4788 | 54,0 |
| <chem>sec.C4H9</chem> | H | CH ₃ | 0,1/154 | 1,4795 | 60,0 |
| <chem>nC7H15</chem> | H | CH ₃ | 0,01/178-180 | 1,4758 | 72,5 |
|  | H | CH ₃ | 0,01/173-174 | 1,5366 | 65,5 |
|  | H | CH ₃ | purificada por dest.inic. | 1,5355 | 79,5 |
|  | H | CH ₃ | 0,01/198 | 1,5297 | 63,5 |
|  | H | CH ₃ | 0,1/210 | 1,5259 | 69,0 |
|  | H | CH ₃ | 0,01/171 | 1,4988 | 47,0 |
|  | H | CH ₃ | 0,01/172-174 | 1,5001 | 60,0 |
|  | H | CH ₃ | 0,01/186 | 1,5079 | 63,0 |
|  | H | CH ₃ | 0,01/182-184 | 1,4881 | 62,5 |
| <chem>CH3</chem> | H | <chem>C2H5</chem> | 0,01/138-142 | 1,4877 | 10,0 |
| <chem>C2H5</chem> | H | <chem>C2H5</chem> | 0,01/148 | 1,4812 | 47,0 |



| R | R' | R'' | P.e. °C P.f. °C | n_D^{20} | Rendimien to en % |
|---|----|-------------------------------------|------------------------------|------------|----------------------|
| ClCH_2CH_2 | H | C_2H_5 | 0,01/168 | 1,4953 | 69,5 |
| $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$ | H | C_2H_5 | 0,01/156 | 1,4837 | 56,5 |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$ | H | C_2H_5 | 0,01/178 | 1,4748 | 66,5 |
| $n\text{C}_3\text{H}_7$ | H | C_2H_5 | 0,01/144-146 | 1,4759 | 63,0 |
| $i\text{C}_3\text{H}_7$ | H | C_2H_5 | 0,01/136 | 1,4765 | 72,0 |
| $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ | H | C_2H_5 | purificada por dest.inic. | 1,4956 | 72,5 |
| $n\text{C}_4\text{H}_9$ | H | C_2H_5 | 0,01/142 | 1,4792 | 62,5 |
| $\text{sec. C}_4\text{H}_9$ | H | C_2H_5 | 0,01/143 | 1,4770 | 66,5 |
| $i\text{C}_4\text{H}_9$ | H | C_2H_5 | 0,01/142-143 | 1,4742 | 71,0 |
| $n\text{C}_5\text{H}_{11}$ | H | C_2H_5 | 0,01/165 | 1,4742 | 72,0 |
| $n\text{C}_6\text{H}_{13}$ | H | C_2H_5 | 0,01/162-164 | 1,4747 | 67,0 |
| $i\text{C}_5\text{H}_{11}$ | H | C_2H_5 | 0,01/150 | 1,4745 | 72,0 |
| $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ | H | C_2H_5 | 0,1/212 | 1,4732 | 49,0 |
|  | H | C_2H_5 | 0,01/176 | 1,5310 | 61,0 |
|  | H | C_2H_5 | purificada por dest.inic. | 1,4939 | 88,0 |
| CH_3 | H | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ | 0,01/136 | 1,4846 | 49,0 |
| C_2H_5 | H | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ | 0,01/132- 134 | 1,4800 | 85,0 |
| ClCH_2CH_2 | H | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ | 0,01/168- 170 | 1,4962 | 49,0 |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$ | H | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ | 0,1/180 | 1,4749 | 60,0 |
| $n\text{C}_3\text{H}_7$ | H | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ | 0,01/143 | 1,4736 | 75,0 |

411175



- 51 -

| R | R' | R'' | P.e. °C P.f. °C | n _D ²⁰ | Rendimiento en % |
|---|----|---|--------------------|------------------------------|---------------------|
| iC ₃ H ₇ | H | CH ₃ CH ₂ CH ₂ | 0,01/144 | 1,4767 | 51,0 |
| CH ₃ | H | nC ₄ H ₉ | 0,01/140 | 1,4829 | 48,0 |
| C ₂ H ₅ | H | nC ₄ H ₉ | 0,01/138- 140 | 1,4782 | 71,0 |
| nC ₃ H ₇ | H | nC ₄ H ₉ | 0,01/162 | 1,4781 | 69,0 |
| iC ₃ H ₇ | H | nC ₄ H ₉ | 0,3/142 | 1,4752 | 69,0 |
| CH ₃ | H | iC ₃ H ₇ | 0,01/136 | 1,4835 | 56,5 |
| C ₂ H ₅ | H | iC ₃ H ₇ | 0,01/133 | 1,4799 | 68,5 |
| CH ₃ OCH ₂ CH ₂ | H | iC ₃ H ₇ | 0,01/160 | 1,4800 | 66,0 |
| nC ₃ H ₇ | H | iC ₃ H ₇ | 0,1/148 | 1,4772 | 65,5 |
| iC ₃ H ₇ | H | iC ₃ H ₇ | 0,1/139 | 1,4747 | 65,5 |
| CH ₂ =CHCH ₂ | H | iC ₃ H ₇ | 0,01/148 | 1,4861 | 61,5 |
| nC ₄ H ₉ | H | iC ₃ H ₇ | 0,01/146 | 1,4731 | 73,0 |
| sec.C ₄ H ₉ | H | iC ₃ H ₇ | 0,1/143 | 1,4751 | 70,5 |
| iC ₄ H ₉ | H | iC ₃ H ₇ | 0,01/142 | 1,4732 | 69,0 |
| CH ₃ CH ₂ CH ₃ CH ₂ >CHCH ₂ | H | iC ₃ H ₇ | 0,01/158 | 1,4750 | 65,5 |
| nC ₅ H ₁₁ | H | iC ₃ H ₇ | 0,15/157 | 1,4745 | 71,0 |
| nC ₆ H ₁₃ | H | iC ₃ H ₇ | 0,15/164 | 1,4734 | 66,5 |
| iC ₅ H ₁₁ | H | iC ₃ H ₇ | 0,01/156 | 1,4739 | 68,5 |
| nC ₇ H ₁₅ | H | iC ₃ H ₇ | 0,01/168 | 1,4725 | 63,0 |
| CH ₃ | H | iC ₄ H ₉ | 0,01/132- 134 | 1,4828 | 64,0 |
| C ₂ H ₅ | H | iC ₄ H ₉ | 0,01/128- 130 | 1,6770 | 74,0 |

411175

- 52 -

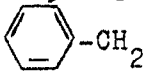
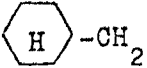


| R | R' | R'' | P.e. °C P.f. °C | n _D ²⁰ | Rendimiento en % |
|--|--------------------------------|-----------------------------------|--------------------|------------------------------|------------------|
| nC ₃ H ₇ | H | iC ₄ H ₉ | 0,01/159 | 1,4762 | 50,0 |
| iC ₃ H ₇ | H | iC ₄ H ₉ | 0,1/150 | 1,4740 | 71,5 |
| CH ₃ | H | sec.C ₄ H ₉ | 0,01/142 | 1,4830 | 34,0 |
| C ₂ H ₅ | H | sec.C ₄ H ₉ | 0,01/136 | 1,4780 | 65,5 |
| nC ₃ H ₇ | H | sec.C ₄ H ₉ | 0,3/150 | 1,4768 | 69,0 |
| iC ₃ H ₇ | H | sec.C ₄ H ₉ | 0,5/152 | 1,4752 | 61,0 |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 0,01/104 | 1,4805 | 62,0 |
| C ₂ H ₅ | CH ₃ | CH ₃ | 0,01/98- 100 | 1,4765 | 69,5 |
| nC ₃ H ₇ | CH ₃ | CH ₃ | 0,01/106 | 1,4739 | 75,0 |
| iC ₃ H ₇ | CH ₃ | CH ₃ | 0,01/104 | 1,4732 | 58,5 |
| CH ₃ | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | 0,01/122 | 1,4805 | 63,0 |
| C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | 0,01/120 | 1,4759 | 61,0 |
| ClCH ₂ CH ₂ | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | 0,01/138 | 1,4890 | 57,0 |
| CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | 0,01/158 | 1,4717 | 56,5 |
| nC ₃ H ₇ | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | 0,3/136 | 1,4741 | 54,0 |
| iC ₃ H ₇ | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | 0,3/130 | 1,4719 | 50,0 |
| CH ₃ | nC ₃ H ₇ | nC ₃ H ₇ | 0,01/118- 120 | 1,4768 | 36,5 |
| C ₂ H ₅ | nC ₃ H ₇ | nC ₃ H ₇ | 0,01/136 | 1,4720 | 48,0 |

411175



- 53 -

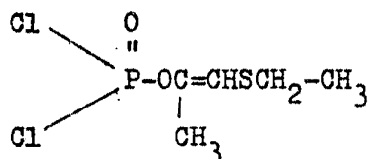
| R | R' | R'' | P.e. °C P.f. °C | n_D^{20} | Rendi- mien- to en % |
|-----------------------------------|--|--|-------------------------------|------------|-------------------------------|
| CH ₃ | H | CH ₂ =CHCH ₂ | 0,5/156- 158 | 1,4934 | 55,5 |
| C ₂ H ₅ | H | CH ₂ =CHCH ₂ | 0,3/153- 154 | 1,4882 | 67,5 |
| nC ₃ H ₇ | H | CH ₂ =CHCH ₂ | 0,1/153- 154 | 1,4871 | 64,5 |
| iC ₃ H ₇ | H | CH ₂ =CHCH ₂ | 0,5/154- 155 | 1,4860 | 68,5 |
| sec.C ₄ H ₉ | H | CH ₂ =CHCH ₂ | 0,2-0,3/150- 160 | 1,4840 | 34,0 |
| CH ₃ | H | CH ₃ OCH ₂ CH ₂ | 0,01/152- 158 | 1,4866 | 32,5 |
| C ₂ H ₅ | H | CH ₃ OCH ₂ CH ₂ | 0,1/162 | 1,4830 | 59,0 |
| CH ₃ | H | CH ₃ OCH ₂ CH ₂ CH ₂ | 0,01/152- 154 | 1,4859 | 35,0 |
| C ₂ H ₅ | H | CH ₃ OCH ₂ CH ₂ CH ₂ | 0,01/158 | 1,4837 | 37,5 |
| CH ₃ | H |  -CH ₂ | purificada por dest. inic. | 1,5331 | 44,0 |
| CH ₃ | H |  -CH ₂ | 0,01/170- 172 | 1,5004 | 41,5 |
| CH ₃ | -CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ - | | 0,01/126- 128 | 1,4948 | 57,0 |
| C ₂ H ₅ | -CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ - | | 0,01/144 | 1,4920 | 34,5 |
| CH ₃ | -CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ - | | 0,01/124- 128 | 1,4965 | 52,5 |
| C ₂ H ₅ | -CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ - | | 0,01/158 | 1,4935 | 62,5 |
| CH ₃ | -CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ - | | 0,01/122- 124 | 1,4922 | 48,0 |
| C ₂ H ₅ | -CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ - | | 0,2/142 | 1,4927 | 71,5 |



| R | R' | R'' | P.e. °C P.f. °C | n _D ²⁰ | Rendimiento en % |
|--|----|-----------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------|
| $\begin{array}{c} \text{RO} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \parallel \\ \text{R}' \quad \text{N} \quad \text{P} - \text{OC} = \text{CHSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \diagup \quad \quad \quad \\ \text{R}'' \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | | | | | |
| CH ₃ | H | CH ₃ | purificada por dest.inic. | 1,4870 | 91,0 |
| C ₂ H ₅ | H | CH ₃ | 0,01/152-154 | 1,4809 | 73,5 |
| CH ₃ | H | iC ₃ H ₇ | 1,5/162 | 1,4810 | 54,0 |
| C ₂ H ₅ | H | iC ₃ H ₇ | 1,0/164 | 1,4760 | 65,0 |
| CH ₃ | H | sec.C ₄ H ₉ | purificada por dest.inic. | 1,4853 | 93,0 |
| $\begin{array}{c} \text{RO} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \parallel \\ \text{R}' \quad \text{N} \quad \text{P} - \text{OC} = \text{CHSCH}_3 \\ \diagup \quad \quad \quad \\ \text{R}'' \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | | | | | |
| CH ₃ | H | CH ₃ | 0,1/135 | 1,4969 | 84,0 |
| CH ₃ | H | C ₂ H ₅ | 0,01/128 | 1,4929 | 56,5 |
| CH ₃ | H | iC ₃ H ₇ | 0,1/125 | 1,4872 | 74,5 |

La preparación de los dicloruros de ésteres de ácidos O-vinilfosfóricos (IV) necesarios como productos de partida, puede ser efectuada por ejemplo según el siguiente método:

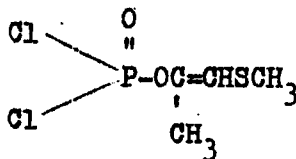
5.



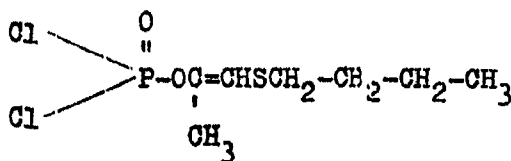


- En una solución de 118,2 g (1 mol) de sulfuro de etil-propan-2-ona y de 154 g de oxloruro de fósforo en 600 cm³ de benceno, se instilan a 0^o-10^oC 102 g de trietil-amina disueltos en 150 cm³ de benceno, y se agita la preparación durante 25 horas a la temperatura ambiente. Por filtración a succión se separa el precipitado salino formado y se concentra el filtrado bajo presión reducida. Del residuo se obtienen, por destilación, 101 g (68,5 % de la teoría) del dicloruro de éster de ácido O-(1-metil-2-etilmercaptovinil)-fosfórico del P.e. = 120^oC/8 mm Hg y del índice de refracción n_D²⁰ = 1,5058.

En forma análoga pueden prepararse los siguientes compuestos de partida:



15. P.e. = 107^oC / 6 mm Hg; n_D²⁰ = 1,5128, rendimiento: 43,5 % de la teoría.



- P.e. = 100^oC / 0,01 mm Hg; n_D²⁰ = 1,5016; rendimiento: 22,6 %

N O T A
=====

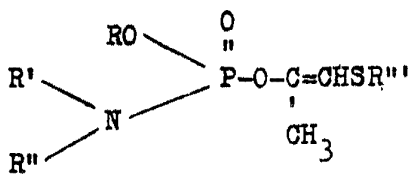
20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son



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 con el nº P 22 04 770.7 de 2 de febrero de 1.972,

- 5. acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita. Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AMIDAS DE ESTERES DE ACIDOS O-VINILFOSFORICOS; caracterizándose por lo siguiente:

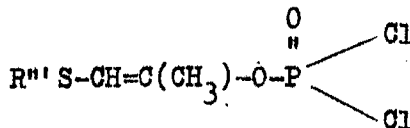
1.- Procedimiento para la obtención de amidas de ésteres de ácidos O-vinilfosfóricos, de fórmula



- 15. en la que R es alquilo con 1 a 12, halogenoalquilo con 1 a 4, alcoxialquilo con 1 a 6 o alquenilo con 2 a 6 átomos de carbono, además, fenilo, fenilalquilo, cicloalquilo, cicloalquenilo o cicloalcanalquilo, R''' es alquilo con 1 a 6 átomos de carbono; R' y R'' que pueden ser iguales o distintos, representan hidrógeno, alquilo inferior, alquenilo inferior, alcoxialquilo con 1 a 6 átomos de carbono, fenilo, fenil-
- 20. alquilo, cicloalquilo o cicloalcanalquilo y, además R' y R'' conjuntamente con el átomo de nitrógeno forman un anillo heterocíclico que eventualmente puede estar interrumpido por átomos ulteriores de nitrógeno, de oxígeno o de azufre; caracterizado porque dicloruros de ésteres de ácidos O-vinilfosfóricos de fórmula
- 25.

L

411175

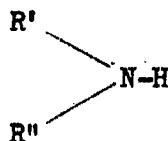


se hacen reaccionar con alcoholes de fórmula



en forma de sus sales alcalinas, alcalinotérreas o de amonio, o en presencia de agentes ligadores de ácidos, y subsiguientemente los productos intermedios, sin aislamiento, se hacen reaccionar con aminas de fórmula

5.



10.

bajo nueva adición de agentes ligadores de ácidos, teniendo en estas fórmulas R, R', R'' y R''' los significados definidos en la reivindicación 1, y realizándose el procedimiento en presencia de un disolvente orgánico inerte, a temperaturas de 0 a 100°C para la primera etapa de reacción y de 0 a 50°C para la segunda etapa de reacción.

15.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como agente ligador de ácidos se emplean hidróxido sódico o potásico, carbonato sódico o potásico.

20.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como disolvente se emplea benceno, tolueno o xileno.

411175



4.- Procedimiento para la obtención de amidas de ésteres de ácidos O-vinilfosfóricos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 58 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 JUN. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEDO Y MODET
P.p. Firmado: L. Gueta Fernández