



ES	(1) NUMERO	453060	A 1
	(2) FECHA DE PRESENTACION	7.11.75	

**PATENTE DE INVENCION**

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 25 49 961.0	7.11.75	Rep. Federal Alemana

(37) FECHA DE PUBLICIDAD	(38) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(39) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COFF; A01N	

(40) TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DEL ACIDO FOSFORICO

(71) SOLICITANTE (S)
BASF AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana

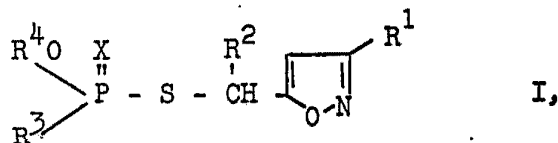
(72) INVENTOR (ES)
Dr. Hans Theobald., Dr. Karl Kiehs., Dr. Heinrich Adolphi

(73) TITULAR (ES)

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

El objeto de la invención consiste en un procedimiento para la obtención de nuevos derivados del ácido fosfórico que son apropiados para la obtención de pesticidas.

Se ha encontrado un procedimiento para la obtención de nuevos derivados de ácido fosfórico de la fórmula general I



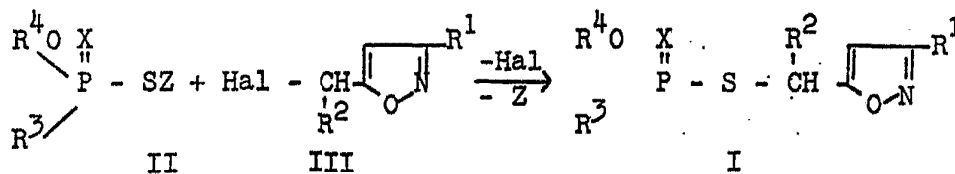
en la que

X representa oxígeno o azufre,

R<sup>1</sup> y R<sup>4</sup> significan grupos alquilo lineales o ramificados iguales o diferentes con hasta 6 átomos de carbono,

R<sup>2</sup> significa hidrógeno o un grupo alquilo con hasta 3 átomos de carbono,

R<sup>3</sup> es un grupo alcoxi lineal o ramificado con hasta 6 átomos de carbono, un grupo alquiltio, alqueniltio o alquiniltio lineal o ramificado con hasta 6 átomos de carbono, un radical alquilo con hasta 3 átomos de carbono, un radical fenilo, un radical alquilamino o dialquilamino no ramificado o ramificado con en cada caso hasta 5 átomos de carbono, que está caracterizado porque se hacen reaccionar las sales de derivados de ácido fosfórico de la fórmula II con derivados de isoxazol de la fórmula III dando los derivados de ácido fosfórico de la fórmula general I:



Los radicales R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y X tienen los significados arriba indicados, Hal representa un átomo de halógeno y Z representa un ión alcalino o una cantidad equivalente de un ión alcalinotérreo o un ión de amonio en caso dado sustituido por radicales alquilo.

Como halógeno entra en consideración: flúor, cloro, bromo, yodo, prefiriéndose el cloro y bromo. Como ión de álcali se prefiere sodio y potasio, como ión alcalinotérreo magnesio y calcio y como ión de amonio el ión insustituido, metil, etil, propil, isopropil, dimetil, dietil, trimetil, trietil, tetrametil o tetraetilamonio.

Los grupos alquilo lineales o ramificados representados por los símbolos R<sup>1</sup> y R<sup>4</sup> en la formula I son metilo, etilo, propilo, isopropilo, los radicales butilo, pentilo y hexilo; los grupos alquilo para R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son metilo, etilo, propilo, isopropilo; los grupos alquilo lineales o ramificados para R<sup>3</sup> son por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, hexoxi; metiltio, etiltio, propiltio, isopropiltio, butiltio, hexiltio, propeniltio, buten-(2)-tio, hexen-(2)-tio, propin-(2)-tio, butin-(2)-tio pueden ser, por ejemplo, los tiosustituyentes de R<sup>3</sup>; el radical

fenilo puede contener aún un grupo nitro o cloro como sustituyente; como radicales alquilo y dialquilo sean mencionados, por ejemplo, metil y dimetilamina, etil y dietilamina, isopropilamina, butil y dibutilamina.

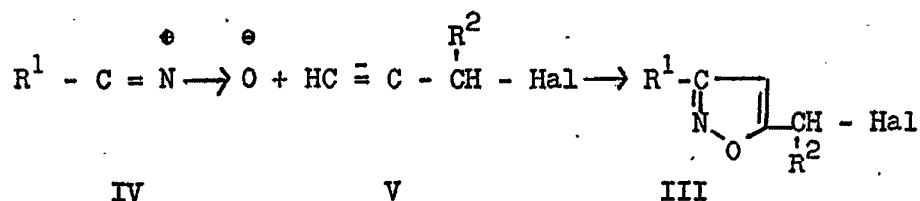
- 5 Los sustituyentes preferidos para  $R^1$  y  $R^4$  son metilo, etilo, propilo e isopropilo; para  $R^2$  se prefiere hidrógeno y metilo; para  $R^3$  se prefiere metilo, etilo, propilo, isopropilo, metoxi, etoxi, propiloxi, isopropiloxi, metiltio, etiltio, propiltio, isopropiltio, butiltio, isobutiltio, 10 propeniltio, propiniltio, butiniltio, fenilo, metilamino, etilamino, propilamino, isopropilamino, dimetilamino, etilmetilamino, dietilamino.

- El procedimiento de la presente invención se realiza por lo general en presencia de diluyentes. Tales diluyentes 15 son por ejemplo agua, alcoholes inferiores, tales como metanol, etanol, propanol, nitrilos, tales como acetonitrilo, cetonas, tales como acetona, metiletilacetona, éteres tales como dioxano, tetrahidrofurano, compuestos aromáticos, tales como benceno, tolueno, xilenos y cloro-

bencenos, dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo. Los componentes de reacción se pueden emplear en una relación equimolar o alternativamente uno de los dos componentes en exceso. Las temperaturas de reacción ascienden a 0 a 5 150°C, preferentemente estarán comprendidas entre 20 y 100°C.

Las sales de ácido fosfórico de la fórmula II se pueden preparar según los procedimientos en principio conocidos (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo 12/2, 10 p. 131 y sig., editorial Georg Thieme, Stuttgart 1964; publicación de solicitud de patente alemana DOS 25 06 618).

Los derivados de isoxazol de la fórmula III utilizados como compuestos de partida se pueden obtener por cicloadición 1,3 dipolar de óxidos de nitrilo de la fórmula IV a compuestos 15 de acetileno de la fórmula V según la siguiente ecuación

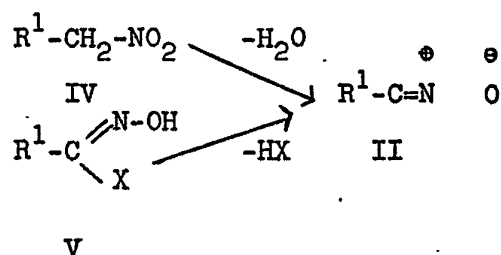


Los radicales R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y Hal tienen los significados arriba indicados.

Los óxidos de nitrilo de la fórmula IV que se emplean como compuestos de partida se pueden preparar según los procedi-

mientos generalmente conocidos (Houben-Weyl, Methoden  
 der organischen Chemie, tomo 10/3, p. 837, editorial  
 Georg Thieme, Stuttgart, 4<sup>a</sup> edición, 1965; J. Org.Chem.  
 28, 1150, 1963), por ejemplo haciendo reaccionar com-  
 5 puestos nitro alifáticos de la fórmula IV con agentes  
 separadores de agua o por deshidrohalogenación de haluros  
 de ácido hidroxámico, especialmente cloruros, de la fórmu-  
 la V.

Los compuestos nitro alifáticos se pueden obtener según  
 10 los procedimientos descritos en Houben-Weyl, Methoden der  
 organischen Chemie, tomo 10/1, p. 1 a 461, editorial  
 Georg Thieme, Stuttgart, 4<sup>a</sup> edición, 1971, los haluros  
 de ácido hidroxámico se pueden obtener según los proce-  
 dimientos descritos en el tomo 10/4 de la literatura antes  
 15 citada.



Los óxidos de nitrilo de la fórmula IV y los compuestos  
 de acetileno se pueden hacer reaccionar en una relación  
 equimolar, pero también es posible emplear el uno o el  
 otro componente de reacción en exceso.

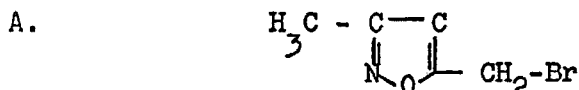
Pero no es necesario aislar los óxidos de nitrilo de la fórmula IV antes de hacerlos reaccionar según la invención. Resulta mas bien ventajoso preparar los óxidos de nitrilo de la fórmula IV en presencia de los compuestos de acetileno de la fórmula V. En este caso, los óxidos de nitrilo reactivos reaccionan in situ con los compuestos de acetileno dando los isoxazoles de la fórmula III.

Como disolventes en que transcurre la reacción pueden utilizarse los compuestos de acetileno de la fórmula V excesivos. Otros disolventes apropiados son por ejemplo los compuestos aromáticos, p. ej. benceno, tolueno, xileno, los compuestos aromáticos halogenados, tales como cetonas, p. ej. acetona, metiletilcetona, diisopropilcetona, los éteres, p. ej. dioxano, éter dietílico, tetrahidrofurano, los hidrocarburos alifáticos clorados, p. ej. dicloroetano, cloroformo, cloruro metilénico.

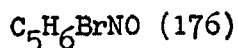
Convenientemente se trabajará sin presión a temperaturas de  $-20$  a  $+150^{\circ}\text{C}$ ; se prefieren las temperaturas de  $0$  a  $100^{\circ}\text{C}$ .

Para interceptar el hidrocarburo que se forma durante la reacción se empleará convenientemente una base, por ejemplo una amina terciaria.

Los siguientes ejemplos ilustrarán el procedimiento de obtención de los derivados de isoxazol de la fórmula III. La estructura se comprueba con la ayuda de la espectroscopía de RNM- $H^1$  (espectroscopía de resonancia nuclear magnética) y la espectrografía RNM- $^{13}C$ . Las partes en peso son a los partes en volumen como kg a l.



Una cantidad de 238 partes en peso de bromuro de propargilo, 476 partes en peso de fenilisocianato y 158 partes en peso de nitroetano se disuelven en 1500 partes en volumen de tolueno y se mezclan a 15 a 20°C con 1 parte en volumen de trietilamina que sirve para activar el fenilisocianato. La temperatura se mantiene por 3 horas a 15 a 30°C; por hora se agrega 1 parte en volumen de trietilamina. A continuación se agita por 1 hora a 70°C y se enfría. Se filtra por succión del precipitado y se lava el residuo ulteriormente con 1000 partes en volumen de tolueno. Los filtrados reunidos se concentran y el residuo se destila bajo vacío de bomba de aceite. A 59 hasta 61°C/0,2 mm Hg se destilan 310 partes en peso (rendimiento: 88% de la teoría) de 3-bromometil-5-metilisoxazol ( $n_D^{25} = 1,5168$ ).



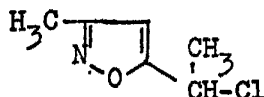
Calc.: C 34,2 H 3,4 N 7,9 Br 45,5

Enc.: C 34,0 H 3,4 N 8,0 Br 45,4

Espectro RNM-60 MHz (en  $\text{CDCl}_3$ ; valores  $\delta$ ): 2,3 (3H, s),  
4,44 (2H; s), 6,15 (1H, s)

Espectro RNM- $^{13}\text{C}$  (en  $\text{CDCl}_3$ , valores ppm en relación a TMS):  
167,2 (C), 160,1 (C), 104,5 (CH), 18,8 ( $\text{CH}_2$ ), 11,3 ( $\text{CH}_3$ ).

B.



- 5 Una cantidad de 93,5 partes en peso de cloruro de aceto  
hidroximoilo (Ber. dtsh. Chem. Ges. 40, 1677 (1907)) y  
90 partes en peso de cloruro de isobutinilo se introducen  
agitando en 1500 ml de benceno y se mezclan gota a gota a  
15 a 20°C con 105 partes en peso de trietilamina. A con-  
10 tinuación, se agita ulteriormente por 1 hora a 20 a 25°C  
y 1 hora a 70°C. Después de enfriado se filtra y se con-  
centra el filtrado. El destilado residual se destila bajo  
vacío de bomba de aceite. Se obtienen 133 partes en peso  
(rendimiento: 92% de la teoría) de 3-(1-cloroetil)-5-metil-  
15 isoxazol del punto de ebullición de 48 a 50°C/0,05 mm Hg;  
 $n_D^{25} = 1,4740$ .

$\text{C}_6\text{H}_8\text{NOCl}$  (145,5)

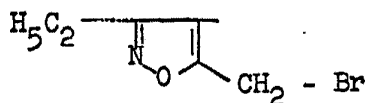
Calc.: C 49,6 H 5,5 N 9,7 Cl 24,5

Enc.: C 49,5 H 5,7 N 10,0 Cl 24,0

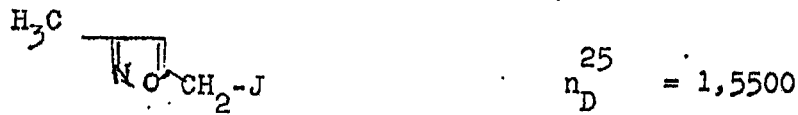
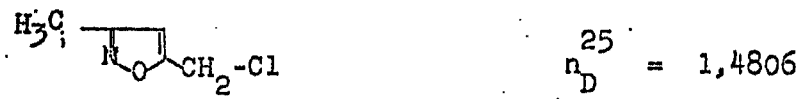
- 20 Espectro RNM-60 MHz (en  $\text{CDCl}_3$ , valores  $\delta$ ) 1,78 (d, 3H);  
2,3 (s, 3H); 5,05 (q, 1H); 6,09 (s, 1H).

Espectro RNM- $^{13}\text{C}$  (en  $\text{CDCl}_3$ , valores ppm en relación a TMS):  
 171,5 (C); 159,8 (C); 102,5 (CH); 47,4 (CH); 23,3( $\text{CH}_3$ ); 11,5 ( $\text{CH}_3$ ).

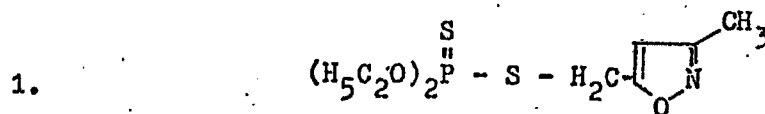
C.



- Una cantidad de 119 partes en peso de bromuro de propargilo, 95 partes en peso de nitropropano y 440 partes en peso de trietilamina se disuelven en 1200 partes en volumen de cloroformo y se mezclan gota a gota a  $0^\circ\text{C}$  con 155 partes en peso de cloruro de fosforoxi. A continuación se hierve 30 minutos a  $20^\circ\text{C}$  y 2 horas a reflujo. Después de enfriado se filtra, se concentra y el residuo se absorbe en agua.
- 10 La fase acuosa se extrae nuevamente con tolueno y las fases de tolueno reunidas se lavan con agua y se secan, a continuación, en presencia de sulfato sódico. Luego se separa del sulfato sódico y se concentra el filtrado; el residuo se destila bajo vacío de bomba de aceite. Se destilan a  $78$  a  $79^\circ\text{C}/0,1$  mm Hg unos 150 partes en peso (rendimiento: 79% de la teoría)
- 15 de 3-bromometil-5-etil-isoxazol;  $n_D^{25} = 1,5108$ .
- $\text{C}_6\text{H}_8\text{BrNO}$  (190)
- |        |        |       |       |          |
|--------|--------|-------|-------|----------|
| Calc.: | C 37,9 | H 4,2 | N 7,4 | Br 42,0  |
| Enc.:  | C 38,0 | H 4,6 | N 7,6 | Br 41,7. |
- 20 En forma correspondiente se obtienen los compuestos:

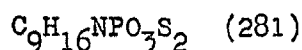


Los siguientes ejemplos ilustrarán la obtención de los nuevos derivados de ácido fosfórico:



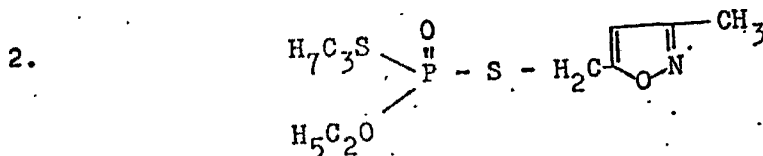
Una cantidad de 17 partes en peso de 5-metil-3-bromometil-  
 isoxazol y 21 partes en peso de la sal amónica de ácido 0,0-  
 5 dietilditiofosfórico se agitan por 5 horas a 50°C en 80 partes  
 en volumen de acetonitrilo. A continuación se enfría y se  
 filtra del precipitado formado. El acetonitrilo se destila  
 y el residuo se absorbe en tolueno. La fase de tolueno se  
 lava con solución de carbonato sódico acuosa al 5% y con agua  
 10 y luego se seca en presencia de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Después de la filtración

se destila el tolueno y se comienza destilando el residuo a 60°C/0,1 Torr. Se obtienen 26 partes en peso de un aceite amarillento; rendimiento un 96% de la teoría.



5	Calc.:	C 38,4	H 4,2	N 5,0	P 11,0	S 22,8
	Enc.:	C 38,2	H 4,0	N 5,4	P 10,8	S 22,7

Espectro RNM-100 MHz en  $CdCl_2$  (valores  $\delta$ ): 1,3 (6H), 2,22 (3H), 3,9-4,3 (6H), 4,1 (1H).



Una cantidad de 158 partes en peso de 5-metil-3-bromometil-  
 10 isoxazol y 245 partes en peso de sal dimetilamónica de  
 ácido O-etil-S-propil-ditiofosfórico se agitan por 6 horas  
 a 50 a 60°C en 800 partes en volumen de agua y 10 partes  
 en volumen de dimetilformamida. Luego se enfría, se separa  
 el aceite precipitado y se absorbe en éter. La fase etérea  
 15 se lava con agua y se seca con  $Na_2SO_4$ . Luego se filtra, se  
 evapora el éter y se comienza destilando el residuo a 60°C/  
 0,1 Torr. Se obtienen 245 partes en peso de un aceite amarillo  
 claro; rendimiento un 92% de la teoría.

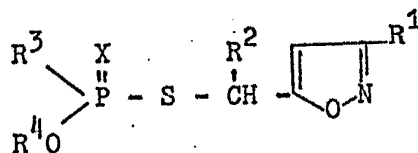
C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>NPO<sub>5</sub>S<sub>2</sub> (295)



Cálc. C 40,7 H 6,1 N 4,7 S 21,7 P 10,5

Enc.: C 41,0 H 6,0 N 5,2 S 21,2 P 10,2

Espectro RNM-6 MHz (en CDCl<sub>3</sub>) (valores δ): 0,85 (3H), 1,18 (3H), 1,54 (2H), 21,5 (3H), 2,66 (2H), 3,8-4,2 (4H), 6,03 (1H).

Los siguientes compuestos se obtienen en forma correspondiente:





No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	espectro RNM-MHz	valores $\delta$ (LM)
3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	(CDCl <sub>3</sub> , 60 MHz); 1,1-1,5 (9H), 2,7 (2H), 4,13 (2H), 3,8-4,4 (4H), 6,17 (1H).
4	CH <sub>3</sub>	H		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	(CDCl <sub>3</sub> , 60 MHz); 1,38 (3H), 2,18 (3H), 3,62-4,5 (4H), 5,9 (1H), 7,4-8,1 (5H).
5	CH <sub>3</sub>	H	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	(CDCl <sub>3</sub> , 220 MHz); 1,3 (3H), 1,33-1,44 (6H), 2,13 (3H), 3,23 (1H), 3,72-3,91 (4H), 5,58 (1H).
6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	(CDCl <sub>3</sub> , 60 MHz); 1,44 (3H), 2,25 (3H), 4,0-4,85 (3), 5,95 (1H), 7,2-8,05 (5H).
7	CH <sub>3</sub>	H	S-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O	(CDCl <sub>3</sub> , 60 MHz); 0,8-1,17 (6H) 1,42-2,0 (4H), 2,3 (3H), 2,75-3,2 (2H), 3,85-4,33 (4H), 6,14 (1H)
8	CH <sub>3</sub>	H	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	S	(CDCl <sub>3</sub> , 60 MHz); 0,8-1,2 (6H); 1,25-1,95 (8H), 2,3 (3H), 3,9-4,37 (6H), 6,14 (1H).
9	CH <sub>3</sub>	H	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	S	(CDCl <sub>3</sub> , 60 MHz); 0,9 (6H), 1,68 (4H), 2,21 (3H), 3,7-4,28 (6H), 6,06 (1H).
10	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	(CDCl <sub>3</sub> , 60 MHz), 1,25 (3H), 1,74 (3H), 2,24 (3H), 3,75- 4,77 (2H), 5,05 (1H), 6,05 (1H).
11	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	S-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	(CDCl <sub>3</sub> , 60 MHz); 0,98 (3H), 1,23 (3H), 1,33 (3H), 1,68 (2H), 2,4-3,15 (4H), 3,85-4,32 (4H), 6,17 (1H).

No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	espectro RNM-MHz	valores δ(LM)
12	CH <sub>3</sub>	H	SC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	(CDCl <sub>3</sub> , 60 MHz);	0,94 (3H), 1,35 (3H), 1,2-1,8 (4H), 2,23 (3H), 2,83 (2H), 3,9-4,35 (4H), 6,12 (1H).
13	CH <sub>3</sub>	H	SCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	(CDCl <sub>3</sub> , 60 MHz);	1,32 (3H), 2,24 (3H), 2,46 (3H), 3,9-4,4 (4H), 6,12 (1H).
14	CH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O	(CDCl <sub>3</sub> , 220 MHz);	2,15 (3H), 3,48 (6H), 3,74 (2H), 5,6 (1H).
15	CH <sub>3</sub>	H	NH-⟨	CH <sub>3</sub>	O	(CDCl <sub>3</sub> , 60 MHz);	1,2 (6H), 2,3 (3H), 3,0 (1H), 3,75 (3H), 4,07 (2H), 6,2 (1H).
16	CH <sub>3</sub>	H	N $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	CH <sub>3</sub>	O	(CDCl <sub>3</sub> , 60 MHz);	2,13 (3H), 2,54 (6H), 3,61 (3H), 3,94 (2H), 6,02 (1H).
17	CH <sub>3</sub>	H	S-CH <sub>2</sub> -C≡C-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	(CDCl <sub>3</sub> , 60 MHz);	1,34 (3H), 1,76 (3H), 2,22 (3H), 3,53 (2H), 3,9-4,4 (4H), 6,07 (1H).
18	CH <sub>3</sub>	H	SCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O	(CDCl <sub>3</sub> , 100 MHz);	2,26 (3H), 2,36 (3H), 3,81 (3H), 4,16 (2H), 2,22 (1H).
19	CH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	S	(CDCl <sub>3</sub> , 60 MHz);	2,14 (3H), 3,7 (3H), 4,15 (2H), 6,23 (1H).

No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	espectro RNM-MHz valores (LM)
20	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	
21	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	S-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	
22	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	S	
23	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	
24	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	NH-	CH <sub>3</sub>	0	
25	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	S-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	
26	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	-N $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	
27	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	
28	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	S-	CH <sub>3</sub>	0	
29	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	S-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	(CDCl <sub>3</sub> , 60 MHz): 0,95 (3H), 1,1-1,5 (6H+6H); 1,59 (2H), 2,5-3,5 (1H+1H); 4,0 (2H); 6,0 (1H)
30	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	S-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	
31	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	H	S-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	
32	$\begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{CH} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	H	S-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	

No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	espectro RNM-MHz	valores $\delta$ (LM)
33	$\begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	CH <sub>3</sub>	S-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0		
34	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	H	S-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0		
35	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	-NH-	CH <sub>3</sub>	0	(CDCl <sub>3</sub> , 60 MHz);	1,2(6H); 1,25(3H); 1,92(1H); 2,67(2H); 3,68(3H); 4,02(2H); 6,11(1H)
36	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	-OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	0	(CDCl <sub>3</sub> , 60 MHz);	1,22(3H); 2,63(2H); 3,71(6H); 4,06(2H); 6,14(1H)
37	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	0		
38	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	S-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	(CDCl <sub>3</sub> , 60 MHz);	0,98(3H); 1,03-2,0(6H+3H+2H); 2,4- 3,5(2H+1H); 3,95-4,4(2H); 4,13(2H); 6,13(1H)
39	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	S-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0		
40	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0		

No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	espectro RNM-MHz valores $\delta$ (LM)
41	CH <sub>3</sub>	H	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O	(CDCl <sub>3</sub> , 60 MHz); 0,85 (3H); 1,26 (3H); 2,51 (2H); 2,12 (3H); 2,8 (2H); 3,9 (2H); 3,95 (2H); 6,01 (1H)
42	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O	(CDCl <sub>3</sub> , 60 MHz); 0,93 (3H); 1,25 (3H); 1,39 (3H); 1,66 (2H); 2,4- 3,15 (2H+2H); 3,8-4,3 (2H); 4,08 (2H); 6,12(1
43	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	(CDCl <sub>3</sub> , 60 MHz); 1,13- 1,5 (6H+6H); 2,89 (1H); 3,7-4,35 (4H); 4,03 (2H) 6,07 (1H)
44	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O	(CDCl <sub>3</sub> , 60 MHz); 0,88 (3H); 1,2 (6H); 1,25 (3H); 1,53 (2H); 2,4- 3,2 (2H+1H); 3,75-4,1 (2H); 4,0 (2H); 6,02 (1H)
45	CH <sub>3</sub>	H	S- 	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	(CDCl <sub>3</sub> , 60 MHz); 0,96 (3H); 1,28 (3H); 1,40 (3H); 1,64 (2H); 2,25 (3H); 3,3 (1H); 4,12 (2H); 4,2 (2H); 6,16 (1H)
46	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	S- 	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	(CDCl <sub>3</sub> , 60 MHz); 0,98 (3H); 1,21 (3H); 1,36 3H+3H); 1,66 (2H); 2,68 (2H); 3,37 (1H); 4,19 (2H); 4,32 (2H); 6,19 (1H)

Las sustancias activas se aplican, por ejemplo, en forma de soluciones, polvos, suspensiones o dispersiones, emulsiones, dispersiones de aceite, pastas, agentes de espolvoreo, de esparcimiento, granulados directamente pulverizables, pulverizando, atomizando, espolvoreando, esparciendo o regando. Las formas de aplicación vienen determinadas por las finalidades del empleo, pero en todo caso es necesario que esté asegurada la más fina repartición posible de las sustancias activas.

- 10 Para la obtención de soluciones, emulsiones, pastas y dispersiones de aceite directamente pulverizables entran en consideración, las fracciones de aceite mineral del punto de ebullición medio hasta elevado, tales como querosina o aceite Diesel, además aceites de alquitrán de carbón etc., así como aceites de origen vegetal o animal, 15 hidrocarburos alifáticos, cíclicos y aromáticos, por ejemplo, benceno, tolueno, xilol, parafina, tetrahidronaftalina, naftalinas alquiladas o sus derivados, por ejemplo, metanol, etanol, propanol, butanol, cloroformo, tetracloruro de 20 carbono, ciclohexanol, ciclohexanona, clorobenceno, isoforona etc., disolventes fuertemente polares, por ejemplo. dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, N-metilpirilidona, agua etc.

Las formas de aplicación acuosas pueden prepararse mediante la adición de agua a concentrados de emulsión, pastas o polvos humectables (polvos pulverizables) y dispersiones de aceite. Para obtener emulsiones, pastas o dispersiones  
5 de aceite pueden homogeneizarse las sustancias como tales o disueltas en un aceite o en un disolvente mediante agentes reticulantes, adhesivos, dispersantes, emulsionantes en agua. Pero también es posible obtener concentrados compuestos de sustancia activa, agentes de reticulación, adhe-  
10 sión, dispersión o de emulsión y eventualmente disolventes o aceite diluibles con agua.

Como sustancias tensioactivas sean mencionadas: sales alcalinas, alcalinotérreas, sales amónicas de ácido ligninosulfónico, ácidos naftalinosulfónicos, ácidos fenosulfónicos,  
15 alquilanilsulfonatos, alquilsulfatos, alquilsulfonatos, sales alcalinas y alcalinotérreas del ácido dibutilnaftalinosulfónico, sulfato de lauriléter, sulfatos de alcohol graso, sales alcalinas y alcalinotérreas de ácidos grasos, sales de hexadecanoles sulfatados, heptadecanoles, octa-  
20 decanoles, sales de glicoléter de alcohol graso sulfatado, productos de condensación de naftalina sulfonada y derivados de la naftalina con formaldehído, productos de condensación de la naftalina o bien de los ácidos naftalinosulfónicos con fenol y formaldehído, polioxietilen-octilfenoléter, isooctilfenol, octilfenol, nonilfenol etoxilados, alquilfenolpoliglicoléter, tributilfenilpoliglicoléter,

alcoholes de alquilarilpoliéter, alcohol de isotridecilo, condensados de óxido etilénico de alcohol graso, aceite de ricino etoxilado, polioxietilenaalquiléter, polioxipropileno etoxilado, acetal de poliglicoléter de laurilalcohol, 5 éster sorbítico, lignina, lejías residuales sulfíticas y metilcelulosa.

Los polvos, agentes de esparcimiento y de espolvoreo pueden obtenerse mezclando o moliendo las sustancias activas junto con un soporte sólido.

10 Los granulados, por ejemplo, granulados recubiertos, impregnados y granulados homogéneos pueden producirse mediante enlace de las sustancias activas con soportes sólidos. Soportes sólidos son, por ejemplo, tierras minerales, tales como silicagel, ácidos silícicos, geles de silicio, silicatos, talco, caolin, attaclay, caliza, cal, tiza, 15 bol, loess, arcilla, dolomita, diatomita, sulfato de calcio y de magnesio, óxido de magnesio, sustancias plásticas molidas, abonos, tales como sulfato amónico, fosfato amónico, nitrato amónico, ureas y productos vegetales, tales 20 como harinas de cereales, de corteza, de madera y de cáscara de nuez, polvos de celulosa y otros soportes sólidos.

Las formulaciones contienen entre 0,1 y 95% en peso de

sustancia activa, preferentemente entre 0,5 a 90% en peso.

5 A las mezclas o a cada sustancia activa se puede adicionar, en caso dado inmediatamente antes de aplicarlas (mezcla de tanque), aceites de diferente tipo, herbicidas, fungicidas, nematocidas, insecticidas, bactericidas.

Estas agentes se pueden mezclar con los agentes de la invención en una relación en peso de 1:10 hasta 10:1.

10 Las sustancias activas objeto de la invención pueden emplearse para combatir animales nocivos, por ejemplo insectos chupadores y devoradores, dípteros y acáridos.

15 Al género de los insectos chupadores pertenecen en esencia los pulgones (Aphidae), tales como el pulgón verde del melocotonero (*Myzus persicae*), el pulgón negro de las habas (*Doralis fabae*), *Rhopalosiphum padi*, *Macrosiphum pisi*, *Macrosiphum solanifalii*, además el pulgón amarillo del grosellero (*Cryptomyzus Korschelti*), el pulgón gris del manzano (*Sapaphis mali*), *Hyalopterus arundinis* y *Myzus cerasi*, y los chinches, tales como el chinche de la remolacha (*Piesma quadratum*), *Dysdercus intermedius*, *Cimex lectularius*, el chinche del monte (*Rhodnius prolixus*) y  
20 *Triatoma infestans*.

Entre los insectos devoradores hay que mencionar sobre todo las orugas de mariposas (Lepidoptera), tales como la polilla de la col (*Plutella maculipennis*), *Lymantria dispar*, la oruga del zurrón (*Euproctis chrysorrhoea*) y 5 *Malacosoma neustria*, además *Mamestra brassicae*, *Agrotis segetum*, *Pieris brassicae*, *Hyponomeuta padella*, *Ephestia Kühniella* y *Galleria mellonella*.

A los insectos devoradores pertenecen además los escarabajos (Coleoptera), tales como el gorgojo del trigo (*Sitophilus granarius*), et escarabajo de las patatas (*Leptinotarsa decemlineata*), *Dermestes frischii*, *Tribolium castaneum*, 10 *Calandra* o *Sitophilus zeamais*, *Stegobium paniceum*, *Tenebrio molitor*, incluyendo especies que viven en el suelo, tales como gusanos de alambre (*Agriotes sâpc.*) y gusanos blancos 15 (*Melolontha melolontha*); los blátidos, tales como *Blatella germanica*, *Periplaneta americana*, *Blatta orientalis*, *Blaberus giganteus*, *Blaberus fuscus* y *Henschoutedenia flexivitta*; además los ortopteríodes, tales como *Acheta domestica*, lo termes, tales como *Reticulitermes flavipes* y los himenopteroides, tales como hormigas, p.ej. *Lasinus niger*. 20

Los dípteros abarcan esencialmente las moscas, tales como *Drosophila melanogaster*, *Ceratitis capitata*, *Musca domestica*, *Fannia canicularis*, *Phormia regina*, *Calliphora erythrocephala* y *Stomoxys calcitrans*; además los mosquitos, tales como *Aedes aegypti*, *Culex pipiens* y *Anopheles stephensi*. 25

- Entre los acáridos son especialmente importantes las arañuelas (Tetranychidae), tales como *Tetranychus telarius* (= *Tetranychus althaeae* o *Tetranychus urticae*) y *Peratetranychus pilosus* (= *Panonychus ulmi*); los eriofies, p.ej. 5 *Eriophyes ribis* y Tarsonemidae, p.ej. *Hemitarsonemus latus* y *Tarsonemus pallidus*; y finalmente los ornitodores, tales como *Ornithodoros moubata*.

Los siguientes ejemplos demuestran la acción biológica.

Ejemplo 1

Acción de contacto sobre pulgones (*Aphis fabae*)  
ensayo de pulverización

---

10 En una cámara de pulverización se pulverizan plantas de haba (*Vicia faba*) que se encuentran en macetas y que tienen una fuerte colonia de pulgones con las preparaciones acuosas de sustancia activa hasta quedar goteando. La evaluación se efectuó al cabo de 24 horas.

Resultado: Mortalidad [en %]  
Concentración de la preparación de sustancia activa

		0,04 %	0,02 %	0,01 %	0,005 %	0,0025 %
compuesto	19	100	100	100	100	100
no.	2	100	100	100	80	
	17	80				
	14	100	100	100	100	
	1	100	100	100	80	
	15	100	100	100	100	
	16	100	80			
	13	100	100	100		
	12	100	100			
	7	100	100			
	5	100	100	100		
	4	100	100	100	80	
	10	100	100	80		

Ejemplo 2

Acción de contacto sobre cucarachas (Blatta orientalis)

Sobre el fondo de vasos de conservas se aplican soluciones de sustancia activa acetónicas de diferente concentración.

Después de evaporado el disolvente se coloca en cada vaso 5 cucarachas adultas. La mortalidad se determina al cabo de 48 horas.

Resultado: Mortalidad [en %]

cantidad de sustancia activa por vaso de conservas.		0,5 mg	0,25 mg	0,1 mg
compuesto no.	19	100	20	
	2	100	100	100
	17	100	100	40
	15	100	20	
	12	100	100	40
	7	100	100	20
	5	100	100	60
	10	100	100	40

Ejemplo 3

Acción de contacto continuo sobre moscas (Musca domestica)

Las dos partes de cristalizadores Petri de un diámetro de 10 cm se revisten con en total 2 ml de soluciones de sustancia activa acetónicas de diferente concentración. Después de evaporado el disolvente (aprox. 30 minutos) se introducen 10 moscas respectivamente en los cristalizadores. El grado

de mortalidad se determina al cabo de 4 horas.

Resultado: Mortalidad [en %]

cantidad de sus- tancia activa por cristalizador Petri	0,2 mg	0,02 mg	0,01 mg	0,005 mg
compuesto 19	100	100	30	
no. 2	100	100	100	80
18	80			
14	100	40		
1	100	80		
15	100	20		
5	80			
10	100	100	20	

Ejemplo 4

Acción de contacto sobre chinches del algodonero  
(Dysdercus intermedius)

Unos cristalizadores Petri de un diámetro de 10 cm se  
revisten con 1 ml de soluciones de sustancia activa acetónicas.

- 5 Después de evaporado el disolvente se colocan en los cristali-  
zadores cada vez 20 larvas del penúltimo estado y se registra  
el efecto al cabo de 24 horas.

Resultado: Mortalidad [en %]

cantidad de sus- tancia activa por cristalizador. Petri		0,1 mg	0,02 mg	0,01 mg	0,005 mg	0,0025 mg
compuesto	19	100	100	100	80	
no.	2	100	80			
	17	100	20			
	14	100	100	100	100	100
	1	100	40			
	16	100	70			
	5	100	80			
	10	100	40			

Ejemplo 5

Acción de contacto sobre ornitodoros (Ornithodoros moubata)

El ensayo se realiza con ornitodoros en el 3<sup>er</sup> estado de larva. Los animales que se encuentran en una bolsa de té se sumergen 3 segundos en emulsiones de ensayo de diferente concentración. Las bolsas se suspenden y al cabo de 48 horas se evalúa el efecto sobre los ornitodoros.

Resultado: Mortalidad [en %]

concentración de la emulsión de ensayo		0,04 %	0,02 %	0,01 %	0,005 %
compuesto no.	19	100	100	100	100
	2	100	100	100	
	18	100			
	17	100	100	100	
	1	100	100	80	
	5	100			
	4	100	100	100	

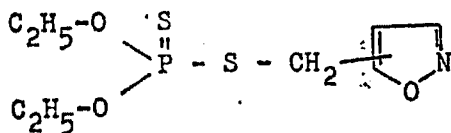
Ejemplo 6

Acción de contacto y efecto de comida devorada sobre orugas de la polilla de la col (Plutella maculipennis)

Las hojas de col joven se sumergen por 3 segundos en la emulsión acuosa de sustancia activa y se colocan luego, después de haberlos dejado escurrir por un rato, sobre un filtro mojado en un cristizador Petri. A continuación se colocan sobre la hoja 10 orugas del 4<sup>e</sup> estado.

El efecto se determina al cabo de 48 horas.

Como agente comparativo se emplea el compuesto conocido



Resultado: Mortalidad [en %]

concentración de la emulsión de sustancia activa		0,05 %	0,02 %	0,01 %	0,005 %
compuesto no.	19	100	80		
	2	100	100	100	80
	14	100	70		
	15	100	80		
	12	100	100	80	
	7	100	70		
	5	100	100	80	
agente comparativo		100	40		

Ejemplo 7

Acción sobre orugas de Laphigma exigua

Unas hojas de maíz recién cortadas se sumergen por 3 segundos en la preparación de sustancia activa acuosa. Después de dejarlos escurrir por corto tiempo se colocan las hojas en cristalizadores Petri (Ø 10 cm) sobre un filtro redondo y sobre estas hojas se colocan luego 5 orugas de una longitud de aprox. 1,5 cm.

El efecto se determina al cabo de 48 horas.

El agente comparativo es el mismo del ejemplo 6.

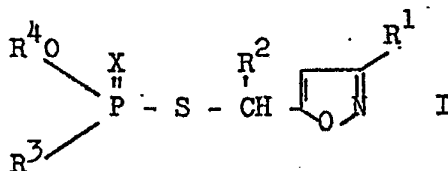
Resultado: Mortalidad [en %]

concentración de la emulsión de sustancia activa	0,05 %	0,025 %	0,0125 %	0,0025 %
compuesto no. 2	100	100	100	100
7	100	100	20	
5	100	100	100	
11	100	100	100	
compuesto comparativo	80			

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

Reivindicaciones

1. Procedimiento para la obtención de derivados del ácido fosfórico de la fórmula general I



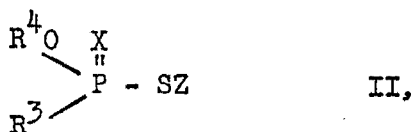
en la que

X representa oxígeno o azufre

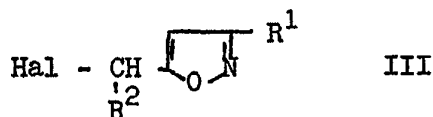
R<sup>1</sup> y R<sup>4</sup> significan grupos alquilo rectos o ramificados con hasta 6 átomos de carbono,

R<sup>2</sup> significa hidrógeno o un grupo alquilo con hasta 3 átomos de carbono,

R<sup>3</sup> es un grupo alcoxi lineal o ramificado con hasta 6 átomos de carbono, un grupo alquiltio, alqueniltio o alquiniltio lineal o ramificado con hasta 6 átomos de carbono, un radical alquilo con hasta 3 átomos de carbono, un radical fenilo, un radical alquilamino o dialquilamino no ramificado o ramificado con en cada caso hasta 5 átomos de carbono, caracterizado porque se hace reaccionar compuestos fosfóricos de la fórmula II



en la que R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y X tienen los significados arriba indicados y Z representa un ión alcalino, una cantidad equivalente de un ión alcalinotérreo, o un ión amónico en caso dado sustituido por radicales alquilo, con compuestos de la fórmula III



en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> tienen los significados arriba indicados y Hal constituye un átomo de halógeno, en caso dado en presencia de un diluyente a temperaturas de entre 0 y 150°C.

10 2. Procedimiento para la obtención de derivados del ácido fosfórico tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 31 páginas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid - 5 NOV. 1976

BASF Aktiengesellschaft

L. GARCÍA FERNÁNDEZ Y BARRAL  
 p. p. Firmados L. García Fernández

