



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	10 A I
	21	450.805	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		19.8.76.	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 25 36 977.1	20 de agosto de 1.975	Rep. Federal Alemana.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07F, A01N	

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES Y ESTERES DE AMIDAS DE ACIDOS VINIL-DI Y -TRITIOFOSFORICOS Y -FOSFONICOS

71 SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Dr. Wolfgang Hofer., Dr. Fritz Maurer., Dr. Hans-Jochem Riebel., Dr. Rolf Schröder., Dr. Paul Uhrhan., Dr. Bernhard Homeyer, Dr. Ingeborg Hammann

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO

1

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos ésteres y amidas de ésteres de ácidos vinil-di- y -tritifosfóricos y -fosfónicos que tienen propiedades insecticidas y acaricidas.

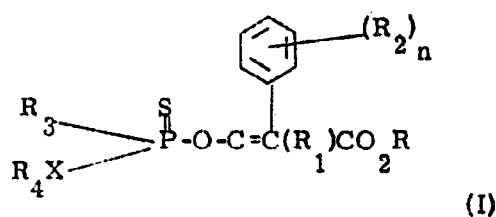
5

Ya es conocido que ésteres de ácidos vinilfosfóricos y vinitionofosfóricos, por ejemplo ésteres de ácidos O,O-dimetil-O-[1-(2,4,5-triclorofenil)-2-cloro-vinil]-fosfórico y O,O-dimetil-O-[1-(4-nitrofenil)-2-carboxi-vinil]-tionofosfórico, tienen un efecto insecticida y acaricida (compárese: Solicitud de patente japonesa publicada 18,736/62 y Patente norte-americana 3,102,842).

10

Ahora se ha encontrado que los nuevos ésteres y ésteres de amidas de ácidos vinil-di y -tritifosfóricos y -fosfónicos de la fórmula

15



en la cual significan

20

$R$  y  $R_4$  radicales alquilo iguales o diferentes con 1 a 6 átomos de carbono cada uno,

$R_1$  hidrógeno o metilo,

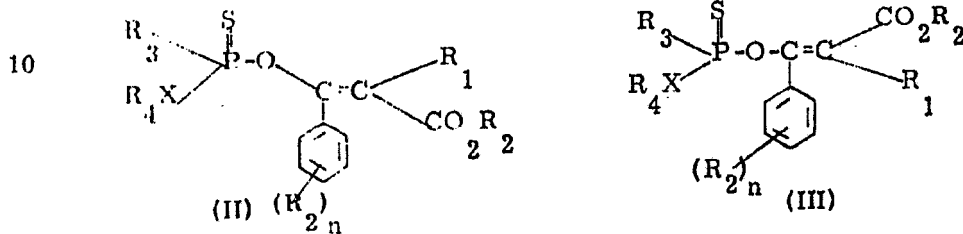
$R_2$  ciano, halógeno, alquilo, alcoxi o alquiltio con cada vez 1 a 4 átomos de carbono por radical alquilo o fenilo,

25

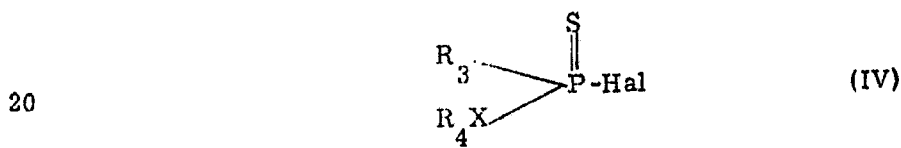
$R_3$  alquilo, alquiltio o alquilamino con 1 a 6 átomos de carbono

1 o fenilo y  
N oxígeno o azufre, mientras que  
n representa cero o un número entero de 1 a 5.  
se distinguen por una fuerte eficacia insecticida y acaricida.

5 En esto, la fórmula general (I) incluye los corresp.  
isómeros cis y trans de la constitución (II) y (III), respectivamente, así  
como las mezclas de estos componentes:

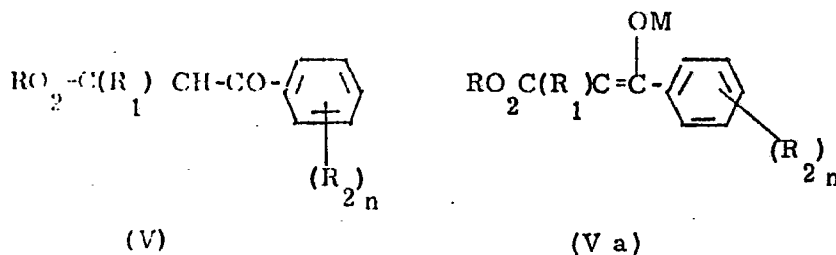


Además se ha encontrado que los nuevos  
ésteres y ésteres de amidas de ácidos vinil-di- y -tritifosfóricos  
15 y -fosfónicos de la fórmula (I) son obtenidos si halogenuros de corres-  
pondientes ésteres, respectivamente amidas de ésteres, de ácidos di-  
y tritifosfóricos y -fosfónicos, respectivamente de la fórmula



en la cual  
R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y X tienen los significados arriba indicados y  
Hal representa halógeno, preferiblemente cloro,  
25 se hacen reaccionar con derivados de ésteres alquílicos de ácido benzoi-

1 acético de la forma (V) o su forma de enol (Va)



en cuyas fórmulas

R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y n tienen los significados arriba indicados y

M representa hidrógeno o un equivalente de álcali, metal alcalinotérreo o amonio,

10

eventualmente en presencia de un aceptor de ácido y eventualmente en presencia de un disolvente o diluyente.

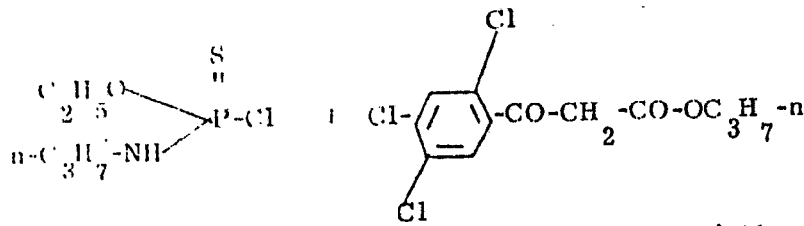
Sorprendentemente, los ésteres y ésteres de amidas de ácidos vinil-di y -tritifosfóricos y -fosfónicos según la invención muestran un efecto insecticida y acaricida mejor que los correspondientes ésteres de ácidos vinilfosfóricos y viniltionofosfóricos anteriormente conocidos del estado de la técnica de una constitución análoga y de igual orientación de actividad. Por consiguiente, los productos según la presente invención representan un verdadero enriquecimiento de la técnica.

20

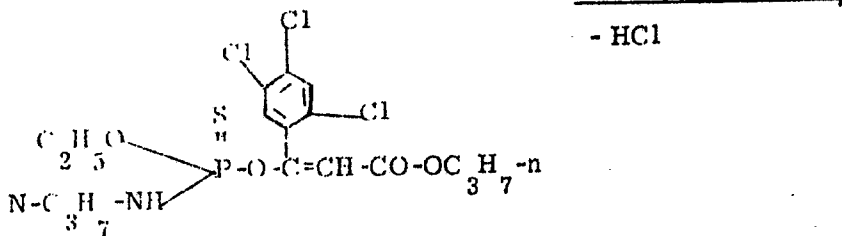
Si como materiales de partida se emplean a título de ejemplo, cloruro de amida de éster de ácido O-etil-N-n-propiltionofosfórico y éster n-propílico de ácido 2,4,5-triclorobenzoilacético, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:

25

1



5



10

Las sustancias de partida a emplear están terminantemente definidas en forma general por las fórmulas (IV) y (V), respectivamente (V a). En las mismas, sin embargo, de preferencia representan,

- R alquilo lineal o ramificado con 1 a 3 átomos de carbono,
- R<sub>4</sub> alquilo lineal o ramificado con 1 a 5 átomos de carbono,
- R<sub>2</sub> ciano, fluor, cloro, bromo, yodo, fenilo, metilo, etilo, metoxi, etoxi, metiltio, etiltio,
- R<sub>3</sub> fenilo, alquilo lineal o ramificado, alquiltio o monoalquilamino con cada vez 1 a 5 átomos de carbono por radical alquilo,
- X oxígeno y
- n cero o un número entero de 1 a 3.

20

25

Los ésteres y ésteres de amidas de ácidos vinyl-di- y -tritifosfóricos y -fosfónicos requeridos como productos de partida, son conocidos y pueden ser preparados según procedimientos

1 usuales.

Como ejemplos sean mencionados en detalle:

Cloruros de diésteres de los ácidos O,S-dimetil-, O,S-dietil-, O,S-  
di-n-propil-, O,S-di-iso-propil-, O,S-di-n-butil-, O,S-di-iso-butil-,  
O,S-di-ter-butil-, O-etil-S-n-propil-, O-etil-S-iso-propil-, O-etil-  
5 S-n-butil-, O-etil-S-sec-butil-, O-n-propil-S-etil-, O-n-propil-  
S-iso-propil-, O-n-butil-S-n-propil y O-sec-butil-S-etiltionofosfóricos  
además, cloruros de ésteres de los ácidos O-metil-, O-etil-, O-n-  
propil-, O-iso-propil-, O-n-butil-, O-iso-butil-, O-sec-butil-,  
O-ter-butil-, y O-n-pentilmetano-, etano-, -n-propano-, -iso-propano-,  
10 -n-butano-, -iso-butano-, -ter-butano-, -sec-butano-, n-pentano- y  
-feniltionofosfónicos: además,  
Cloruros de amidas de ésteres de los ácidos O-metil-N-metil-, O-etil-  
N-metil-, O-n-propil-N-metil-, O-iso-propil-N-metil-, O-n-butil-  
N-metil-, O-sec-butil-N-metil-, O-metil-N-etil-, O-etil-N-etil-,  
15 O-n-propil-N-etil-, O-iso-propil-N-etil-, O-n-butil-N-etil-, O-sec-  
butil-N-etil-, O-metil-N-n-propil-, O-etil-N-n-propil-, O-n-propil-  
N-n-propil-, O-n-propil-N-n-butil-, O-iso-propil-N-etil-, O-iso-propil-N-  
n-butil- y O-ter-butil-N-etiltionofosfóricos, y  
Cloruros de ésteres de los ácidos S-metil-, S-etil-, S-n-propil-, S-  
20 iso-propil-, S-n-butil-, S-sec-butil-, S-iso-butil-, S-ter-butil y  
S-n-pentilmetano-, -etano-, -n-propano-, -iso-propano-, -n-butano-,  
-iso-butano-, -sec-butano-, -ter-butano- y fenil-tionofosfónicos:  
además.  
Cloruros de ésteres de amidas de los ácidos S-metil-N-metil-, S-etil-  
25 N-etil-, S-n-propil-N-etil-, S-iso-propil-N-etil y S-n-propil-N-n-

POOR  
QUALITY

1 propil-tioctionofosfóricos.

Los derivados de ésteres alquílicos de ácido benzoilacético (V), respectivamente (V a), a emplear como productos de partida, en su mayor parte, están descriptos también en la literatura y pueden ser preparados según los métodos usuales (compárese: por ejemplo Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. Alemana No. 2. 343. 974, Patentes norte-americanas Nos. 2. 407. 942 y 2. 367. 632): los respectivos ésteres de ácido  $\alpha$ -benzoilpropiónico son obtenibles, según procedimientos conocidos de la literatura, a partir de las sales sódicas de los correspondientes ésteres alquílicos de ácido benzoilacético por metilación.

Como ejemplos sean mencionados en detalle. Esteres metílicos, etílicos, n-propílicos e iso-propílicos de los ácidos 4-ciano-, 4-fenilo-, 4-cloro-, 4-bromo-, 4-fluor-, 4-yodo-, 4-etiltio-, 4-metiltio-, 4-metoxi-, 4-etoxi-, 4-metilo-, 4-etil-, 2-cloro-, 2-bromo-, 2-yodo-, 2-fluor-, 2-metil-, 2-etil-, 2-metoxi-, 2-etoxi-, 2-metiltio-, 2-etiltio-, 2-ciano-, 2,4-dicloro-, 2,4-dibromo-, 2,4-difluor-, 2,4-diyodo-, 2,4-dimetil-, 2,4-dietil-, 2,5-dimetil-, 2,5-dietil-, 2,4,5-tricloro-, 2,4,5-tribromo-, y 2,4,5-triyodo-benzoilacéticos; además. Esteres metílicos, etílicos, n-propílicos e iso-propílicos de los ácidos  $\alpha$ -[4-ciano-, 4-fenil-, 4-cloro-, 4-bromo-, 4-fluor-, 4-yodo-, 4-etiltio-, 4-metiltio-, 4-metoxi-, 4-etoxi-, 4-etoxi-, 4-metil- 4-etil-, 2-cloro, 2-bromo-, 2-yodo-, 2-fluor-, 2-metil-, 2-etil-, 2-metoxi-, 2-etoxi-, 2-metiltio-, 2-etiltio-, 2-ciano-, 2,4-dicloro-, 2,4-dibromo-, 2,4-difluor-,

1 2,4-diyodo-, 2,4-dimetil-, 2,4-dietil-, 2,5-dimetil-, 2,5-dietil-,  
2,4,5-tricloro-, 2,4,5-tribromo y 2,4,5-triyodo-benzoil-7-propiónicos.

El procedimiento para la producción de los  
compuestos según la invención es realizado preferiblemente con el em-  
5 pleo concomitante de disolventes o diluyentes apropiados. Como tales  
entran en consideración prácticamente todos los disolventes orgánicos  
inertes. A éstos pertenecen particularmente hidrocarburos alifáticos  
y aromáticos eventualmente saturados, tales como benceno, tolueno, xileno,  
bencina, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, cloro-  
10 benceno: éteres, por ejemplo éter dietílico y éter dibutílico, dioxano, ade-  
más, cetonas, por ejemplo acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona y  
metilisobutilcetona-, además, nitrilos, tales como acetonitrilo y propio-  
nitrilo.

Como aceptores de ácidos pueden encontrar apli-  
15 cación todos los usuales agentes ligadores de ácido. Comprobaron ser  
particularmente eficaces carbonatos y alcoholatos de álcali, tales como  
los carbonatos, metilatos y etilatos de sodio y de potasio, ter-butilato de  
potasio; además, aminas alifáticas, aromáticas o heterocíclicas, por ejem-  
plos: trietilamina, trimetilamina, dimetilanilina, dimetilbencilamina y piri-  
20 dina.

La temperatura de reacción puede ser variada  
dentro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja entre 0° y 120°C,  
preferiblemente entre 40° y 70°C.

La reacción se lleva a cabo generalmente a la  
25 presión normal.



1 A los insectos chupadores pertenecen esencialmente pulgones (Aphidae), tales como el pulgón verde del duraznero (Myzus persicae), el pulgón negro de las habichuelas (Doralis fabae), el pulgón de la avena (Rhopalosiphum padi), el pulgón de las arvejas (Macrosiphum pisi), el pulgón de las papas (Macrosiphum solanifolii) 5 además, el pulgón de agalla del grosellero (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, cochinillas (Coccina), por ejemplo, la cochinilla de la hiedra (Aspidiotus hederae), la cochinilla de los agrios (Lecanium hesperidum), así como el pulgón pegajoso (Pseudococcus maritimus) tisanopteros (Thysanoptera), tales como (Hercinothrips femoralis), y chinches, por ejemplo, la chinche de las remolachas (Piesma quadrata), la chinche del algodón (Dysdercus intermedium), la chinche de cama (Cimex lectularius), 10 la chinche feroz (Rhodnius prolixus) y la chinche de Chagas (Triatoma infestans); además, cigarras, tales como Euscelis bilobatus y Nephrotettix bipunctatus.

En cuanto a los insectos mordedores, principalmente han de mencionarse las orugas de mariposas (Lepidoptera), tales como la palomilla de las coles (Plutella maculipennis), la lagarta peluda (Lymantria dispar), la esfinge ano de oro (Euproctis chrysorrhoea), la oruga de librea (Malacosoma neustria); además, la noctuela de las coles (mamestra brassicae) y la noctuela de los sembrados (Agrotis segetum), la gran piéride de las coles (Pieris brassicae), la pequeña falena invernal (Cheimatobia brumata), la lagarta pequeña de la encina (Tortrix viridana), 25

1 la oruga negra de antiope (*Laphygma frugiperda*) y la rosquilla negra del algodón egipcio (*Prudenia litura*); además, la polilla de textiles (*Hyponomeuta padella*), la polilla de la harina (*Ephestia kühniella*) y la gran polilla de la cera (*Galleria mellonella*).

5 Además, a los insectos mordedores pertenecen los coleópteros (Coleoptera), por ejemplo el gorgojo (*Sitophilus granarius*): (*Calandra granaria*), la dorifora (*Leptinotarsa decemlineata*), la crisomela de la romaza (*Gastrophysa viridula*), la crisomela del rábano picante (*Phaedon cochleariae*), el escarabajo brillante de la colza (10 *Meligethes aeneus*), el coleóptero del frambueso (*Byturus tomentosus*), el gorgojo de las habichuelas (*Bruchidius = Acanthoscelides obtectus*), el dermesto (*dermestes frischi*), el escarabajo de Khapra (*Trogoderma granarium*), el gorgojo pardo rojizo de la harina de arroz o tribolío castaño (15 *Tribolium castaneum*), el gorgojo del maíz (*Calandra o Sitophilus zeamais*), el anobio de pan (*Stegobium paniceum*), el tenebrio común (*Tenebrio molitor*) y la carcoma dentada de los cereales (*Oryzaephilus surinamensis*), pero también las especies que habitan en la tierra, por ejemplo larvas de eláteros (*Agriotes spec.*) y larvas de abejorros (*Melolontha melolontha*); cucarachas, tales como cucaracha alemana (*Blattella germanica*), la cucaracha americana (*Periplaneta americana*), la cucaracha de Madeira (*Leucophaea o Rhyparobia madeirae*), la cucaracha negra de las cocinas (*Blatta orientalis*), la cucaracha gigante (*Blaberus giganteus*) y la cucaracha gigante negra (*Blaberus fuscus*), así como *Henschoutedenia flexivitta*; además, ortópteros, por ejemplo el grillo (20 *Acheta domesticus*); comejenes, tales como los comejenes de tierra

25

1 (Reticulitermes flavipes) e himenópteros, tales como las hormigas,  
la hormiga de la pradera (Lasius niger).

Los dípteros comprenden esencialmente las  
moscas, tales como las drosófilas (Drosophila melanogaster), la mos-  
5 ca de frutas del Mediterraneo (Ceratitis capitata), la mosca doméstica  
(Musca domestica), la pequeña mosca doméstica (Fannia canicularis);  
la mosca brillante (Phormia aegina) y el moscón azul de la carne (Ca-  
lliphora erythrocephala), así como el tábano (Stomoxys calcitrans).  
además mosquitos, por ejemplo cénzalos, tales como el mosquito de  
10 la fiebre amarilla (Aedes aegypti), el mosquito doméstico (Culex pipiens)  
y el mosquito de la malaria (Anopheles stephensi).

A los ácaros (Acari) pertenecen particular-  
mente los ácaros hiladores (Tetranychidae), tales como el ácaro hila-  
dor de habichuelas (Tetranychus telarius = Tetranychus althaeae o  
15 Tetranychus urticae) y el ácaro hilador de los frutales (Paratetranychus  
pilosus = Panonychus ulmi), ácaros de agallas, por ejemplo el ácaro de  
agalla del grosellero (Eriophyes ribis) y tarsonemidos, por ejemplo el  
ácaro amarillo o de la punta de brotes (Hemitarsonemus latus) y el ácaro  
del fresal o de ciclámenes (Tarsonemus pallidus); finalmente el arador del  
20 cuero (Ornithodoros moubata).

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

POOR  
QUALITY

1 álcalis sobre bases encaladas.

Las sustancias activas según la invención pueden ser llevadas a las siguientes formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas se preparan en forma en si conocida por ejemplo por mezclado de las sustancias activas con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos, gases licuados que se encuentran bajo presión y/o sustancias portadoras sólidas, eventualmente bajo utilización de agentes tensioactivos, vale decir emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes espumantes. En caso de utilización de agua como diluyente, pueden utilizarse, como disolventes auxiliares por ejemplo también solventes orgánicos. Como disolventes líquidos entrabásicamente en consideración: hidrocarburos aromáticos tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos, hidrocarburos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano, parafinas por ejemplo fracciones de petróleo, alcoholes tales como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres, cetonas tales como acetona, metilacetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, solventes polares fuertes tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua, bajo agentes diluyentes o portadores gaseosos licuados, se entienden aquellos líquidos que son gaseosos a temperatura normal y bajo presión normal, por ejemplo gases propulsores de aerosol, tales como hidrocarburos halogenados por ejemplo, freon, como portadores sólidos entran en consideración minerales naturales molidos tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulguita,

1 montmorillonita o tierra de diatomeas, y minerales sintéticos molidos,  
tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y sili-  
catos, como agentes emulsionantes y/o espumantes entran en considera-  
ción: emulsionantes no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres polioxi-  
5 etilénicos de ácidos grasos, éteres polioxietilénicos de alcoholes grasos,  
por ejemplo éter alquilarilpoliglicólico, alquilsulfonatos, alquilsulfatos y  
arilsulfonatos; como agentes dispersantes: por ejemplo lignina, lejas  
de desecho de sulfito y metilcelulosa.

10 Las sustancias activas según el invento pue-  
den estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras substan-  
cias activas conocidas.

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

15 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, concentra-  
dos emulsionables, emulsiones, espumas, suspensiones, polvos rociables,  
pastas, polvos solubles, agentes de espolvoreo y granulados. La apli-  
20 cación es efectuada en la forma usual, por ejemplo, por rociada, pulveri-  
zación, nebulización, espolvoreo, esparcimiento, fumigación, gasifica-  
ción, riego, recubrimiento o incrustación.

Las concentraciones de la sustancia activa en  
las preparaciones listas para aplicar, pueden variar dentro de límites am-  
25 plios. Por lo general, están entre 0,0001 y 10%, preferiblemente entre

1 0,01 y 1%.

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

5 de un 100%.

Ejemplo "A"

Ensayo con Myzus (efecto por contacto)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico

10

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.

15

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.

20

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

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

TABLA 1

(Ensayo con Myzus)

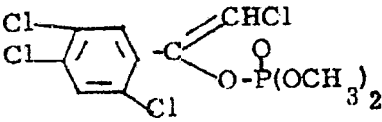
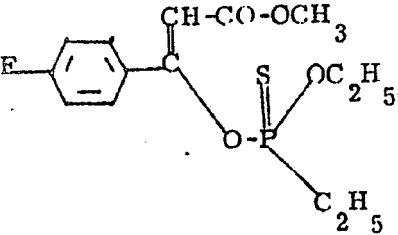
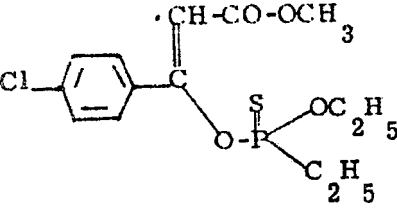
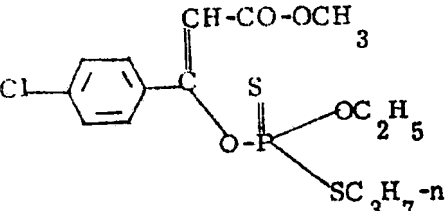
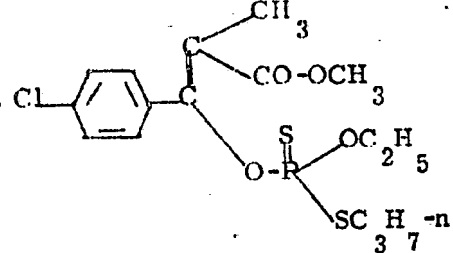
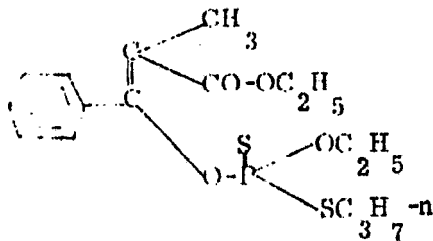
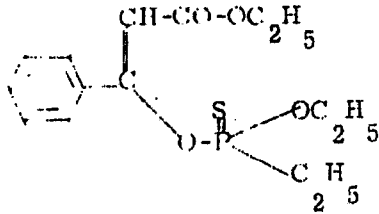
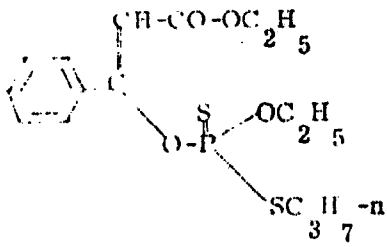
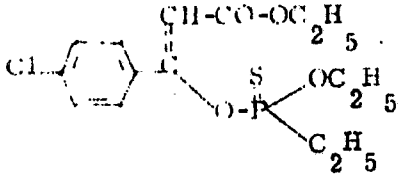
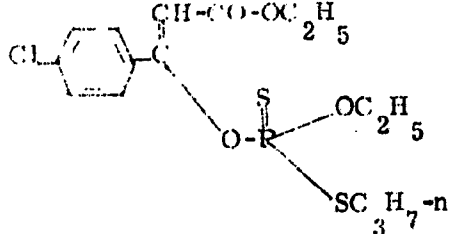
Substancia activa	Concentración de la substancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 1 día.
 <p>(conocido)</p>	0,1	0
	0,1	100
	0,1	99
	0,1	100
	0,1	100

TABLA 1 (continuación)

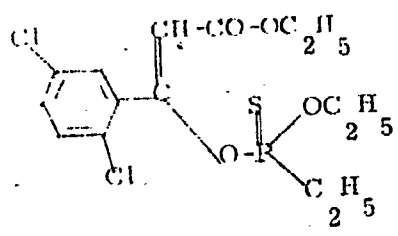
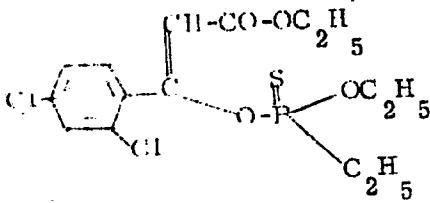
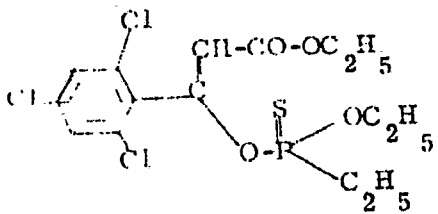
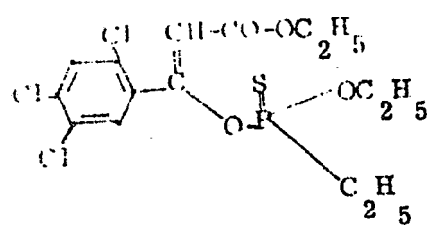
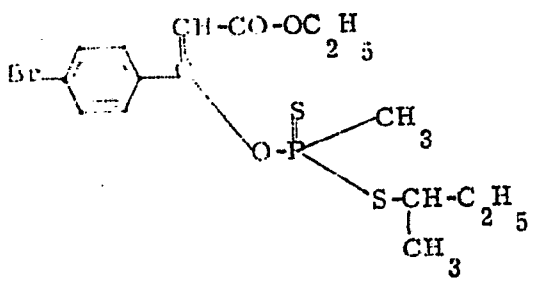
(Ensayo con Myzus)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 1 día.
	0,1	100
	0,1	100
	0,1	100
	0,1	100
	0,1	100

**POOR  
QUALITY**

TABLA 1 (continuación)

(Ensayo con Myzus)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 1 día.
	0,1	100
	0,1	100
	0,1	100
	0,1	100
	0,1	100

**POOR QUALITY**

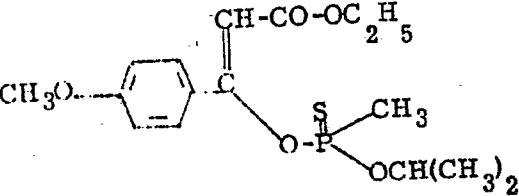
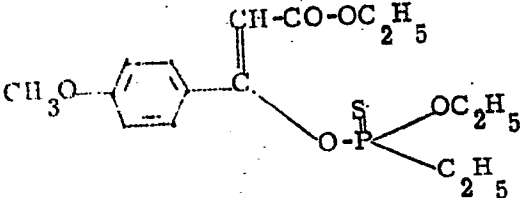
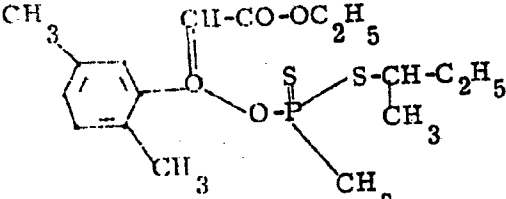
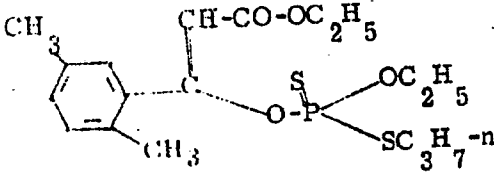
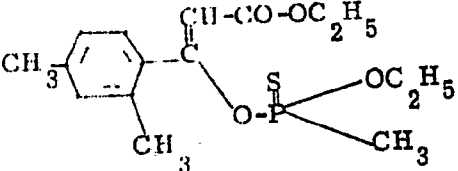
**TABLA 1 (continuación)**

(Ensayo con Myzus)

Substancia activa	Concentración de la substancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 1 día
<p>Chemical structure: A phosphorus atom is bonded to a sulfur atom, an oxygen atom, and two ethyl groups (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). The oxygen atom is bonded to a propyl chain (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) which is attached to a carbonyl group (C=O). The carbonyl carbon is also bonded to a bromophenyl ring (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br).</p>	0,1	99
<p>Chemical structure: A phosphorus atom is bonded to a sulfur atom, an oxygen atom, a methyl group (CH<sub>3</sub>), and a dimethyl ether group (OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). The oxygen atom is bonded to a propyl chain (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) which is attached to a carbonyl group (C=O). The carbonyl carbon is also bonded to a phenyl ring (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).</p>	0,1	100
<p>Chemical structure: A phosphorus atom is bonded to a sulfur atom, an oxygen atom, a methyl group (CH<sub>3</sub>), and a thioether group (-S-CH(CH<sub>3</sub>)-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). The oxygen atom is bonded to a propyl chain (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) which is attached to a carbonyl group (C=O). The carbonyl carbon is also bonded to a phenyl ring (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).</p>	0,1	100
<p>Chemical structure: A phosphorus atom is bonded to a sulfur atom, an oxygen atom, an ethyl group (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), and a thioether group (-S-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-n). The oxygen atom is bonded to a propyl chain (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) which is attached to a carbonyl group (C=O). The carbonyl carbon is also bonded to a methylphenyl ring (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>).</p>	0,1	100
<p>Chemical structure: A phosphorus atom is bonded to a sulfur atom, two ethyl groups (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), and a methyl group (CH<sub>3</sub>). The oxygen atom is bonded to a propyl chain (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) which is attached to a carbonyl group (C=O). The carbonyl carbon is also bonded to a methylphenyl ring (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>).</p>	0,1	100

TABLA 1 (continuación)

(Ensayo con Myzus)

Substancia activa	Concentración de la substancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 1 día
	0,1	99
	0,1	100
	0,1	100
	0,1	100
	0,1	100

**POOR  
QUALITY**

**TABLA 1** (continuación)

(Ensayo con Myzus)

Substancia activa	Concentración de la substancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 1 día
	0,1	100
	0,1	100
	0,1	100
	0,1	100



TABLA 2

(Ensayo con *Tetranychus/resistente*)

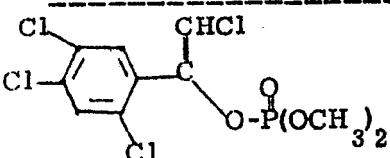
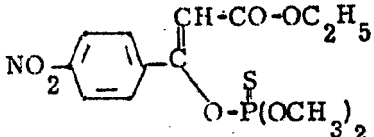
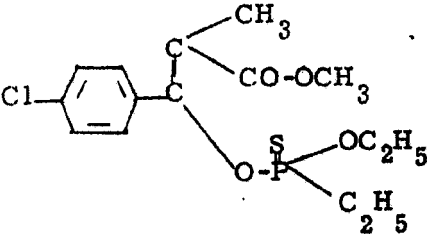
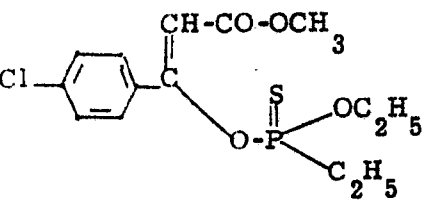
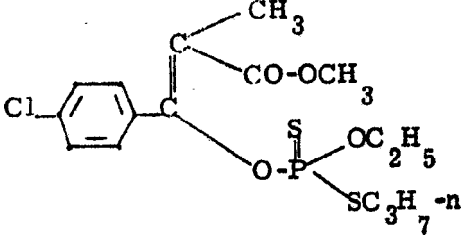
Substancia activa	Concentración de la substancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 2 días
 <p>(conocido)</p>	0,1	0
 <p>(conocido)</p>	0,1	0
	0,1	100
	0,1	99
	0,1	100

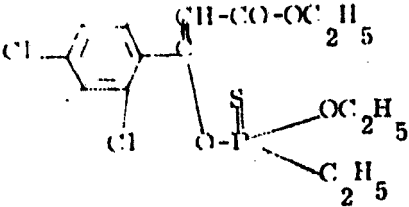
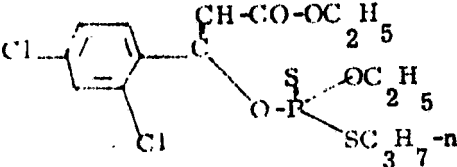
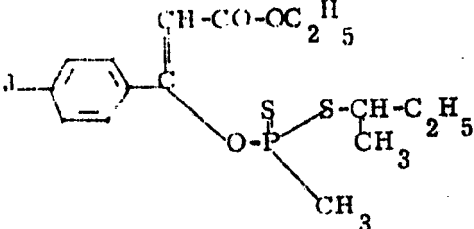
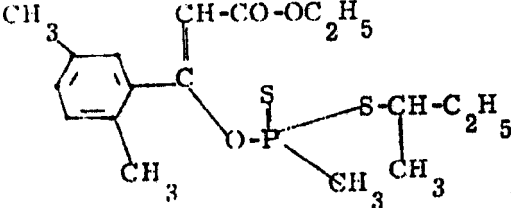
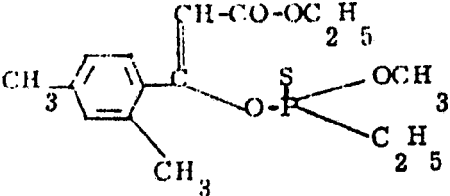
TABLA 2 (continuación)

(Ensayo con *Tetranychus/resistente*)

Substancia activa	Concentración de la substancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 2 días
<chem>CC(=O)OC=C(c1ccc(Cl)cc1)OP(=S)(OCC)SCC</chem>	0,1	100
<chem>CC(=O)OC=C(c1ccccc1)OP(=S)(OCC)OCC</chem>	0,1	98
<chem>CC(=O)OC=C(c1ccccc1)OP(=S)(OCC)SCC</chem>	0,1	100
<chem>CC(=O)OC=C(c1ccccc1)OP(=S)(OCC)OCC</chem>	0,1	100
<chem>CC(=O)OC=C(c1ccccc1)OP(=S)(OCC)SCC</chem>	0,1	100

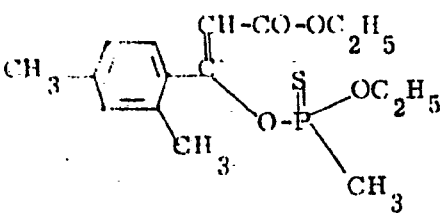
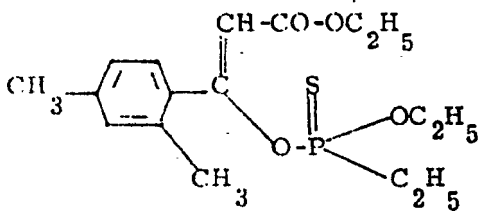
TABLA 2 (continuación)

(Ensayo con *Tetranychus/resistente*)

Substancia activa	Concentración de la substancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 2 días
	0,1	100
	0,1	99
	0,1	100
	0,1	100
	0,1	100

**POOR QUALITY**

TABLA 2 (continuación)  
(Ensayo con *Tetranychus/resistente*)

Substancia activa	Concentración de la substancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 2 días
	0,1	100
	0,1	95

1 Ejemplo "C"

Ensayo de concentración límite / insectos habitantes en el suelo I

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

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

5 Emulsivo : 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico

Para obtener una preparación adecuada de  
substancia 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  
10 deseada.

Se mezcla la preparación de sustancia activa  
intimamente con tierra, en esto, la concentración de la sustancia ac-  
tiva en la preparación no tiene prácticamente ninguna importancia,  
decisiva es tan solo la cantidad en peso de la sustancia activa por  
15 unidad de volumen de la tierra, cuya cantidad se indica en ppm (= mg/li-  
tro). Se introduce la tierra en macetas y se dejan éstas en reposo a la tem-  
peratura ambiente.

Al cabo de 24 horas, se introducen los anima-  
les de ensayo en la tierra tratada y, al cabo de otros 2 a 7 días, se deter-  
20 mina 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 to-  
davía un número de insectos de ensayo exactamente igual que en la tierra  
testigo no tratada.

25 Las sustancias activas, sus cantidades de apli-  
cación y los resultados constan en la siguiente tabla:

**POOR  
QUALITY**

TABLA 3

Ensayo de concentracion limite/insectos habitantes en el suelo I

( Cresas de Phorbia antiqua en el suelo)

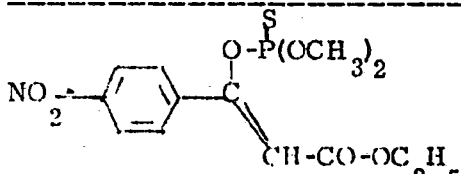
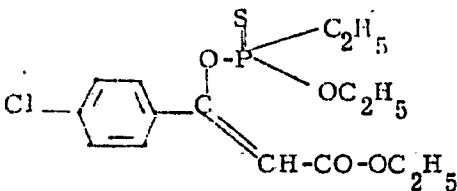
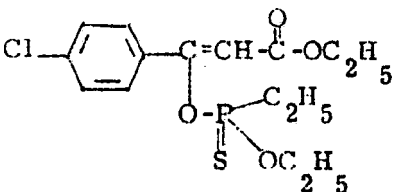
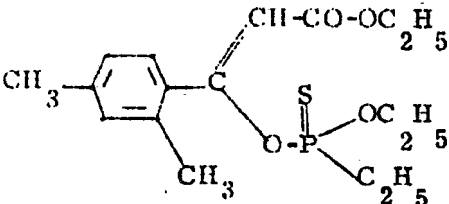
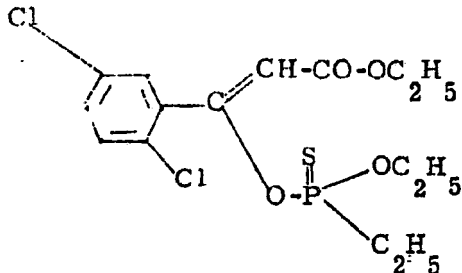
Substancia activa	grado de destruccion en % a una concentracion de la substancia activa de 5 ppm
 <p>(conocido)</p>	0
	100
	100
	100
	100

TABLA 3 (continuación)

Ensayo de concentración limite / insectos habitantes en el suelo 1

(Cresas de Phorbia antiqua en el suelo)

Substancia activa	grado de destrucción en % a una concentración de la substancia activa de 5 ppm,
	100
	100
	100
	100
	100

POOR QUALITY

1 Ejemplo "D"

Ensayo de concentración límite / insectos habitantes en el suelo II

Insecto de ensayo: Larvas de Tenebrio molitor en el suelo

Disolvente : 3 partes en peso de acetona

5 Emulsivo : 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico

Para obtener una preparación adecuada de substancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la substancia 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.

10 Se mezcla la preparación de substancia activa intimamente con tierra. En esto, la concentración de la substancia activa en la preparación no tiene prácticamente ninguna importancia decisiva es tan solo la cantidad en peso de la substancia activa por unidad de volumen de la tierra, cuya cantidad se indica en ppm (= mg/litro). Se introduce  
15 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 substancia activa, contándose los insectos de ensayo muertos y vivos. El grado de efecto es de un 100%, si todos los  
20 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 substancias activas, sus cantidades de aplicación y los resultados constan en la siguiente tabla:

**POOR  
QUALITY**

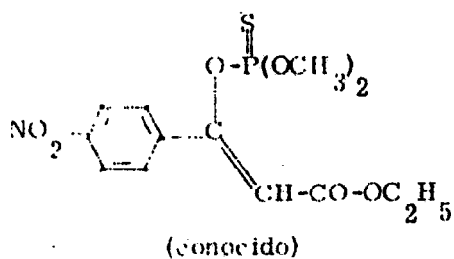
TABLA 4

Ensayo de concentración limite/insectos habitantes  
en el suelo II

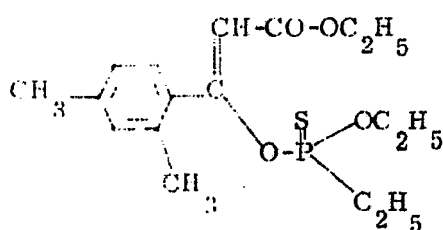
(Larvas de Tenebrio molitor en el suelo)

Substancia  
Activa

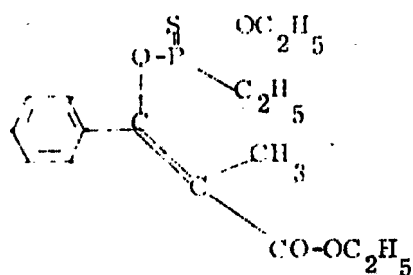
grado de destrucción en % a una  
concentración de la substancia  
activa de 5 ppm.



0



100



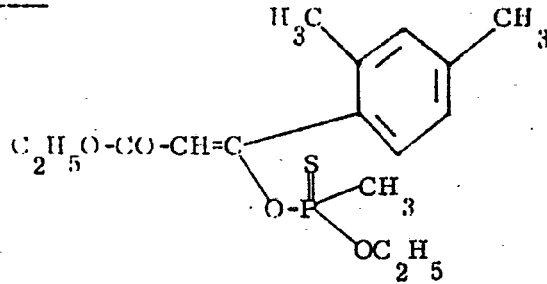
100

---

**POOR  
QUALITY**

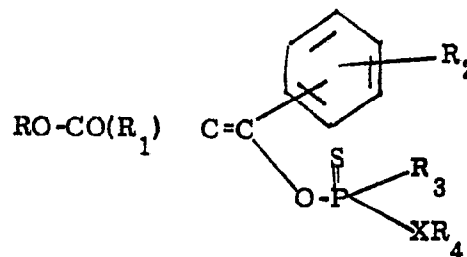
Ejemplos de Preparación


Ejemplo 1:




En una mezcla de 22 g (0,1 mol) de éster etílico de ácido 2,4-dimetilbenzoilacético, de 12,3 g (0,11 moles) de ter-butilato de potasio y de 250 ml de acetonitrilo, se instalan sin refrigeración 15,8 g (0,1 mol) de cloruro de éster de ácido O-etilmetano= tionofosfónico. Entonces se calienta la mezcla de reacción a 60°C y se la agita durante 3 horas a esta temperatura. Después del enfriamiento hasta la temperatura ambiente, se agregan 400 ml de tolueno. Entonces se agita la mezcla tres veces cada vez con 200 ml de agua, se deshidrata la solución toluénica con sulfato de sodio y se elimina el disolvente por destilación bajo presión reducida. El residuo es sometido a la llamada "destilación inicial". Se obtienen 26 g (76% de la teoría) de éster de ácido O-etil-O-[1-(2,4-dimetilfenil)-2-carboxivinil]-metanotiofosfónico en forma de un aceite pardo con el índice de refracción  $n_D^{20} : 1,5403$ .





En forma análoga pueden prepararse los siguientes compuestos de la fórmula







Ejemplo N <sup>o</sup>	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	X	rendimiento (% de la teoría)	datos físicos (índice de refracción)
2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-OCH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	84	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,5602
3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	-NH-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	10	n <sub>D</sub> <sup>21</sup> : 1,5440
4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	-SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	40	n <sub>D</sub> <sup>21</sup> : 1,5536
5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	58	n <sub>D</sub> <sup>24</sup> : 1,5481
6	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	0	57	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1,5470
7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cn	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	53	n <sub>D</sub> <sup>21</sup> : 1,5415
8	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	72	n <sub>D</sub> <sup>24</sup> : 1,5508
9	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl		-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	51	n <sub>D</sub> <sup>24</sup> : 1,5818
10	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	-SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	72	n <sub>D</sub> <sup>24</sup> : 1,5625
11	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	62	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1,5315



Ejemplo Nº	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	X
2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-OCH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	-NH-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	-SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
6	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	0
7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cn	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
8	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
9	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl		-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
10	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl	-SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
11	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0



X	rendimiento (% de la teoría)	datos físicos (índice de refracción)
0	84	$n_D^{20}$ : 1,5602
0	10	$n_D^{21}$ : 1,5440
0	40	$n_D^{22}$ : 1,5536
0	58	$n_D^{24}$ : 1,5481
so 0	57	$n_D^{23}$ : 1,5470
0	53	$n_D^{22}$ : 1,5415
0	72	$n_D^{24}$ : 1,5508
0	51	$n_D^{24}$ : 1,5818
0	72	$n_D^{24}$ : 1,5625
0	62	$n_D^{23}$ : 1,5315

Ejemplo Nº	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	X	Rendimiento (% de la teoría)	datos físicos (Índice de refracción)
12	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-NH-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	46	<sup>23</sup> <sub>D</sub> : 1,5272
13	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H		-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	51	<sup>23</sup> <sub>D</sub> : 1,5700
14	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	47	<sup>24</sup> <sub>D</sub> : 1,5482
15	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	4-OCH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	97	<sup>23</sup> <sub>D</sub> : 1,5435
16	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	4-OCH <sub>3</sub>		-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	71	<sup>23</sup> <sub>D</sub> : 1,5690
17	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	4-OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	0	59	<sup>23</sup> <sub>D</sub> : 1,5399
18	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4- 	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	0	45	<sup>23</sup> <sub>D</sub> : 1,5900
19	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2,4,5-Cl		-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	53	<sup>24</sup> <sub>D</sub> : 1,5829
20	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2,4,5-Cl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	44	<sup>24</sup> <sub>D</sub> : 1,5594
21	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-SCH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	70	<sup>24</sup> <sub>D</sub> : 1,5663

Ejemplo N <sup>o</sup>	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	X
12	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-NH-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
13	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H		-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
14	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
15	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	4-OCH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
16	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	4-OCH <sub>3</sub>		-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
17	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	4-OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	0
18	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4- 	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	0
19	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2,4,5-Cl		-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
20	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2,4,5-Cl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
21	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-SCH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0

X	Rendimiento (% de la teoría)	datos físicos (índice de refracción)
0	46	$n_D^{23}$ : 1,5272
0	51	$n_D^{23}$ : 1,5700
0	47	$n_D^{24}$ : 1,5492
0	97	$n_D^{23}$ : 1,5435
0	71	$n_D^{23}$ : 1,5690
so 0	59	$n_D^{23}$ : 1,5399
so 0	45	$n_D^{23}$ : 1,5900
0	53	$n_D^{24}$ : 1,5829
0	44	$n_D^{24}$ : 1,5594
0	70	$n_D^{24}$ : 1,5663

Ejemplo N <sup>o</sup>	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	X	Rendimiento (% de la teoría)	datos físicos (índice de refracción)
22	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-SCH <sub>3</sub>		-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	42	n <sub>D</sub> <sup>24</sup> : 1,6078
23	CH <sub>3</sub>	H	4-F	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	60	n <sub>D</sub> <sup>24</sup> : 1,5327
24	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2,4,6-Cl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	83	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5544
25	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2,4-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	87	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5305
26	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2,5-Cl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	74	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1,5460
27	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2,4-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	0	79	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,5357
28	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2,4-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	0	73	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,5455
29	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2,4-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	0	84	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,5400
30	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2,4-CH <sub>3</sub>		-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	69	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,5702
31	CH <sub>3</sub>	H	4-Cl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	84	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> : 1,5529
32	CH <sub>3</sub>	H	4-Cl	-SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	59	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> : 1,5533




Ejemplo N <sup>o</sup>	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	X
22	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-SCH <sub>3</sub>		-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
23	CH <sub>3</sub>	H	4-F	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
24	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2,4,6-Cl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
25	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2,4-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
26	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2,5-Cl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
27	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2,4-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	0
28	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2,4-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	0
29	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2,4-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	0
30	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2,4-CH <sub>3</sub>		-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
31	CH <sub>3</sub>	H	4-Cl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
32	CH <sub>3</sub>	H	4-Cl	-SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0




	X	Rendimiento (% de la teoría)	datos físicos (índice de refracción)
	0	42	$n_D^{24}$ : 1,6078
	0	60	$n_D^{24}$ : 1,5327
	0	83	$n_D^{25}$ : 1,5544
	0	87	$n_D^{25}$ : 1,5305
	0	74	$n_D^{23}$ : 1,5460
iso	0	79	$n_D^{20}$ : 1,5357
	0	73	$n_D^{20}$ : 1,5455
a	0	84	$n_D^{20}$ : 1,5400
	0	69	$n_D^{20}$ : 1,5702
	0	84	$n_D^{22}$ : 1,5529
	0	59	$n_D^{22}$ : 1,5533

Ejemplo Nº	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	X	rendimiento (% de la teoría)	datos físicos (Índice de refracción)
33	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2,4-Cl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	73	n <sub>D</sub> <sup>26</sup> : 1,5426
34	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2,4-Cl	-SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	61	n <sub>D</sub> <sup>26</sup> : 1,5560
35	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-CH <sub>3</sub>	-SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	42	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> : 1,5631
36	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-Cl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	84	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1,5513
37	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-Cl	-SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	57	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1,5518
38	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2,5-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -sec.	S	84	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5530
39	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2,5-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	71	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5481
40	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2,5-CH <sub>3</sub>	-SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	86	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1,5486
41	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-Br	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -sec.	S	75	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> : 1,5513
42	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-Br	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	88	n <sub>D</sub> <sup>24</sup> : 1,5483
43	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-Br	-SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	88	n <sub>D</sub> <sup>21</sup> : 1,5545

Ejemplo N <sup>o</sup>	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
33	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2,4-Cl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
34	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2,4-Cl	-SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
35	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-CH <sub>3</sub>	-SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
36	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-Cl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
37	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-Cl	-SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
38	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2,5-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -sec.
39	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2,5-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
40	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2,5-CH <sub>3</sub>	-SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
41	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-Br	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -sec.
42	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-Br	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
43	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-Br	-SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

X	rendimiento (% de la teoría)	datos físicos (índice de refracción)
0	73	$n_D^{26}$ : 1,5426
0	61	$n_D^{26}$ : 1,5560
0	42	$n_D^{22}$ : 1,5631
0	84	$n_D^{23}$ : 1,5513
0	57	$n_D^{23}$ : 1,5518
c. S	84	$n_D^{25}$ : 1,5530
0	71	$n_D^{25}$ : 1,5481
0	86	$n_D^{23}$ : 1,5486
c. S	75	$n_D^{22}$ : 1,5513
0	88	$n_D^{24}$ : 1,5483
0	88	$n_D^{21}$ : 1,5545

Ejemplo No	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	X	rendimiento (% de la teoría)	Datos físicos (índice de refracción)
44	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2,5-CH <sub>3</sub>		-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	74	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5561
45	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2,5-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	89	n <sub>D</sub> <sup>21</sup> : 1,5521
46	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-J	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -sec.	S	98	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5362
47	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2,5-CH <sub>3</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -sec	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	98	n <sub>D</sub> <sup>24</sup> : 1,5461
48	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-Br	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	0	89	n <sub>D</sub> <sup>24</sup> : 1,5510
49	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-J	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	0	94	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,5770
50	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-J	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -sec	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	90	n <sub>D</sub> <sup>21</sup> : 1,5602
51	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-J		-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	74	n <sub>D</sub> <sup>21</sup> : 1,6141
52	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-Br		-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	99	n <sub>D</sub> <sup>21</sup> : 1,5880

Ejemplo Nº	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	X
44	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2,5-CH <sub>3</sub>		-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
45	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2,5-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
46	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-J	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -sec.	S
47	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2,5-CH <sub>3</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -sec	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
48	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-Br	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	0
49	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-J	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	0
50	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-J	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -sec	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
51	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-J		-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0
52	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-Br		-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0

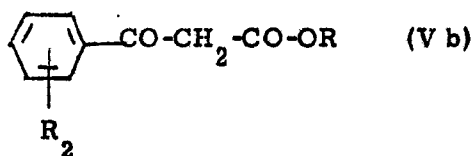
X                      rendimiento                      Datos físicos  
                                 (% de la teoría)                      (índice de refracción)

---

0	74	n <sup>25</sup> : 1,5561 D
0	89	n <sup>21</sup> : 1,5521 D
S	98	n <sup>25</sup> : 1,5362 D
0	98	n <sup>24</sup> : 1,5461 D
0	89	n <sup>24</sup> : 1,5510 D
0	94	n <sup>20</sup> : 1,5770 D
0	90	n <sup>21</sup> : 1,5602 D
0	74	n <sup>21</sup> : 1,6141 D
0	99	n <sup>21</sup> : 1,5880 D

---

1 Los derivados de ésteres alquílicos de ácido benzoi= acético de la fórmula (V b) mencionados a continuación, requeridos como productos de partida, son preparados según los procedimientos descriptos en la literatura (compárese: por ejemplo Patente publicada 5 no examinada de la Rep. Fed. Alemana No. 2. 343. 974).



10	Compuesto No	R	R <sub>2</sub>	datos físicos (punto de ebullición °C/mm Hg punto de fusión °C)	rendimiento (% de la teoría)
	1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	115-120/1,5	87
	2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-OCH <sub>3</sub>	170-178/1,0	85
15	3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-CN	140/0,1	84
	4	CH <sub>3</sub>	4-Cl	113/0,3	87
	5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Cl	125/0,1	86
	6	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	82	87
	7	CH <sub>3</sub>	4-F	115/0,05	52
20	8	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-J	180/0,5	32
	9	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Br	165/0,2	58
	10	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-SCH <sub>3</sub>	173/0,1	51
	11	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub>	148/1,0	76
	12	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,5-Cl	149/0,1	28
25	13	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,4-Cl	155-165/0,3	30

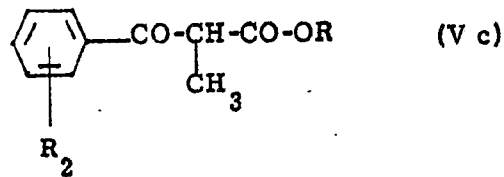
1	Compuesto N <sup>o</sup>	R	R <sub>2</sub>	datos físicos (punto de ebullición °C/mm Hg punto de fusión °C)	rendimiento (% de la teoría)
5	14	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,5-CH <sub>3</sub>	122-125/0,05	76
	15	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,4-CH <sub>3</sub>	130/0,05	74
	16	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,4,5-Cl	180-190/0,5	32
	17	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,3,4-Cl	160-170/0,1	10
	18	CH <sub>3</sub>	2,4,6-Cl	134/0,05	42,5

Los ésteres de ácido α-benzoilpropiónico

10

(V c) son obtenidos por metilación de las sales sódicas de los correspondientes derivados de ácido benzoilacético, según procedimientos conocidos de la literatura.

15



20

Compuesto No.	R	R <sub>2</sub>	datos físicos (punto de ebullición °C/mm Hg punto de fusión °C)	rendimiento (% de la teoría)	
19	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	114/0,1	83	
20	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Cl	118-120/0,1	75	
21	CH <sub>3</sub>	4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	69-195/0,05	80	
22	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-OCH <sub>3</sub>	143-144/0,6	86	
25	23	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-CN	146/0,6	63

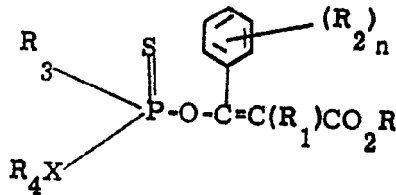


REIVINDICACIONES

1

1.- Procedimiento para preparar ésteres y ésteres de amidas de ácidos vinil-di y -tritifosfóricos y -fosfónicos, de fórmula

5

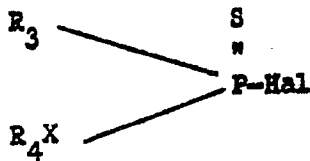


10

en la que R y R<sub>4</sub> son radicales alquilo iguales o diferentes con 1 a 6 átomos de carbono cada uno, R<sub>1</sub> es hidrógeno o metilo, R<sub>2</sub> es ciano, halógeno, alquilo, alcoxi o alquiltio con cada vez 1 a 4 átomos de carbono por radical alquilo o fenilo, R<sub>3</sub> es alquilo, alquiltio o alquilamino con 1 a 6 átomos de carbono o fenilo y X es oxígeno o azufre, mientras que n representa cero o un número entero de 1 a 5; caracterizado porque halogenures de los correspondientes ésteres, respectivamente amidas de ésteres, de ácidos di- y tritifosfóricos y -fosfónicos respectivamente, de fórmula

15

20



en la cual R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y X tienen los significados arriba indicados y Hal representa halógeno, preferiblemente cloro, se hacen reaccionar con derivados de ésteres alquílicos de ácido benzoiacético de las fórmulas

25

1



5

en las cuales R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y n tienen los significados arriba indi  
cados y M representa hidrógeno o un equivalente de alcali, de me  
tal alcalino-térreo o de amonio, eventualmente en presencia de  
un aceptor de ácido y eventualmente en presencia de un disol-  
vente o diluyente, a temperaturas entre 0 y 120°C con prefe-  
rencia entre 40 y 70°C.

10

2.- Procedimiento para preparar ésteres y ésteres  
de amidas de ácidos vinil-di y -tritifosfóricos y -fosfóni-  
cos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente  
Memoria.

15

Esta Memoria consta de 41 hojas escritas a máquina  
por una sola cara.

Madrid, 19 MAR 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GOMEZ ACEBO Y NODET

Abogado y Procurador