

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(19) ES (11) (21) 445470 (12) AT

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 25 08 078.8	25 de febrero de 1.975	Alemania.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07F//A01N	

(50) TITULO DE LA INVENCION
Procedimiento para preparar ésteres de ácidos lepidino(tio- no)(tiol)-fosfóricos-(fosfónicos).

(71) SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT., entidad alemana.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

(72) INVENTOR (ES)

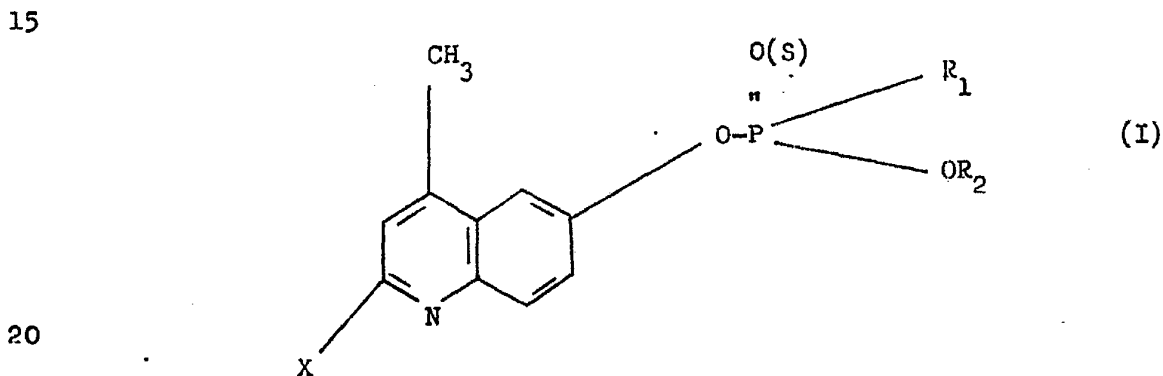
(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET

1 La presente invención se refiere a un pro-  
cedimiento para preparar nuevos ésteres de ácidos lepidino(tio-  
no)(tiol)-fosfóricos-(fosfónicos), que tienen propiedades in-  
secticidas, particularmente contra insectos habitantes en el  
5 suelo, y fungicidas.

Ya es conocido que determinados derivados  
fosforilados de oxiquinolininas, por ejemplo ésteres de ácidos  
alquil- o arilfosfónicos o alquil- o ariltiofosfónicos de las  
5- y 8-oxiquinolininas, tienen un efecto insecticida (Patente  
10 Norteamericana nº 3.284.455).

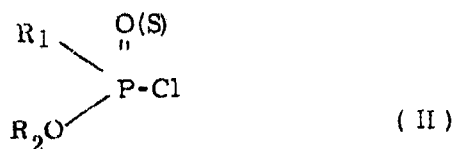
Ahora se ha encontrado que los nuevos  
ésteres de ácidos lepidino-fosfóricos, -tiolfosfóricos, -tio-  
nofosfóricos, -tionotiofosfóricos, -fosfónicos y -tionofosfó-  
nicos de la fórmula general



en la cual  $R_1$  representa alquilo o alcoxi, cada uno con 1 a 6  
átomos de carbono, el radical fenilo o n-propilmercapto, mien-  
tras que  $R_2$  significa un grupo alquilo de bajo peso molecular  
con 1 a 6 átomos de carbono y X cloro o hidrógeno, tienen un  
25 excelente efecto insecticida.

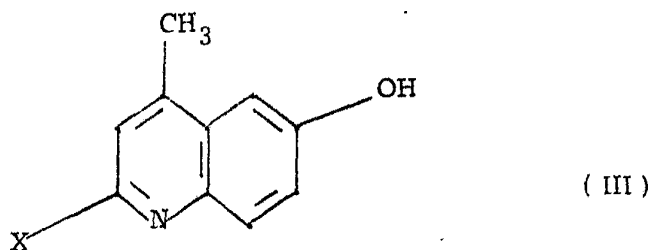
Además se ha encontrado que los nuevos ésteres

1 de ácidos lepidino-fosfóricos, -tiofosfóricos, -tionofosfóricos, -tiono-  
tiofosfóricos, -fosfónicos y -tionofosfónicos de la constitución ( I ) son  
obtenidos, si halogenuros de ésteres de ácidos fosfóricos, tiofosfóricos,  
tionofosfóricos, tionotiofosfóricos, fosfónicos y tionofónicos, respecti-  
5 vamente, de la fórmula



en la cual

10  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  tienen los significados arriba definidos,  
se hacen reaccionar con derivados de hidroxilepidina de la fórmula



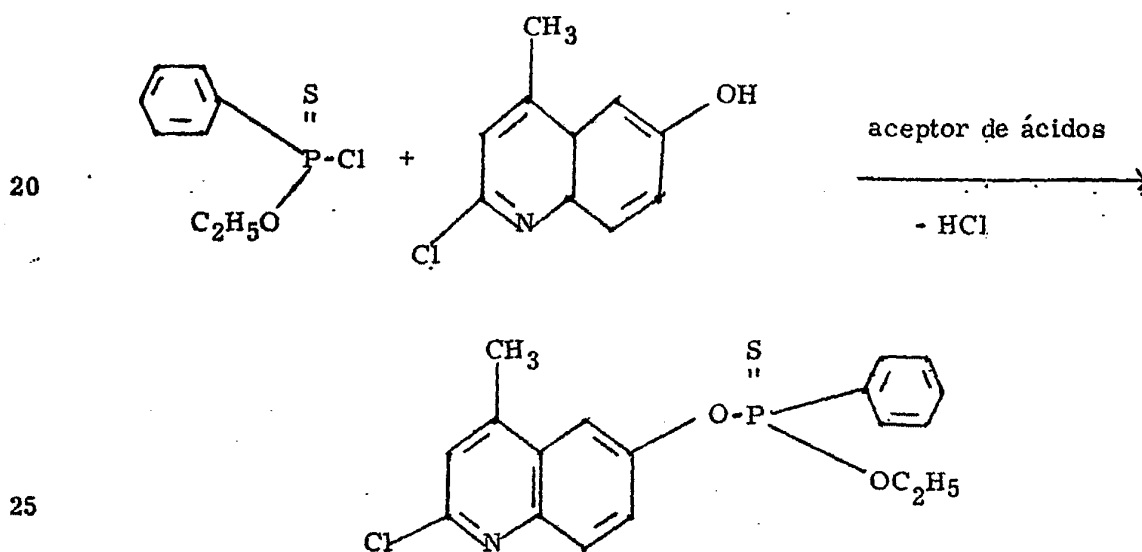
en la cual

X tiene el significado arriba definido,  
en forma de sus sales alcalinas, alcalinotérreas o de amonio,  
20 o en presencia de aceptores de ácidos.

Sorprendentemente, los ésteres de ácidos  
lepidino-fosfóricos, -tiofosfóricos, -tionofosfóricos, -tionotiofosfóri-  
cos, -fosfónicos y -tionofosfónicos según la invención, tienen un efecto  
contra insectos atacadores de las hojas de plantas e insectos habitantes  
25 en el suelo, superior a aquel de compuestos anteriormente conocidos de

1 una constitución análoga y de igual orientación de actividad. Además,  
muestran también una eficacia fungicida, especialmente contra la costra  
del manzano. Por consiguiente, las nuevas sustancias constituyen un  
verdadero enriquecimiento de la técnica. Además, contribuyen a reducir  
5 la gran necesidad de sustancias activas siempre nuevas en la tarea de la  
lucha contra las plagas. Esta necesidad proviene del hecho de que a los  
productos que se encuentran en el comercio, justamente también en aten-  
ción a cuestiones de la protección del medio ambiente, se imponen exi-  
gencias cada vez más severas, tales como por ejemplo una baja fitotoxi-  
10 cidad y toxicidad para animales de sangre caliente, una rápida descompo-  
sición en y sobre las plantas en tiempos breves de carencia, una eficacia  
contra parásitos resistentes.

Si, como sustancias de partida, se emplean  
cloruro de éster de ácido fenil-O-etil-tionofosfónico y (6)-hidroxi-2-clorop-  
15 lepidina (4), el desarrollo de la reacción puede ser representado por el  
siguiente esquema de fórmulas:



1 Las sustancias de partida están terminante-  
mente definidas en forma general por las fórmulas ( II ) y ( III ).

Sin embargo, en la fórmula ( II ),  $R_1$  y  $R_2$   
representan preferiblemente radicales alquilo de cadena recta o ramifi-  
cada cada uno con 1 a 3 átomos de carbono;  $R_1$  representa además prefe-  
5 riblemente fenilo.

Como ejemplos de halogenuros de ésteres de  
ácidos fosfóricos, tiolfosfóricos, tionofosfóricos, tionotiofosfóricos,  
fosfónicos y tionofosfónicos, en detalle, sean mencionados:

10 Cloruros de ésteres de los ácidos O,O-dietil-, O,O-dimetil- y  
O-etil-S-n-propil-fosfóricos y -tionofosfóricos, y metil-, etil- y fenil-  
O-etil-fosfónicos y -tionofosfónicos.

Los halogenuros de ésteres de ácidos fosfóri-  
cos, tiolfosfóricos, tionofosfóricos, tionotiofosfóricos, fosfónicos y tio-  
15 nofosfónicos ( II ) son conocidos y fácilmente preparables según métodos  
usuales, lo mismo que los derivados de oxi-lepidina ( III ), por ejemplo  
la 6-hidroxi-2-cloro-lepidina (4) que puede ser obtenida por ciclización  
de anisidina de éster de ácido acetoacético.

El procedimiento para la producción de los  
20 nuevos ésteres de ácidos lepidino-fosfóricos, -tiolfosfóricos, -tionofos-  
fóricos, -tionotiofosfóricos, -fosfónicos y -tionofosfónicos ( I ) es rea-  
lizado preferiblemente con el empleo concomitante de disolventes y dilu-  
yentes apropiados. Como tales entran en consideración prácticamente to-  
dos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen particularmen-  
25 te hidrocarburos alifáticos y aromáticos eventualmente clorados, tales

1 como benceno, tolueno, xileno, bencina, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno; éteres, por ejemplo éter dietílico, éter dibutílico, dioxano; además, cetonas, por ejemplo acetona, metiletil-, metilisopropil- y metilisobutilcetona; además, nitrilos, tales  
5 como acetonitrilo y propionitrilo.;

Como aceptores de ácidos pueden encontrar aplicación todos los usuales agentes ligadores de ácidos. Comprobaron ser particularmente eficaces carbonatos y alcoholatos alcalinos, hidróxidos de álcali, tales como carbonatos, metilatos o etilatos de sodio y de  
10 potasio; además, aminas alifáticas, aromáticas o heterocíclicas, por ejemplo, trietilamina, dimetilamina, dimetilanilina, dimetilbencilamina y piridina.

La temperatura de reacción puede variar dentro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja entre 20 y 80°, preferiblemente a 35-55°C.  
15

La reacción es llevada a cabo generalmente a la presión normal.

Para la realización del procedimiento, en la mayoría de los casos, se aplican las sustancias de partida en relaciones equimolares. Un exceso de uno u otro de los componentes no aporta ninguna  
20 ventaja esencial. La reacción es llevada a cabo preferiblemente en presencia de uno de los precitados disolventes, así como eventualmente en presencia de un aceptor de ácidos, a las temperaturas indicadas; después de una agitación durante varias horas, eventualmente bajo calentamiento, la  
25 mezcla de reacción es filtrada y la mezcla es distribuida en agua, con lo

1 que el producto de reacción se precipita que entonces es elaborado y  
purificado en forma usual.

Los compuestos según la invención se presen-  
tan como aceites y pueden ser caracterizados por su índice de refrac-  
5 ción.

Como ya se ha mencionado varias veces, los  
nuevos ésteres de ácidos lepidino-fosfóricos, -tiofosfóricos, -tionofos-  
fóricos, -tionotiofosfóricos, -fosfónicos y -tionofosfónicos se distinguen  
por una eficacia insecticida sobresaliente contra parásitos de plantas,  
10 teniendo un buen efecto contra insectos tanto chupadores como devorado-  
res. También tienen un buen efecto contra parásitos antihigiénicos y de  
provisiones.

Por estas razones, los compuestos según la in-  
vención son aplicados con buen resultado como parasiticidas, sobre todo,  
15 en el sector de la protección de plantas.

Las sustancias activas según el invento, pre-  
parables y aplicables según el invento, a una buena tolerabilidad por las  
plantas y a una favorable toxicidad para animales de sangre caliente, se  
prestan para combatir todos o ciertos de los estados de desarrollo normal-  
20 mente sensibles y resistentes, con inclusión de los preembrionales, de ar-  
trópodos (nematodos), hongos fitopatógenos, en cuanto son conocidos como  
parásitos, respectivamente agentes patógenos, en la agricultura, en la  
silvicultura, en el sector de la protección de provisiones y materiales así  
como de la higiene.

25 A los parásitos de la agricultura, de la silvicultu-

- 1 tura, así como de provisiones y materiales y antihigiénicos pertenecen:  
del género de isópodos, por ejemplo *Oniscus asellus*, *Armadillidium*  
*vulgare*, *Porcellio scaber*  
del género de diplópodos, por ejemplo *Blaniulus guttulatus*
- 5 del género de chilopodos, por ejemplo *Geophilus carpophagus*,  
*Scutigera spec.*  
del género de simphyla, por ejemplo *Scutigera immaculata*  
del género de arácnidos, por ejemplo *Scorpio maurus*, *Latrodectus mac-*  
*tans*,
- 10 del género de ácaros, por ejemplo *Acarus siro*, *Argas reflexus*,  
*Ornithodoros moubata*, *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*,  
*Phyllocoptura oleivora*, *Boophilus microplus*, *Rhipicephalus evertsi*,  
*Sarcoptes scabiei*, *Tarsonemus spec.* *Bryobia praetiosa*, *Panonychus citri*,  
*Panonychus ulmi*, *Tetranychus telarius*, *Tetranychus tumidus*,
- 15 *Tetranychus urticae*  
del género de tisanuros, por ejemplo *Lepisma saccharina*  
del género de Collembola, por ejemplo *Onychiurus armatus*  
del género de ortópteros, por ejemplo *Blatta orientalis*, *Periplaneta ame-*  
*ricana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*,
- 20 *Glyptotalpa spec.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus diffe-*  
*rentialis*, *Schistocerca gregaria*  
del género de dermápteros, por ejemplo *Forficula auricularia*  
del género de isópteros, por ejemplo *Reticulitermes spec.*  
del género de anopluros, por ejemplo *Phylloxera vastatrix*, *Remphigus*
- 25 *spec.*, *Pediculus humanus corporis*

- 1 del género de tisanópteros, por ejemplo *Hercinothrips femoralis*,  
*Thrips tabaci*
- del género de heterópteros, por ejemplo *Eurygaster spec.*, *Dysdercus*  
*intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*,
- 5 *Triatoma spec.*
- del género de homópteros, por ejemplo *Aleurodes brassicae*,  
*Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne*  
*brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma*  
*lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus cerasi*,
- 10 *Myzus persicae*, *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca spec.*  
*Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia*  
*oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*,  
*Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus spec.*, *Psylla spec.*
- del género de lepidópteros, por ejemplo *Pectinophora gossypiella*,
- 15 *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*,  
*Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*,  
*Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria spec.*, *Bucculatrix thurberiella*,  
*Phyllocnistis citrella*, *Agrotis spec.*, *Euxoa spec.*, *Feltia spec.*,  
*Earias insulana*, *Heliothis spec.*, *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*,
- 20 *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera spec.*, *Trichoplusia ni*,  
*Carpocapsa pomonella*, *Pieris spec.*, *Chilo spec.*, *Pyrausta nubilalis*,  
*Ephesia kühniella*, *Galleria mellonella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulata*,  
*Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*,  
*Tortrix viridana*,
- 25 del género de coleópteros, por ejemplo *Anobium punctatum*,  
*Rhizophtha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*.



1 en sustancias polímeras y en envolturas para semillas; además, en formulaciones para dispositivos de fumigación, tales como cartuchos, latas, espirales y similares de fumigación, así como formulaciones de nebulización en frío y en caliente de volumen ultrabajo.

5 Estas formulaciones son producidas en forma conocida, por ejemplo por mezclamiento de las sustancias activas con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos, gases licuados puestos bajo presión y/o vehículos sólidos, eventualmente con el empleo de agentes tensioactivos, vale decir, emulsivos y/o agentes dispersantes y/o agentes  
10 espumantes. En el caso de la utilización del agua como diluyente, pueden emplearse por ejemplo también disolventes orgánicos como disolventes auxiliares.

Entran en consideración esencialmente, como disolventes líquidos; hidrocarburos aromáticos, tales como xileno, tolueno,  
15 b enceno o alquilnaftalenos; hidrocarburos aromáticos o alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno; hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano, o parafinas, por ejemplo fracciones de aceite mineral; alcoholes, tales como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres; cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metil-  
20 isobutilcetona o ciclohexanona; disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo, así como agua; como diluyentes o vehículos gaseosos licuados: tales líquidos que a la temperatura normal y a la presión normal son gaseosos, por ejemplo gases impelentes de aerosoles, tales como hidrocarburos halogenados; como vehículos sólidos;  
25 minerales naturales molidos, tales como caolines, arcillas, talco,

1 creta, cuarzo, attapulguita, montmorillonita, o tierra de diatomeas, o  
minerales sintéticos molidos, tales como ácido silícico altamente dis-  
perso, óxido de aluminio y silicatos; como emulsivos y agentes espumah-  
tes; emulsivos no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres de polioxieti-  
5 leno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por  
ejemplo éteres alquilaril-poliglicólicos, sulfonatos alquílicos, sulfatos al-  
quílicos y sulfonatos arílicos, así como hidrolizados de albúmina; como  
agentes dispersantes: por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y  
metilcelulosa.

10 Las sustancias activas pueden estar presentes  
en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas.

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

15 Las sustancias activas pueden ser aplicadas  
como tales, en forma de sus formulaciones o como formas de aplicación  
preparadas de las últimas. La aplicación es efectuada en forma usual, por  
ejemplo rociada, pulverización, nebulización, espolvoreo, esparcimiento,  
fumigación, gasificación, riego, desinfección o incrustación.

20 En las preparaciones listas para el uso, las  
concentraciones de la sustancia activa pueden variar dentro de límites am-  
plios. Por lo general, están entre 0,0001 y 10 %, preferiblemente entre  
0,01 y 1 %.

25 Las sustancias activas pueden ser empleadas  
con buen resultado también en el llamado procedimiento de aplicación de

1 volumen ultrabajo, donde es posible aplicar formulaciones de hasta un  
95 % de sustancia activa o la sustancia activa sola al 100 %.

En la aplicación, contra parásitos antihigiénicos y de provisiones, las sustancias activas se distinguen por un efecto residual excelente sobre madera y arcilla, así como por una buena resistencia a álcalis sobre bases encaladas.

Ejemplo A.

Ensayo con *Drosophila*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilar ilpoliglicólico.

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

Mediante una pipeta, se aplica 1 cm<sup>3</sup> de la preparación de sustancia activa a un disco de papel para filtrar de 7 cm de diámetro. Se coloca este disco en estado mojado sobre la abertura de un recipiente de vidrio, en el cual se encuentran unas 50 drosófilas (*Drosophila melanogaster*) y se lo cubre con una placa de vidrio.

Al cabo de los tiempos indicados, se determina la destrucción en %, significando 100 % que fueron matadas todas las moscas, mientras que 0 % significa que no fué matada ninguna mosca.

Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados, constan en la siguiente tabla:

Tabla 1.

(Ensayo con Drosophila)

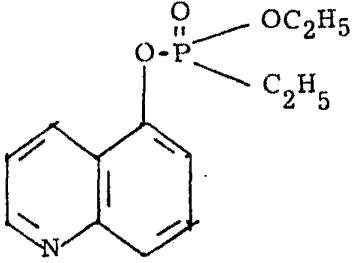
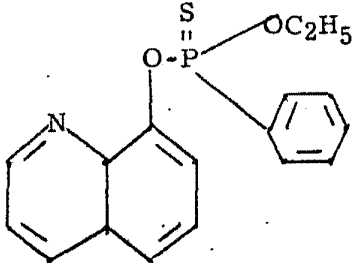
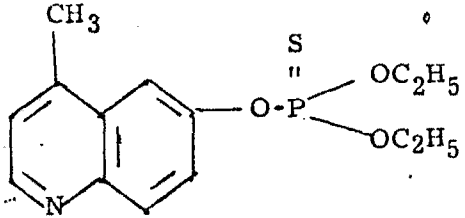
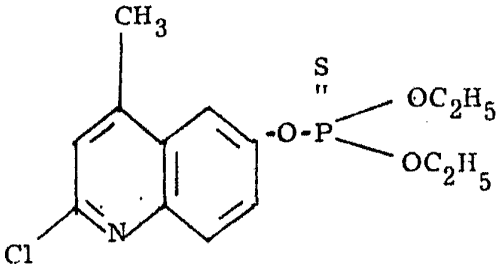
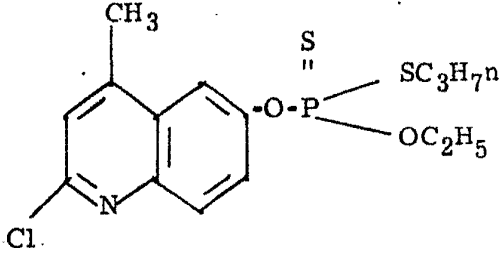
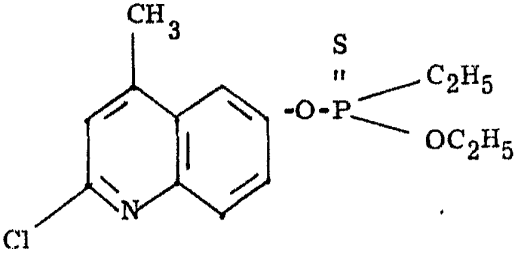
Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
 <p>(conocida)</p>	0,1 0,01	40 0
 <p>(conocida)</p>	0,1	0
	0,1 0,01	100 100

Tabla 1. (continuación)

(Ensayo con *Drosophila*)

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 100</p>
	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 100</p>
	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 100</p>

Ejemplo B.

Ensayo con *Plutella*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico

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

La preparación de sustancia activa es rociada sobre hojas de col (*Brassica oleracea*) hasta su mojadura al grado de formación de rocío, y sobre las mismas se colocan orugas del arañuelo de las coles (*Plutella maculipennis*).

Al cabo de los tiempos indicados, se determina la destrucción en %, significando 100 % que fueron matadas todas las orugas, mientras que 0 % significa que no fué matada ninguna oruga.

Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados constan en la siguiente tabla:

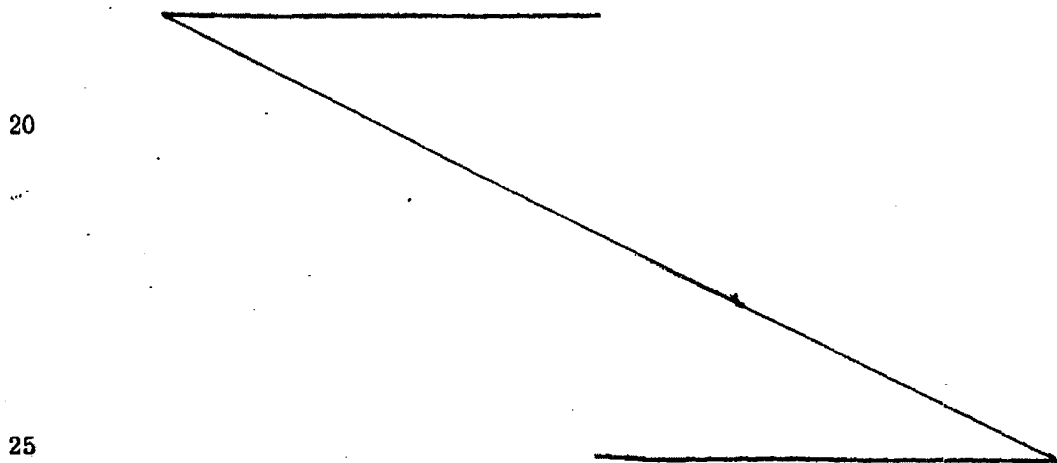
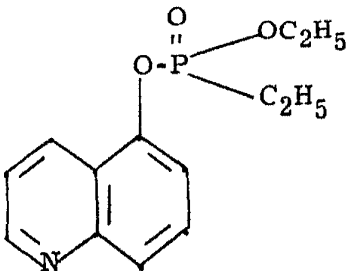
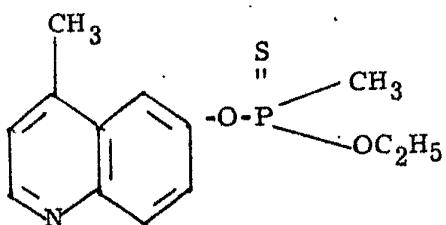
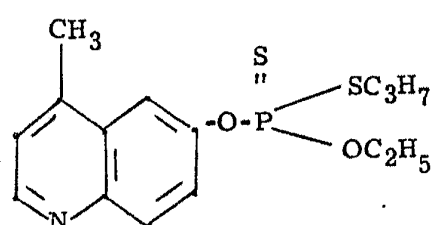
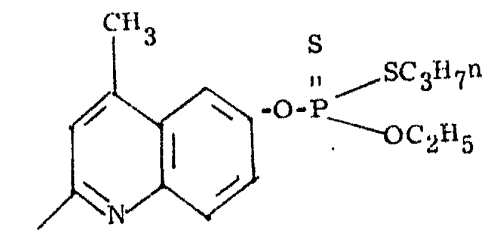


Tabla 2.

(Ensayo con *Plutella*)

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
 <p>(conocida)</p>	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 0</p>
	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 100</p>
	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 100</p>
	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 100</p>

1

Ejemplo C.

Ensayo con Tetranychus (resistente)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico

5

Para obtener una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente y con 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 judías (chauchas) (*Phaseolus vulgaris*) de una altura de 10 a 30 cm. hasta su mojadura al grado de formación de gotas. Estas plantas de judías (chauchas) están fuertemente atacadas por todos los estados de desarrollo del ácaro hilador común o del ácaro hilador de la judía (chaucha) (*Tetranychus urticae*).

15

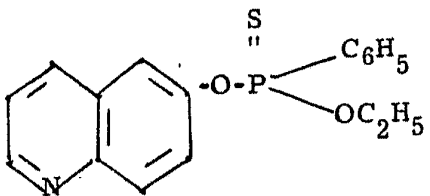
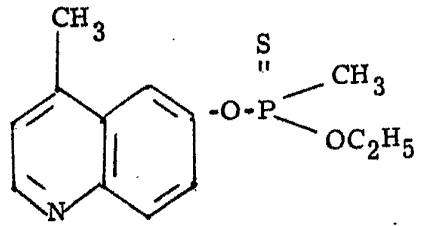
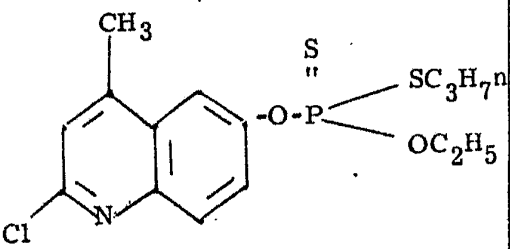
Al cabo de los tiempos indicados, se determina la destrucción en %, significando 100 % que fueron matados todos los ácaros hiladores, mientras que 0 % significa que no fué matado ningún ácaro hilador.

20

Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados constan en la siguiente tabla:

Tabla 3.

(Ensayo con Tetranychus)

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 2 días
 <p>(conocida)</p>	0,1	0
	0,1	95
	0,1	80

Ejemplo D.

Ensayo de concentración límite / insectos habitantes en el suelo

Insecto de ensayo: Cresas de *Phorbia antiqua* en el suelo

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico

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

Se mezcla la preparación de sustancia activa íntimamente con tierra. En esto, la concentración de la sustancia activa en la preparación no tiene prácticamente ninguna importancia, decisiva es tan solo la cantidad en peso de la sustancia activa por unidad de volumen de la tierra, cuya cantidad se indica en ppm (= mg/litro). Se introduce la tierra en macetas y se dejan éstas en reposo a la temperatura ambiente.

Al cabo de 24 horas, se introducen los animales de ensayo en la tierra tratada y, al cabo de otros 2 a 7 días, se determina en % el grado de efecto de la sustancia activa, contándose los insectos de ensayo muertos y vivos. El grado de efecto es de un 100 %, si todos los insectos de ensayo fueron matados, y es de un 0 %, si sigue viviendo todavía un número de insectos de ensayo exactamente igual que en la tierra testigo no tratada.

Las sustancias activas, sus cantidades de aplicación y los resultados constan en la siguiente tabla:

Tabla 4.

(Ensayo con insecticidas en el suelo / cerasas de Phorbia antigua en el suelo)

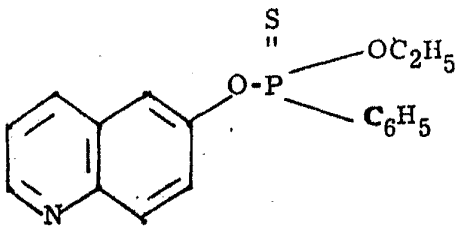
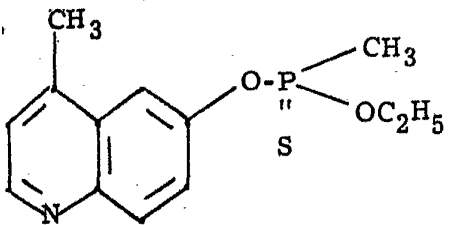
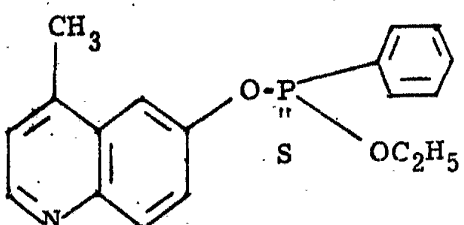
Sustancia activa	grado de destrucción en % a una concentración de la sustancia activa de 10 ppm
 <p>(Conocida)</p>	0
	100
	100

Tabla 4. (continuación)

(Ensayo con insecticidas en el suelo / cresas de Phorbia antiqua en el suelo)

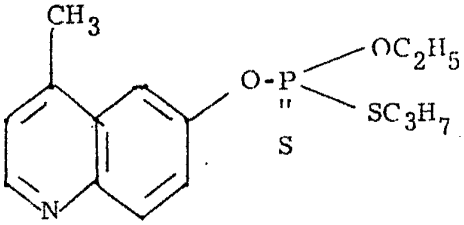
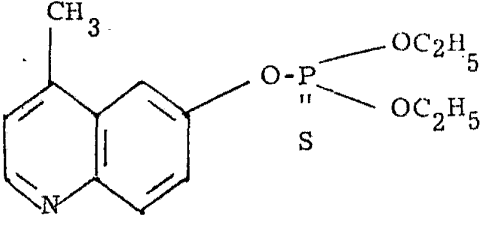
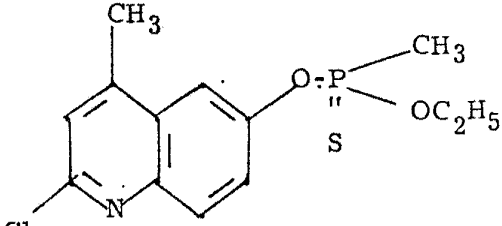
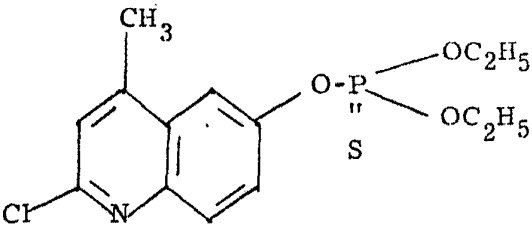
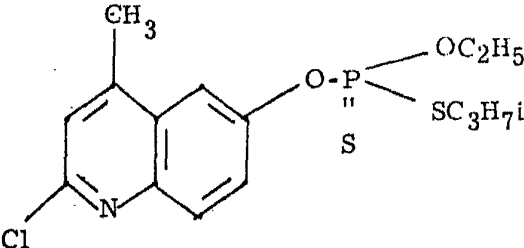
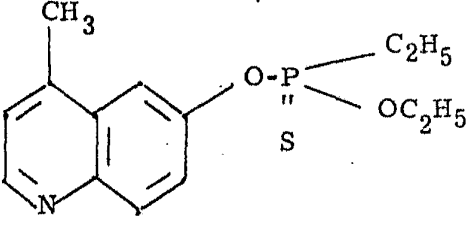
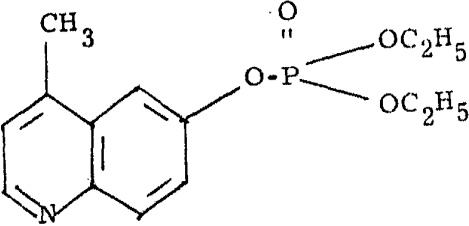
Sustancia activa	grado de destrucción en % a una concentración de la sustancia activa de 10 ppm
 <p>Chemical structure of a pyridine-quinoline insecticide. The pyridine ring has a methyl group (CH<sub>3</sub>) at position 2. The quinoline ring has a phosphorus group at position 6. The phosphorus group is bonded to an oxygen atom, a sulfur atom, an ethoxy group (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), and a propylthio group (SC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>).</p>	100
 <p>Chemical structure of a pyridine-quinoline insecticide. The pyridine ring has a methyl group (CH<sub>3</sub>) at position 2. The quinoline ring has a phosphorus group at position 6. The phosphorus group is bonded to an oxygen atom, a sulfur atom, and two ethoxy groups (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).</p>	100
 <p>Chemical structure of a pyridine-quinoline insecticide. The pyridine ring has a methyl group (CH<sub>3</sub>) at position 2 and a chlorine atom (Cl) at position 3. The quinoline ring has a phosphorus group at position 6. The phosphorus group is bonded to an oxygen atom, a sulfur atom, a methyl group (CH<sub>3</sub>), and an ethoxy group (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).</p>	100

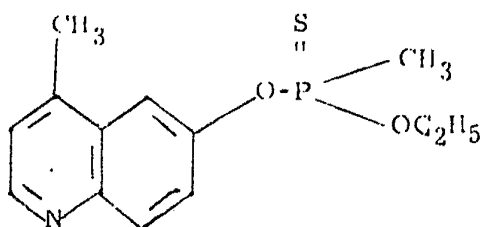
Tabla 4. (continuación)

(Ensayo con insecticidas en el suelo / cresas de Phorbia antigua en el suelo)

Sustancia activa	grado de destrucción en % a una concentración de la sustancia activa de 10 ppm
 <p>Chemical structure: A pyridine ring fused to a benzene ring. The pyridine ring has a methyl group (CH<sub>3</sub>) at position 2 and a chlorine atom (Cl) at position 3. The benzene ring has a diethyl phosphorothioate group (-O-P(=S)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) at position 6.</p>	100
 <p>Chemical structure: A pyridine ring fused to a benzene ring. The pyridine ring has a methyl group (CH<sub>3</sub>) at position 2 and a chlorine atom (Cl) at position 3. The benzene ring has a diethyl phosphorothioate group (-O-P(=S)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(SC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>i)) at position 6.</p>	100
 <p>Chemical structure: A pyridine ring fused to a benzene ring. The pyridine ring has a methyl group (CH<sub>3</sub>) at position 2. The benzene ring has a diethyl phosphorothioate group (-O-P(=S)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)) at position 6.</p>	100
 <p>Chemical structure: A pyridine ring fused to a benzene ring. The pyridine ring has a methyl group (CH<sub>3</sub>) at position 2. The benzene ring has a diethyl phosphonate group (-O-P(=O)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) at position 6.</p>	100

Ejemplos de Preparación

Ejemplo 1.

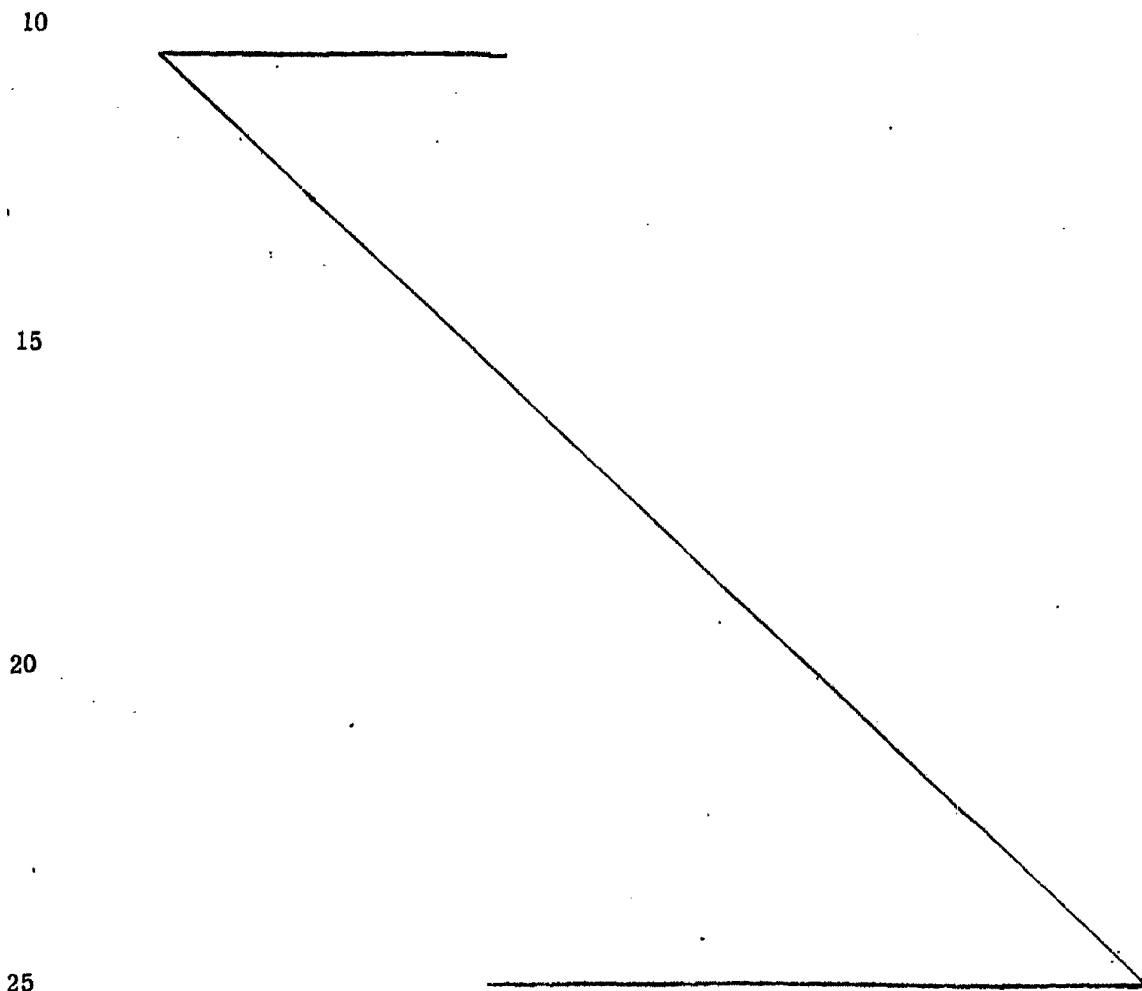


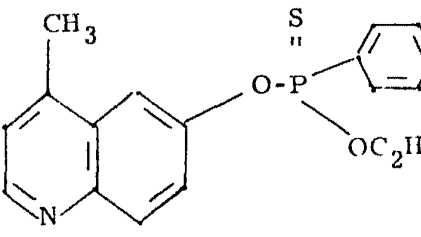
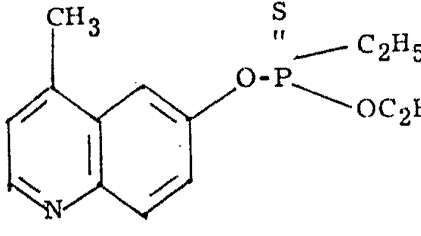
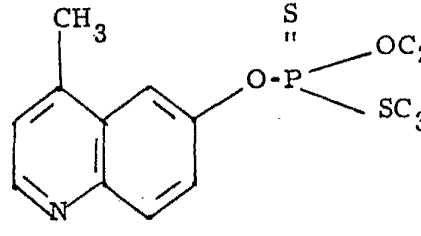
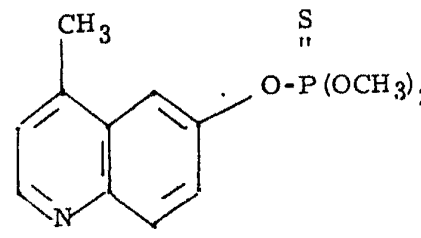
32 g (0, 2 moles) de 6-hidroxi-lepidina (4)

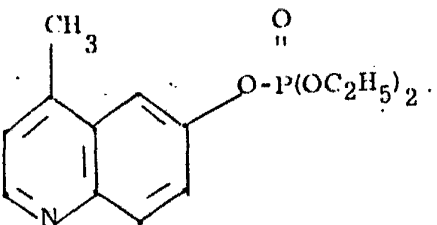
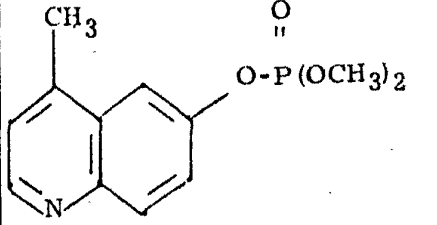
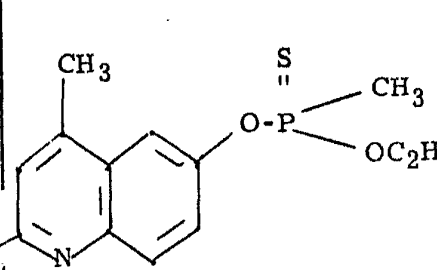
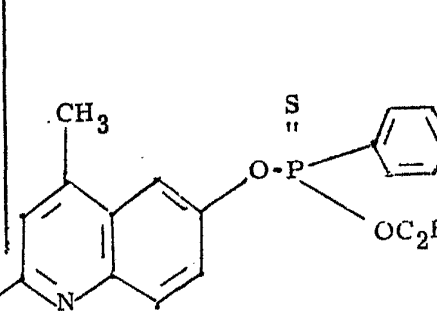
[preparada según Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii, No. 4, páginas 509-514 (1971)] son suspendidos en 200 ml de acetonitrilo y mezclados a 60°C con una solución de 8 g (0 2 moles) de hidróxido de sodio en 8 ml de agua. Subsiguientemente se agita la mezcla durante media hora a 60°C y se le agregan a esta temperatura 38 g (0, 2 moles) de cloruro de éster de ácido metil-O-etil-tionofosfónico. Se calienta la mezcla de reacción durante 3 horas a 70°C y se la agita durante la noche a la temperatura ambiente. Después de separarse por filtración el cloruro de sodio precipitado, se recoge el filtrado en cloroformo, se lava la solución clorofórmica con hidróxido de sodio 2-normal y subsiguientemente con agua hasta la reacción neutra; se separa la fase de disolvente y se la deshidrata, se elimina el disolvente por destilación y se somete el producto de reacción a una destilación inicial bajo presión reducida. Para la eliminación total del piroéster formado concomitantemente, se recoge el producto de reacción en éter y se lo precipita, por introducción de ácido clorhídrico, como hidrocioruro. La sal precipitada es recogida por suc-

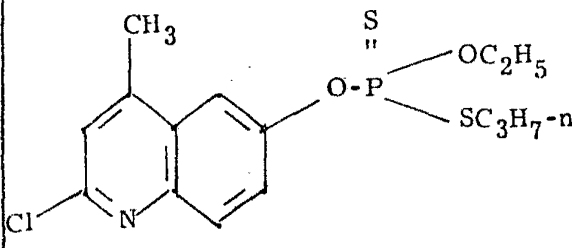
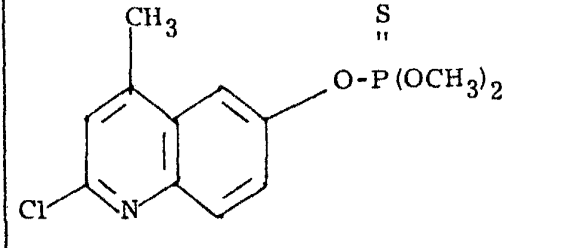
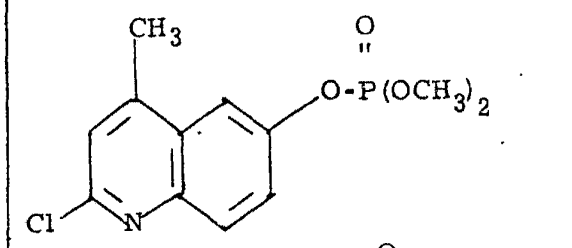
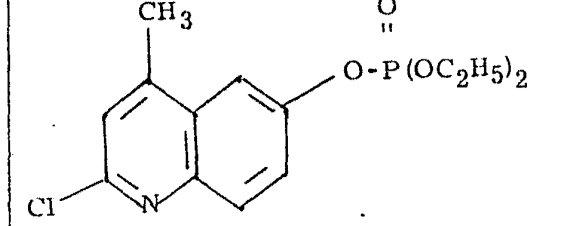
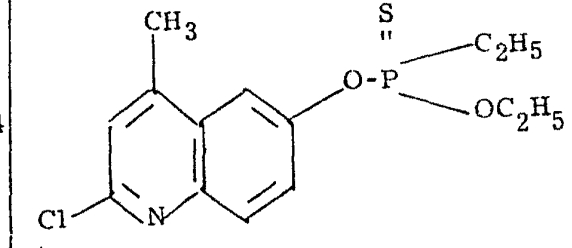
1 ción, disuelta en agua; la solución es ajustada con hidróxido de sodio  
2-normal a la reacción debilmente alcalina, es recogida en cloroformo y  
lavada con agua hasta la reacción neutra. Después de la separación de la  
capa acuosa, se deshidrata la capa orgánica y se elimina el disolvente.  
5 Queda el éster de ácido metil-O-etil-O-[4-lepidin (6)-il]-tionofosfónico  
como en aceite claro con un rendimiento de 26 g (46 % de la teoría); el  
producto tiene el índice de reacción  $n_D^{23} : 1,5955$ .

En forma análoga a la descrita en el Ejemplo  
1,, se preparan los siguientes compuestos:



Ejemplo No.	constitución	rendimiento (% de la teoría)	datos físicos (índice de refracción)
2	 <p>Chemical structure of 6-methyl-2-(phenylethoxy)quinoline. It consists of a quinoline ring system with a methyl group (CH<sub>3</sub>) at the 6-position and a phenylethoxy group (-O-P(=S)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) at the 2-position.</p>	68	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1,6173
3	 <p>Chemical structure of 6-methyl-2-(diethylphosphoryloxy)quinoline. It consists of a quinoline ring system with a methyl group (CH<sub>3</sub>) at the 6-position and a diethylphosphoryloxy group (-O-P(=S)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) at the 2-position.</p>	85	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1,5791
4	 <p>Chemical structure of 6-methyl-2-(diethylphosphoryloxy)quinoline with an n-alkyl group. It consists of a quinoline ring system with a methyl group (CH<sub>3</sub>) at the 6-position and a diethylphosphoryloxy group (-O-P(=S)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-SC<sub>3</sub>H<sub>7-n</sub>) at the 2-position.</p>	53	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1,5907
5	 <p>Chemical structure of 6-methyl-2-(dimethylphosphoryloxy)quinoline. It consists of a quinoline ring system with a methyl group (CH<sub>3</sub>) at the 6-position and a dimethylphosphoryloxy group (-O-P(=S)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) at the 2-position.</p>	62	

Ejemplo No.	constitución	rendimiento (% de la teoría)	datos físicos (índice de refracción)
6	 <p>Chemical structure of 6-methyl-8-(diethylphosphoryl)quinoline. It consists of a quinoline ring system with a methyl group (CH<sub>3</sub>) at position 6 and a diethylphosphoryl group (-O-P(=O)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) at position 8.</p>	68, 5	n <sup>23</sup> <sub>D</sub> : 1, 5384
7	 <p>Chemical structure of 6-methyl-8-(dimethylphosphoryl)quinoline. It consists of a quinoline ring system with a methyl group (CH<sub>3</sub>) at position 6 and a dimethylphosphoryl group (-O-P(=O)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) at position 8.</p>	37, 6	
8	 <p>Chemical structure of 6-methyl-8-(methyl ethylsulfanyl)quinoline. It consists of a quinoline ring system with a methyl group (CH<sub>3</sub>) at position 6, a chlorine atom (Cl) at position 7, and a methyl ethylsulfanyl group (-S(=O)(CH<sub>3</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)) at position 8.</p>	63	n <sup>23</sup> <sub>D</sub> : 1, 5990
9	 <p>Chemical structure of 6-methyl-8-(ethyl phenylsulfanyl)quinoline. It consists of a quinoline ring system with a methyl group (CH<sub>3</sub>) at position 6, a chlorine atom (Cl) at position 7, and an ethyl phenylsulfanyl group (-S(=O)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)) at position 8.</p>	44	

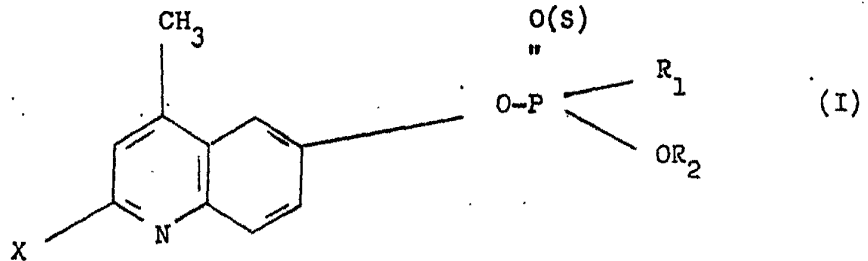
Ejemplo No.	constitución	rendimiento (% de la teoría)	datos físicos (índice de refracción)
10	 <p>Chemical structure of 6-chloro-2-methylquinoline-3-yl diethylphosphine sulfide. The quinoline ring has a methyl group (CH<sub>3</sub>) at position 2, a chlorine atom (Cl) at position 6, and a phosphorus atom at position 3. The phosphorus atom is double-bonded to a sulfur atom (S) and single-bonded to two ethoxy groups (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> and SC<sub>3</sub>H<sub>7-n</sub>).</p>	64	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1,5922
11	 <p>Chemical structure of 6-chloro-2-methylquinoline-3-yl dimethylphosphine sulfide. The quinoline ring has a methyl group (CH<sub>3</sub>) at position 2, a chlorine atom (Cl) at position 6, and a phosphorus atom at position 3. The phosphorus atom is double-bonded to a sulfur atom (S) and single-bonded to two methoxy groups (OCH<sub>3</sub>).</p>	48	
12	 <p>Chemical structure of 6-chloro-2-methylquinoline-3-yl dimethylphosphine oxide. The quinoline ring has a methyl group (CH<sub>3</sub>) at position 2, a chlorine atom (Cl) at position 6, and a phosphorus atom at position 3. The phosphorus atom is double-bonded to an oxygen atom (O) and single-bonded to two methoxy groups (OCH<sub>3</sub>).</p>	50	
13	 <p>Chemical structure of 6-chloro-2-methylquinoline-3-yl diethylphosphine oxide. The quinoline ring has a methyl group (CH<sub>3</sub>) at position 2, a chlorine atom (Cl) at position 6, and a phosphorus atom at position 3. The phosphorus atom is double-bonded to an oxygen atom (O) and single-bonded to two ethoxy groups (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).</p>	58	
14	 <p>Chemical structure of 6-chloro-2-methylquinoline-3-yl diethylphosphine sulfide. The quinoline ring has a methyl group (CH<sub>3</sub>) at position 2, a chlorine atom (Cl) at position 6, and a phosphorus atom at position 3. The phosphorus atom is double-bonded to a sulfur atom (S) and single-bonded to two ethoxy groups (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> and OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).</p>	76	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> : 1,5819

1                    Descrita suficientemente la naturaleza del  
                      invento, así como la manera de realizarse en la práctica, de-  
                      be hacerse constar que las disposiciones anteriormente indi-  
                      cadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto  
5                    no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

                      1.- Procedimiento para preparar ésteres de  
                      ácidos lepidino(tiono)(tiol)-fosfóricos-(fosfónicos), de fór-  
                      mula general

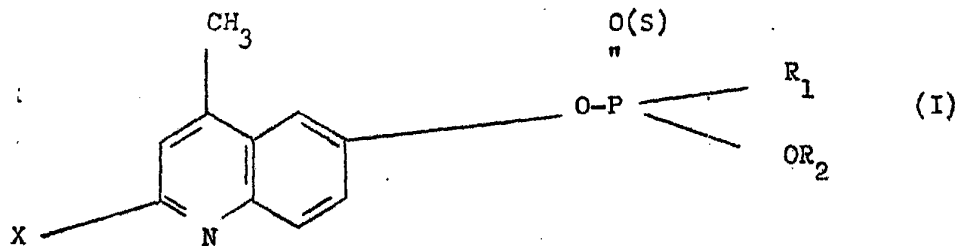
10



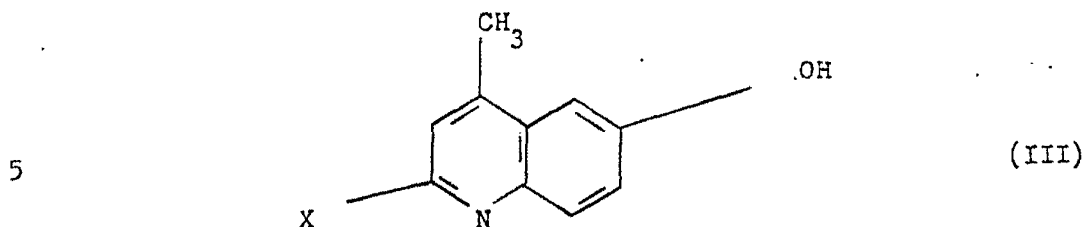
15

                      en la cual  $R_1$  representa alquilo o alcoxi, cada uno con 1 a 6  
                      átomos de carbono, el radical fenilo o n-propilmercapto, mien-  
                      tras que  $R_2$  significa un grupo alquilo de bajo peso molecular  
                      con 1 a 6 átomos de carbono y X cloro o hidrógeno; caracteri-  
                      zado porque se hace reaccionar halogenuros de ésteres de áci-  
20                    dos (tiono)(tiol)-fosfóricos-(fosfónicos) de fórmula

25



1 en la cual  $R_1$  y  $R_2$  tienen los significados arriba definidos,  
con derivados de hidroxil-lepidina de fórmula:



10 en la cual X tiene el significado arriba definido, en forma de  
sus sales alcalinas, alcalinoterreas o de amonio, o en pre-  
sencia de aceptores de ácidos, en disolventes orgánicos iner-  
tes, a temperaturas entre 20 y 80°C, con preferencia entre  
35 y 55°C.

2.- Procedimiento para preparar ésteres de  
ácidos lepidino(tion)(tiol)-fosfóricos-(fosfónicos), tal y como  
queda sustancialmente descrito en la Presente Memoria.

15 Esta Memoria consta de 30 hojas escritas a  
máquina por una sola cara.

Madrid, 24 FEB. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEVEDO Y CAJAL  
P. p. Firmado: L. Gaita Fernández