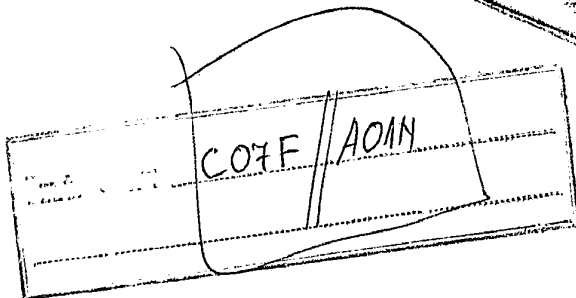


412702

412707

CONCEDIDA
20 NOV. 1975



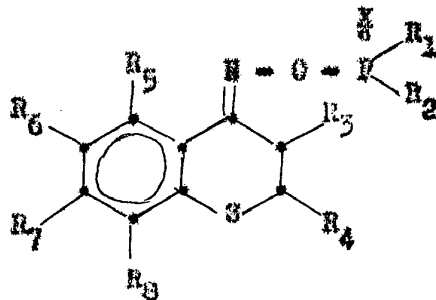
PATENTE DE INVENCION

a favor de

FABRIK FÜR HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT vormals Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt/Main (Republica Federal Alemana) por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE NUEVOS ESTERES Y ANIDAS (TIO)FOSFORICOS Y (TIO)FOSFONICOS"

Memoria Descriptiva

El objeto del invento se refiere a un procedimiento para la obtencion de nuevos esteres y anidas (tio)fosforicos y (tio)fosfonicos de la fórmula



5

I

POOR QUALITY

10 en la que R_1 significa O-alcoholo, N-alcoholo, N-dialcoholo,
 R_2 : alcoholo, O-alcoholo, fenilo
 conteniendo los grupos alcoholos en cada caso
 1 - 10 átomos de carbono,

R_3 y R_4 , hidrógeno o alcoholo inferior,
 15 R_5, R_6, R_7, R_8 , hidrógeno, alcoholo inferior, halógeno, alcoxi
 inferior o alcoholmercapto, y
 X , oxígeno o azufre.

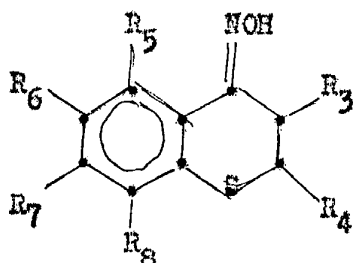
Entre los grupos alcoholos de los radicales de más
 arriba son preferibles los alcoholos inferiores, es decir
 20 los que contienen 1 - 4 átomos de carbono, sobre todo el gru-
 po metilo y el etilo, y entre los halógenos, el flúor, el clo-
 ro o el bromo. Entre los compuestos de la fórmula I son prefe-
 ribles aquellos en los que de los radicales R_3, R_4 sea al me-
 nos uno hidrógeno, y de los radicales R_5 a R_8 , al menos tres
 25 de ellos,

caracterizado por el hecho de que se hacen reaccionar haloge-
 nuros de ésteres o amidas (tio)fosfóricos o (tio)fosfónicos
 de la fórmula



con tiocromanoximas de la fórmula

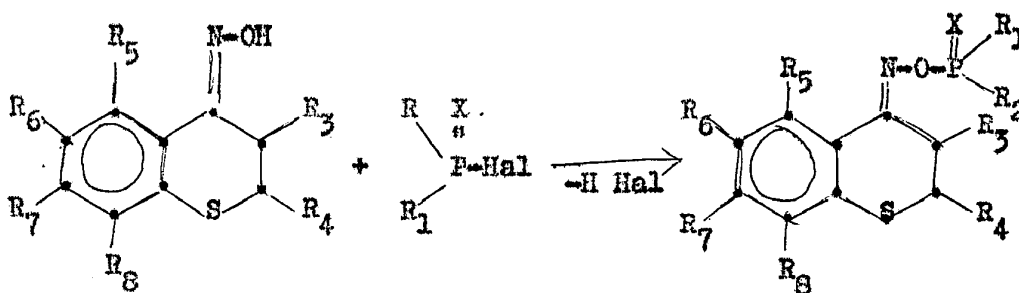
35



40

bien sea como tales y en presencia de agentes fijadores de ácidos, o bien en forma de sus sales, representando Hal halógeno, con preferencia cloro o bromo. El curso de la reacción puede ilustrarse mediante el siguiente esquema de la reacción

45



50

55

En una variante del procedimiento conforme al invento se pueden hacer reaccionar las tiocromanonoximas de la fórmula III también con dihalogenuros de ésteres o amidas (tiono) fosfóricos o (tiono)fosfónicos, es decir, compuestos de la fórmula II, en los que R_1 y R_2 significan asimismo Hal, y haciendo reaccionar los halogenuros estéricos o respectivamente los halogenuros amidicos así obtenidos de la fórmula I (R_1 o respectivamente $R_2 = Hal$) con alcoholes o aminas de la fórmula R_2H o R_1H , es decir, compuestos en los que R_2 y R_1 significan O-alcoholo, N-alcoholo o N-dialcoholo.

Los sustituyentes R_2 - R_3 pueden adoptar, por ejemplo, los significados siguientes :

60 6-flúor, 6-cloro 6-bromo, 7-cloro, 7-bromo, 5,8-dicloro, 5,6,8-tricloro, 6-metilo, 2-metilo, 3-metilo, 6-metoxi, 6-metilmercapto, 6-terc. butoxi, 6-etoxi, 6-cloro-2-metilo, 6-cloro-3-metilo, 6-cloro-5,8-dimetilo; las cifras designan a este particular la posición de los sustituyentes en el esqueleto tioroman^o fundamental. Son preferibles los compuestos que, o bien no están sustituidos en el núcleo ben-
65 cénico, o bien están sustituidos simplemente.

Las tioromanonoximas precisas como material de partida para la puesta en práctica del procedimiento conforme al invento, de la fórmula general III, así como las sales de estos compuestos, han sido descritas en parte en la bibliografía (por ejemplo, J. Ind. Chem. Soc. 43, 521 y siguientes (1966)). Si no es así, se pueden obtener por los procedimientos allí descritos.

75 Los compuestos de partida de la fórmula II son conocidos y fácilmente accesibles, incluso a escala técnica, por los métodos usuales.

La reacción se lleva a cabo por lo general con cantidades estequiométricas de los compuestos reaccionantes, pudiendo ser ventajoso un pequeño exceso (de hasta 10 % del compuesto II).

80 Preferentemente se trabaja en presencia de un di-

solvente inerte en las condiciones de la reacción. Como tales son utilizables, por ejemplo :

85 Esteres tales como el éter dietílico, el éter diisopropílico, el éter glicoldimetílico, el tetrahidrofurano, el dioxano; cetonas y nitrilos tales como la acetona, la metilacetona, la metilisopropilcetona, la metilbutilcetona; benzonitrilo, propionitrilo, acetonitrilo; benceno y alcoholbencenos tales como tolueno, xilol; bencenos halogenados tales como clorobenceno, diclorobenceno; así como también alifatos
90 halogenados tales como cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, dicloroetano.

Cuando se emplean las tiocromanonoxinas libres de la fórmula III como materiales de partida, es preciso agregar un agente de acción básica para fijar el ácido halógeno liberado.

95 Como aceptores de ácido son apropiados especialmente alcoholatos alcalinos tales como metilato o etilato sódico o potásico; hidruro sódico; carbonatos alcalinos tales como carbonato sódico y carbonato potásico; pero también bases terciarias, por ejemplo, trietilamina o piridina.

100 En lugar de las tiocromanonoxinas libres pueden emplearse del mismo modo sus sales, en especial las sales alcalinas y alcalinotérreas, prescindiendo en este caso de la adición de un agente básico.

105 La puesta en práctica del procedimiento conforme al invento es posible dentro de un margen de temperaturas bas-

110 tante amplio. Por lo general se trabaja a temperatura ambiente o a temperatura débil a moderadamente elevada, y con preferencia entre 20° y 100° C. Ahora bien, como la reacción discurre casi siempre en forma exotérmica, es muchas veces necesario, especialmente al comienzo de la reacción, refrigerar la mezcla desde fuera. También ha demostrado ser conveniente que después de juntados los componentes de partida, y a efectos de completar la reacción, se siga agitando durante más tiempo (1 a 3 horas), asimismo bajo calentamiento.

115 Los productos de la reacción quedan, después de destilado el disolvente, en forma de aceites que, en algunos casos, cristalizan.

120 Los compuestos de la fórmula I son nuevos y representan una clase reciente de los ésteres fosfóricos o respectivamente fosfónicos. Junto a una toxicidad considerablemente pequeña frente a animales de sangre caliente, poseen una buena eficacia biocida, en especial insecticida, acaricida y nematocida. Los productos pueden ser empleados con éxito en la fitosanidad para combatir insectos dañinos chupadores y mordedores, así como ácaros.

125 En especial son los compuestos conforme al invento capaces de combatir cepas resistentes frente a otros biocidas. Representan por consiguiente un valioso enriquecimiento de la oferta de insecticidas.

130 Los ésteres fosfóricos de acuerdo con el invento

135 pueden ser preparados en las mezclas usuales con adiciones de formulación sólidas o líquidas, tales como substratos inertes, agentes adherentes, mojantes, dispersantes y auxiliares de la molienda, presentándose en forma de polvos proyectables, emulsiones, suspensiones, polvos, granulados, cintas mata-moscas, agentes de dispersión y detergentes. Pueden mezclarse con otros insecticidas, fungicidas, nematocidas y herbicidas.

140 Como substratos para preparados sólidos se pueden emplear : Sustancias minerales como silicatos de aluminio, arcillas, caolina, gredas, gredas silíceas, talco, tierra de infusorios o ácidos silícicos hidratados, o bien preparados de estas sustancias minerales con adiciones especiales, por ejemplo, greda engrasada con estearato sódico. Como substratos para preparados líquidos se pueden emplear todos los disolventes usuales y apropiados, por ejemplo, tolueno, xilol, alcohol diacetona, isoforona, bencinas, aceites de parafina, dioxano, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, etilacetato, butilacetato, tetrahidrofurano, clorobenzol y otros.

150 Como sustancias adherentes se pueden emplear productos de celulosa, a manera de colas, o alcoholes polivinílicos.

155 Como humectantes pueden considerarse todos los emulgentes apropiados, tales como alcoholfenoles oxetilados, sales de ácidos aril o alcoholarilsulfónicos, sales de ácidos bencenosulfónicos oxetilados, o jabones.

160 Como sustancias dispersantes son apropiados pez de celulosa (sales de ácidos ligninsulfónicos), sales del ácido naftalinsulfónico, así como, en determinadas circunstancias, ácidos silícicos hidratizados o también tierra de infusorios.

Como agentes auxiliares de la molienda se pueden emplear sales inorgánicas u orgánicas apropiadas, tales como sulfato sódico, sulfato amónico, carbonato sódico, bicarbonato sódico, tiosulfato sódico estearato sódico, acetato sódico.

165 Fórmulas sencillas, apropiadas para tests de eficacia, se pueden obtener, por ejemplo, conforme a las recetas siguientes :

Polvo proyectable :

170 6 g de sustancia activa se muelen previamente con 6 g de ácido silícico muy disperso, y seguidamente se incorporan a 48 g de una mezcla que contiene 13,3 % de pez de celulosa, 65,3 % de Sillitín Z[®] (cuarzo + silicato de aluminio), 15,3 % de ácido silícico muy disperso, 4,7 % de polipropilenglicol y 1,3 % de Hostapon[®] (oleilmetiltaururo-Na), empleando para ello una mezcladora. Se obtienen así 60 g de un polvo proyectable al 10 %.

Concentrado de emulsión :

180 2 g de sustancia activa, 16 g de ciclohexanona y 2 g de Hostapal[®] (alcohol alcoholarilpoliglicoleterico) se mezclan entre sí. Se obtienen 20 g de un concentrado de emul-

sión al 10 %

Ejemplos

Prescripciones generales

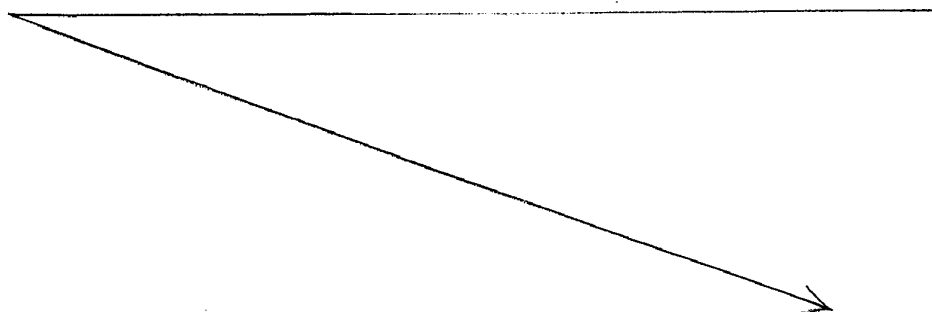
185 0,1 moles de una oxima de la fórmula III se disuelven en 150 ml de éter glicoldimetílico. Esta solución se incorpora gota a gota, agitando, a una suspensión de 0,1 moles de hidruro sódico en 30 ml de éter glicoldimetílico, y después de la adición a gotas, se sigue agitando todavía durante 1/2 hora manteniéndose la temperatura, caso de ser necesario, bajo 30° C por refrigeración desde fuera. Después se agrega a gotas una solución de 0,11 moles de un cloruro ácido de la fórmula II, de modo que la temperatura interna de la mezcla no sea superior a +30° C. Después de terminada la adición se sigue agitando la preparación todavía durante 3 horas a temperatura ambiente, a continuación se diluye con 0,5 l de benceno, se separa la fase orgánica, se lava concienzudamente con agua y se seca sobre sulfato sódico. Después de destilado el disolvente, quedan los productos del procedimiento en forma de aceites, que en parte cristalizan al mezclarse en un mortero.


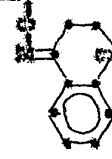
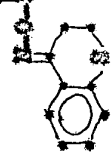
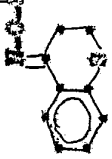
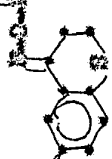
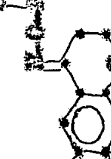
190

195

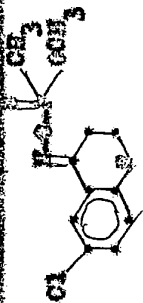
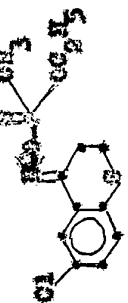
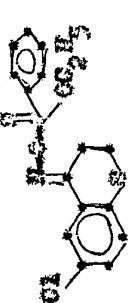
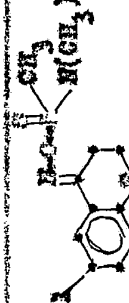
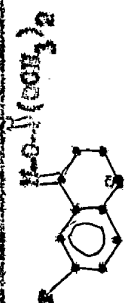
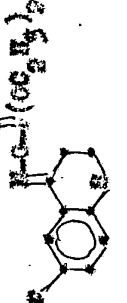
200

Por el procedimiento indicado más arriba se obtuvieron los compuestos siguientes :



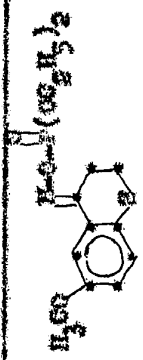
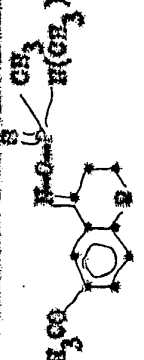
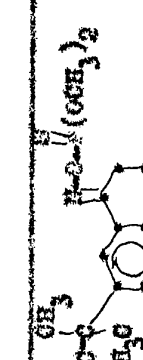


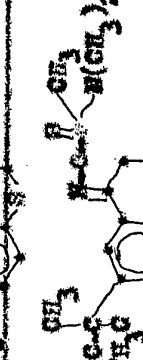
Ejemplo	Formula desarrollada	n_D o respect. Punto de fusión	Rendimiento % de la teoría	Formula aditiva	Peso molecular	Análisis coloreado ballado
205		n_D 25.5 1.6113	71	$C_{11}H_{14}NO_3PS_2$	301	C 43.6 H 4.5 N 4.6 F 10.4 S 21.4
210		n_D 24 1.5479	82	$C_{13}H_{18}NO_3PS_2$	331	C 47.1 H 5.4 N 4.2 S 9.4 P 19.3
215		Pp. 62a-63a c	65	$C_{12}H_{16}NO_3PS_2$	301	C 47.9 H 5.4 N 4.2 P 9.7 S 21.1
220		n_D 23.2 1.596	72	$C_{12}H_{17}N_2PS_2$	284	C 50.7 H 6.0 N 9.8 S 11.1
225		n_D 28 1.586	71	$C_{11}H_{13}FNO_3PS_2$	321	C 41.1 H 4.1 N 4.4 F 9.7 S 26.1
225		n_D 26 1.5604	90	$C_{13}H_{17}FNO_3PS_2$	349	C 44.7 H 4.8 N 4.0 F 8.9 S 18.3

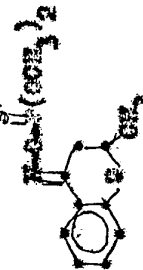
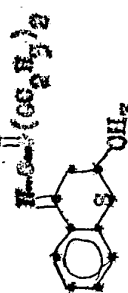
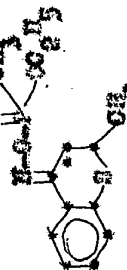


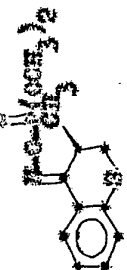
Ejemplo	Formula desarrollada	T _p o respect. Punto de fusión	Reduccion % de la teoria	Formula editiva	Peso molecular	Analisis calorido hallado
230		mp. 101-103°C	90	C ₁₂ H ₁₃ NO ₂ PS ₂	319	C 45.0 H 4.7 P 9.7
235		mp. 67-71°C	75	C ₁₂ H ₁₆ NO ₂ PS ₂	318	C 44.5 H 5.0 N 8.7 P 9.5 S 19.3
240		n _D 22 1.535	51	C ₁₃ H ₁₇ NO ₄ PS ₂	333	C 46.2 H 5.5 N 5.8 P 10.0 S 9.5
245		n _D 24 1.6088	95	C ₁₁ H ₁₃ ClNO ₃ PS ₂	337.5	C 38.4 H 3.9 P 9.2 S 18.4
250		n _D 24 1.574	87	C ₁₃ H ₁₇ ClNO ₃ PS ₂	365.5	C 41.0 H 4.8 N 3.7 P 8.0 S 17.4
		n _D 25 1.5709	52	C ₁₃ H ₁₇ ClNO ₄ PS ₂	349.5	C 44.9 H 4.9 N 3.7 P 9.2

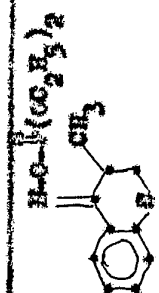
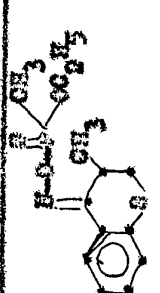
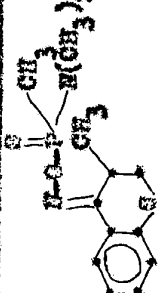
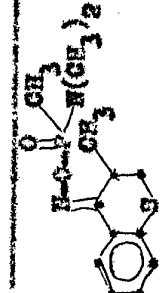
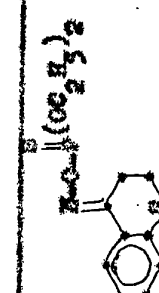
Ejemplo	Formula desarrollada	n_D^{20} o respect. Punto de fusión	Rendimiento % de la teoria	Formula aditiva	Peso molecular	Analisis calculado	Analisis hallado
259		n_D^{20} 1.6000	93	$C_{11}H_{13}ClN_2$	201.5	C 41.2 H 4.0 N 4.8 Cl 19.9	C 41.5 H 4.2 N 4.3 Cl 19.4
260		n_D^{20} 1.6101	61	$C_{12}H_{15}ClN_2$	335.5	C 42.0 H 4.5 N 5.2 Cl 19.1	C 41.1 H 4.4 N 5.7 Cl 19.0
265		n_D^{25} 1.6401	98	$C_{17}H_{17}ClN_2$	397.5	C 51.3 H 4.3 N 3.5 Cl 7.9	C 51.6 H 4.4 N 3.8 Cl 7.4
270		Acetate	90	$C_{12}H_{16}ClN_2$	334.5	C 43.2 H 4.8 N 6.4 Cl 19.1	C 43.0 H 5.1 N 7.2 Cl 19.0
275		n_D^{22} 1.6369	90	$C_{11}H_{13}BrN_2$	382	C 36.6 H 3.4 N 3.7 Br 16.7	C 35.2 H 3.4 N 3.8 Br 16.5
280		n_D^{22} 1.6142	88	$C_{13}H_{17}BrN_2$	410	C 38.6 H 4.2 N 3.4 Br 15.6	C 39.4 H 4.2 N 3.5 Br 15.9

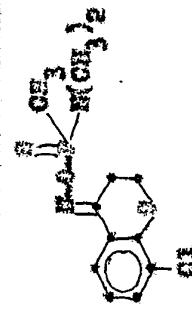
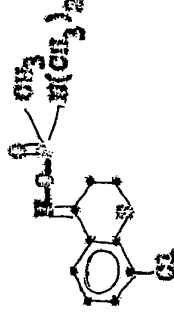
Ejemplo	Formula desarrollada	n_D o respect. Punto de fusión	Rendimiento % de la teoría	Formula estequi- molecular	Peso molecular	Análisis calculado hallado
285		n_D^{20} 1.6309	87	$C_{12}H_{15}N_2O_2$	380	C 38.4 H 4.1 N 3.6 S 16.5
290		Aceite	55	$C_{12}H_{16}N_2O_2S_2$	379	C 39.0 H 4.2 N 7.3 S 16.4
295		n_D^{20} 79-80a	93	$C_{12}H_{16}N_2O_2S_2$	363	C 39.4 H 4.4 N 7.7 S 8.5 S 9.0
300		n_D^{20} 106.107a	50	$C_{11}H_{13}ClNO_2S_2$	337.5	C 39.0 H 3.7 N 3.8 S 8.9 S 19.5
305		n_D^{20} 1.5991	98	$C_{13}H_{17}ClNO_2S_2$	355.5	C 42.7 H 4.6 N 3.8 S 8.8 S 17.6
		n_D^{20} 65-67a C	74	$C_{12}H_{15}ClNO_2S_2$	335.5	C 43.1 H 4.3 N 4.1

Ejemplo	Formula desarrollada	n _D o densidad Punto de fusión	Residuo de la teoria	Formula editiva	Peso molecular	Analisis calculado hallado
310 25		n _D 53-550 c	83	C ₁₂ H ₁₆ N ₂	317	C 46.0 H 5.2 N 4.8 S 19.6
315 26		n _D 25.5 1.5285	83	C ₁₄ H ₂₀ N ₂	345	C 49.7 H 5.8 N 4.1 S 18.6
320 27		n _D 60-620	91	C ₁₃ H ₁₈ N ₂	315	C 49.8 H 5.7 N 4.5 S 9.4 20.3
325 28		n _D 23.2 1.625	98	C ₁₃ H ₁₉ N ₂	314	C 49.7 H 6.1 N 8.1 S 9.8 20.4
330 29		Accite	90	C ₁₂ H ₁₆ N ₂	298	C 51.8 H 6.4 N 6.4 S 11.2
330 30		n _D 22 1.605	60	C ₁₈ H ₂₆ N ₂	333	C 43.2 H 4.8 N 4.8 S 19.1

335	Ejemplo	Formula desarrollada	n_D^{20} o respect. Punto de fusión	Rendimiento % de la teoría	Formula editiva	Peso molecular	Analisis calculado hallado
340	31		n_D^{20} 24 1.5789	70	$C_{14}H_{20}N_4O_2$	364	C 46.4 H 5.8 N 8.3 O 17.7
345	32		n_D^{20} 22 1.5921	92	$C_{11}H_{19}N_4O_2$	314	C 50.1 H 6.9 N 8.9 O 10.2
350	33		n_D^{20} 24.5 1.5762	80	$C_{15}H_{22}N_4O_2$	359	C 50.2 H 6.1 N 8.2 O 17.0
355	34		n_D^{20} 23 1.5695	90	$C_{17}H_{26}N_4O_2$	387	C 52.8 H 6.7 N 8.0 O 17.5
360	35		n_D^{20} 23.5 1.5819	70	$C_{16}H_{24}N_4O_2$	357	C 52.7 H 6.7 N 8.0 O 17.6
365	36		n_D^{20} 22.5 1.581048 C	60	$C_{16}H_{24}N_4O_2$	356	C 52.7 H 6.7 N 8.0 O 17.6

Ejemplo	Formula controlada	M _n o respect. Punto de fusión	Rendimiento % de la teoria	Formula aditiva	Peso molecular	Analisis calculado
365		m _D 22 1.5779	73	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ S	212	49.4 C 5.1 H 4.4 N 9.0 S
370		m _D 24 1.5771	60	C ₁₄ H ₂₀ N ₂ S	248	49.7 C 5.8 H 6.9 N 18.6 S
375		mp. 98-100 C	58	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ S	238	49.5 C 5.7 H 6.9 N 20.3 S
380		mp. 55-56 C	57	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ S	234	6.1 H 8.9 N 9.0 P 20.4 S
385		mp. 145-150 C	40	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ S	238	9.4 H 10.3 N 9.9 P
390		m _D 25.5 1.5971	66	C ₁₈ H ₂₆ N ₂ S	312	49.5 C 5.1 H 4.4 N 9.0 S

Ejemplo	Formula desarrollada	n_D o n_D^{20} Punto de fusión	Residuo % de la teoria	Formula atómica	Peso molecular	Analisis calculado	Analisis hallado
395		Acetite.	89	$C_{14}H_{19}NO_2$	345	C 47.8 H 5.7 N 3.9 O 18.6	C 47.8 H 5.7 N 3.9 O 18.6
400		n_D^{20} 1.5799	94	$C_{13}H_{18}NO_2$	319	C 48.9 H 5.7 N 4.2 O 20.3	C 48.9 H 5.7 N 4.2 O 20.3
405		n_D^{20} 1.6158	78	$C_{11}H_{19}O_2$	314	C 49.0 H 6.1 O 18.7	C 49.0 H 6.1 O 18.7
410		Ep. 80-80° C	35	$C_{13}H_{19}O_2$	298	C 52.4 H 6.4 O 11.1	C 52.3 H 6.2 O 11.1
47		Ep. 71-72° C	49	$C_{14}H_{20}O_2$	317	C 51.3 H 7.3 O 25.1	C 51.3 H 7.3 O 25.1

Ejemplo	Formula desarrollada	n_p o respect. Punto de fusión	Refringimiento % de la teoría	Formula atómica	Peso molecular	Análisis calculado ballisto
415 48		Pp. 100-122a C	50	$C_{12}H_{16}ClN_2O_2$	234,5	4,8 N 8,4 H 9,3 P 4,0 8,4 9,4
430 49		Pp. 89-100a C	47	$C_{12}H_{16}ClN_2O_2$	234,5	45,2 C 5,0 H 8,4 N 45,6 5,1 8,4

Ejemplo 50

425 Habas ("Vicia faba) fuertemente atacadas por pio-
jos negros de la judía ("Dorsalis fabae) fueron rociadas con
la dilución acuosa de un concentrado de emulsión, que conte-
nia 0,003 % en peso del preparado del ejemplo 1 en calidad
de sustancia activa, hasta que la dilución comenzó a gotear
sobre las plantas. Las plantas rociadas se instalaron en un
430 invernadero a 20° C, y el control se llevó a cabo 24 horas
después del rociado. Se comprobó a este particular que todos
los piojos de la judía habían muerto.

Los compuestos de los ejemplos 2, 5, 6, 23 y 42
ensayados del mismo modo, demostraron tener la misma buena
435 eficacia.

Ejemplo 51 :

Manzanos pequeños cultivados en maceta, infectados
fuertemente con una cepa de acáridos de árboles frutales ("Me-
tatetranychus ulmi") resistente al éster fosfórico, fueron
440 rociados con la dilución acuosa de una emulsión concentrada,
que contenía 0,025 % en peso del preparado del ejemplo 3 en
calidad de sustancia activa, hasta que la dilución empezó a
gotear, y seguidamente se instalaron a 20° C en el invernadero.
En el control microscópico al cabo de 8 días, se comprobó que
445 habían muerto todos los estados móviles.

Ensayados del mismo modo los compuestos de los ejem-
plos 6, 7, 14 y 18, demostraron ser de la misma buena eficacia.

Los siguientes éteres fosfóricos corrientes en el mercado, ensayados a manera de comparación, fueron ineficaces en la misma o respectivamente una concentración más alta:

Phenkepton	0,025 % en peso	sin eficacia
Démeton-Semethyl	0,05 % en peso	sin eficacia
Dimethoat	0,05 % en peso	sin eficacia.

455 Ejemplo 52:

Larvas del escarabajo molinero ("Tenebrio molitor") de 7 semanas fueron rociadas, sobre una base (papel de filtro) con una cantidad dosificada de una suspensión acuosa de polvos pulverizables, que contenía una cantidad dosificada del preparado del ejemplo 5, y seguidamente se depositaron en el laboratorio en placas de Petri, a 22° C. La cantidad de sustancia activa de 0,006 mg/cm² bastó para matar todas las larvas en un lapso de tiempo de 48 horas.

465 Aplicado del mismo modo, también el producto del ejemplo 6 resultó igualmente bueno.

Ejemplo 53:

470 5 placas de Petri de 9 cm de diámetro fueron rociadas uniformemente sobre el fondo y la tapa con en cada caso 1 cm³ de una solución acetónica al 0,003 % de la sustancia activa del ejemplo 3. Después de evaporada la acetona se colocaron en cada placa de Petri 10 cucarachas alemanas ("Phyllodromia germanica"), que al cabo de 2 horas pasaron a una posi-

ción continua de decúbito supino ("estado moribundo"), y fueron muertas.

475

Aplicado del mismo modo, también el producto del ejemplo 6 resultó igualmente bueno.

Ejemplo 54:

480

5 placas de Petri de 9 cm de diámetro fueron rociadas uniformemente sobre el fondo y la tapa con en cada caso 1 cm³ de una solución acetónica al 0,003 % de la sustancia activa del ejemplo 25. Después de evaporada la acetona se introdujeron en cada una de ellas 10 moscas domésticas ("Musca doméstica"), que al cabo de 30 minutos pasaron a una posición continua de decúbito supino ("estado moribundo"), y fueron muertas.

485

De manera igualmente eficaz resultó en la misma disposición de ensayo la sustancia activa del ejemplo 43.

490

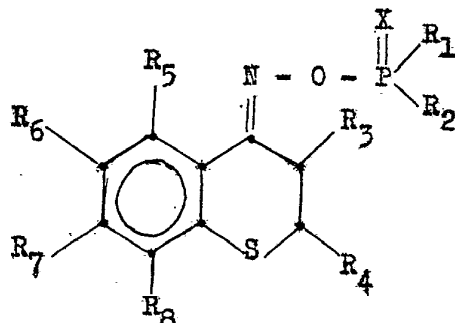
Esta patente de invención se corresponde a la depositada en Alemania (República Federal Alemana) con el número P 22 14 297.8 y tiene la prioridad de fecha 24 de marzo de 1972 por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre la Propiedad Industrial y del artículo 42 del Convenio de la Unión de París.

REIVINDICACIONES

495

1). Procedimiento para la obtención de nuevos ésteres y amidas (tio) fosfóricos y (tio) fosfónicos de la fórmula

500



I

en la que R₁ significa O-alcoholo, N-alcoholo, N-dialcoholo

505

R₂ alcoholo, O-alcoholo, fenilo,

conteniendo los grupos alcoholo en cada caso

1 - 10 átomos de carbono

R₃ y R₄ hidrógeno o alcoholo inferior

R₅, R₆, R₇, R₈ hidrógeno, alcoholo inferior, halógeno, alcoxi

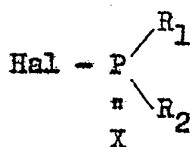
510

inferior o alcoholmercapto, y

X oxígeno o azufre

caracterizado porque, de la manera conocida se hacen reaccionar halogenuros de ésteres o amidas (tio) fosfóricos o (tio) fosfónicos de la fórmula

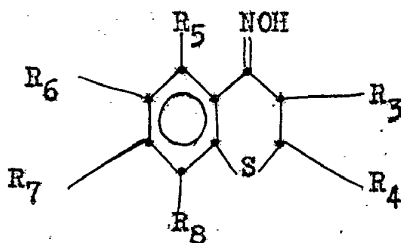
515



II

con tiocromanonoximas de la fórmula

520



III

525 bien sea como tales y en presencia de agentes fijadores de ácidos, o bien en forma de sus sales, representando Hal halógeno, con preferencia cloro o bromo.

530 2). Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque se hacen reaccionar tioromanonoxinas de la fórmula III con compuestos de la fórmula II, en los que R_1 o R_2 significan asimismo halógeno, y los halogenuros estéricos o respectivamente amídicos de la fórmula I (H_1 o respectivamente $H_2 = Hal$) obtenidos son hechos reaccionar con compuestos de las fórmulas R_2H o R_1H en las que R_2 significa O-alcoholo o respectivamente R_1 O-alcoholo, N-alcoholo o N-dialcoholo.

535 3). "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE NUEVOS ESTERES Y AMIDAS (TIO) FOSFORICOS Y (TIO) FOSFONICOS".

Esta memoria consta de 23 hojas foliadas y mecanografiadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 17 de marzo de 1973

