



6 NOV. 1978

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES	11 21	NUMERO 460183	10 A 1
22	FECHA DE PRESENTACION 28 JUN. 1977		

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 26 29 016.4	29 de junio de 1.976	ALEMANIA
P 27 09 617.9	5 de marzo de 1.977	ALEMANIA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL CO7F/A01N;A61L	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AMIDAS-ESTERES O-(1-FLUORO-2-HALOGENO-ETILICOS) DE LOS ACIDOS (TIONO)-FOSFO-RICOS(-NICOS).

71 SOLICITANTE (S)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Leverkusen-Bayerwerk, Republica Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

La presente invención se refiere a nuevos amidas-ésteres O-(1-fluoro-2-halógeno-etílicos) de los ácidos fosfórico, tionofosfórico, fosfónicos y tionofosfónicos que tienen propiedades insecticidas, acaricidas y nematodocidas, así como a procedimientos para su producción.

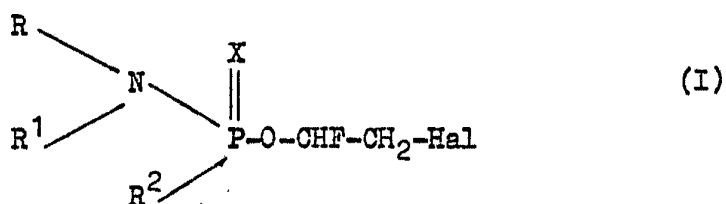
5

Ya es conocido que ésteres alquílicos substituidos por cloro de los ácidos fosfórico y fosfónicos, por ejemplo el éster O,O-dietil-O-(1,2-dicloroetílico) del ácido fosfórico y el éster O,O-dimetílico del ácido 2,2,2-tricloro-1-hidroxi-etil-fosfónico, se distinguen por una eficacia insecticida y acaricida (compárense las Patentes norteamericanas Nos. 2.701.225, 2.949.773 y 3.453.348).

10

Ahora se ha encontrado que los nuevos amidas-ésteres O-(1-fluoro-2-halógeno-etílicos) de los ácidos fosfórico, tionofosfórico, fosfónicos y tionofosfónicos de fórmula

15



20

en la cual los símbolos

R y R¹ independientemente uno del otro representan hidrógeno o alquilo opcionalmente substituido por halógeno o ciano o forman conjuntamente con el átomo de nitrógeno un heterociclo que eventualmente puede estar interrumpido por heteroátomos ulteriores;

25

R² representa $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{R}^1 \end{array}$, alcoxi, haloalcoxi o alquilo;

Hal cloro o bromo, y

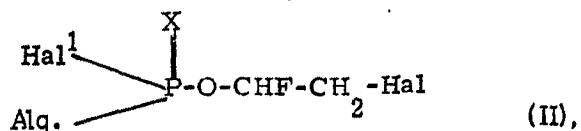
X oxígeno o azufre,

se distinguen por fuertes propiedades insecticidas, acaricidas y nematodocidas.

5 Además se encontró que los amidas-ésteres O-(1-fluoro-2-halógeno-etílicos) de los ácidos fosfórico, tionofosfórico, fosfónicos y tionofosfónicos de fórmula (I) son obtenidos si

a) para el caso de que R² representa alquilo, halogenuros ésteres O-(1-fluoro-2-halógeno-etílicos) de ácidos fosfónicos y tionofosfónicos respectivamente de fórmula

10



en la cual

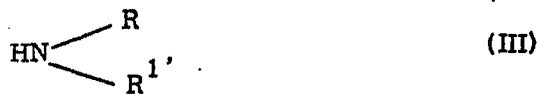
15 Hal y X tienen los significados arriba indicados;

Alq significa alquilo, y

Hal¹ halógeno, preferiblemente cloro,

se hacen reaccionar con aminas de fórmula

20

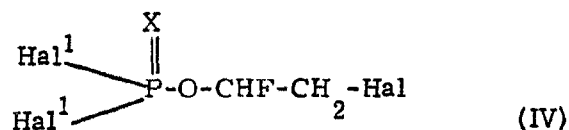


en la cual R y R¹ tienen los significados arriba indicados eventualmente en presencia de un aceptor de ácido y eventualmente en presencia de un disolvente ó

b) para el caso de que R² representa $\text{-N} \begin{array}{l} \diagup \text{R} \\ \diagdown \text{R}^1 \end{array}$, dihalogenuros ésteres O-(1-fluoro-2-halógeno-etílicos) de los ácidos fosfórico y tiono-

25

fosfórico, respectivamente, de fórmula



5

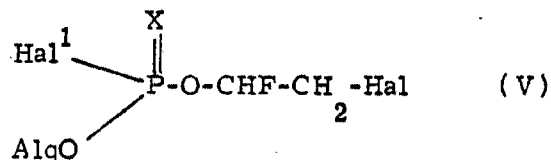
en la cual

X, Hal y Hal¹ tienen los significados arriba indicados, se hacen reaccionar con aminas de fórmula (III), eventualmente en presencia de un aceptor de ácido y eventualmente en presencia de un disolvente, o

10

c) para el caso de que R² representa alcoxi o haloalcoxi, halogenuros diésteres O-alquil-O-(1-fluoro-2-halógeno-etílicos) de los ácidos fosfórico y tionofosfórico, respectivamente de fórmula

15



en la cual

Hal, Hal¹ y X tienen los significados arriba indicados y

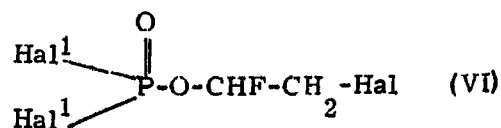
20

Alq representa alquilo,

se hacen reaccionar con aminas de fórmula (III) eventualmente en presencia de un aceptor de ácido y eventualmente en presencia de un disolvente o

25

d) para el caso de que R² representa alcoxi o haloalcoxi y X oxígeno, dihalogenuros ésteres O-(1-fluoro-2-halógeno-etílicos) del ácido fosfórico de fórmula



en la cual

5 Hal y Hal¹ tienen los significados arriba indicados,
se hacen reaccionar primeramente con aminas de fórmula (III) y
subsiguientemente con alcoholes de fórmula



10 en la cual

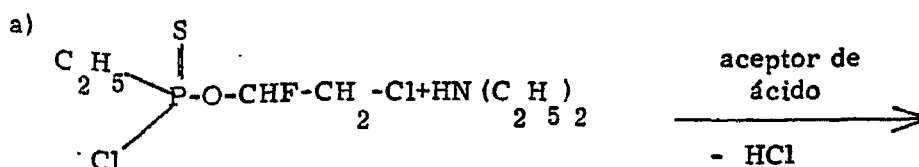
Alq tiene el significado arriba indicado,
eventualmente en forma de las correspondientes sales alcalinas o
alcalinotérreas o eventualmente en presencia de un aceptor de ácido y
eventualmente en presencia de un disolvente.

15 Sorprendentemente, las amidas-ésteres O(1-
fluoro-2-halógeno-etílicos) de los ácidos fosfórico, tionofosfórico,
fosfónicos y tionofosfónicos de acuerdo con la invención muestran un
efecto insecticida, acaricida y nematocida mejor que los correspon-
dientes ésteres alquílicos substituidos por cloro de ácidos fosfórico y
20 fosfónicos de una constitución análoga y de igual orientación de activi-
dad. Por consiguiente, los productos de acuerdo con la presente in-
vención representan un enriquecimiento real de la técnica.

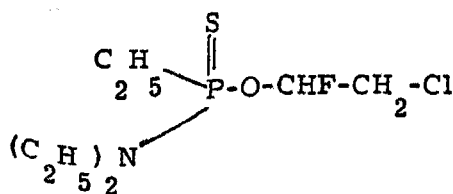
Si como sustancias de partida, a título de ejem-
plo, se emplean el cloruro éster O-(1-fluoro-2-cloro-etílico) del ácido
25 tiono-etanofosfónico y dietilamina o el dicloruro éster del ácido O-(1-

fluoro-2-cloro-etílico) del ácido tionofosfórico y morfolina o el cloruro diéster O-metil-O-(1-fluoro-2-cloro-etílico) del ácido fosfórico y metilamina o el dicloruro éster O-(1-fluoro-2-cloro-etílico) del ácido fosfórico, metilamina y etanol, el desarrollo de las reacciones puede ser representado por los siguientes esquemas de fórmulas:

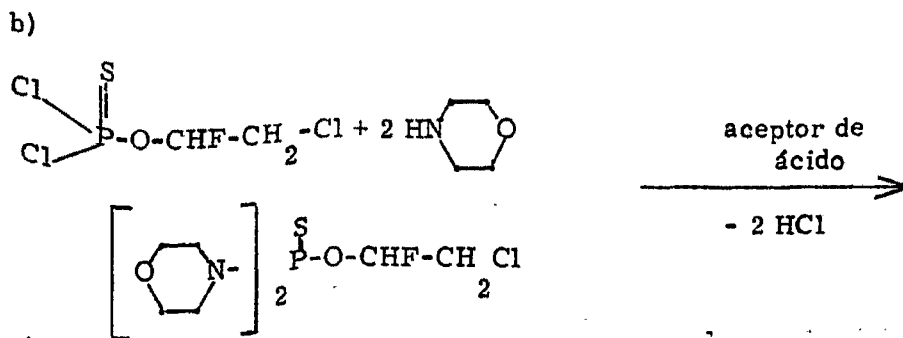
5



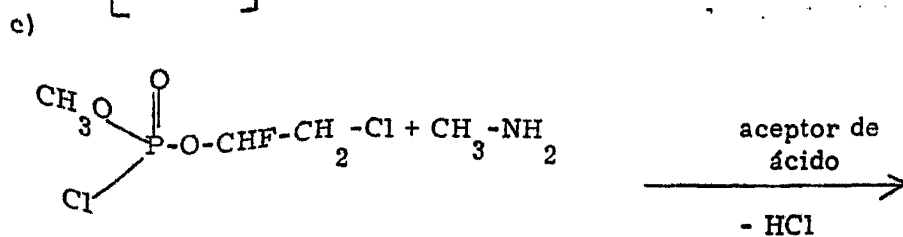
10



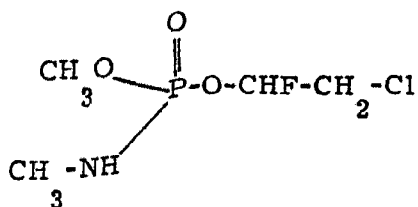
15

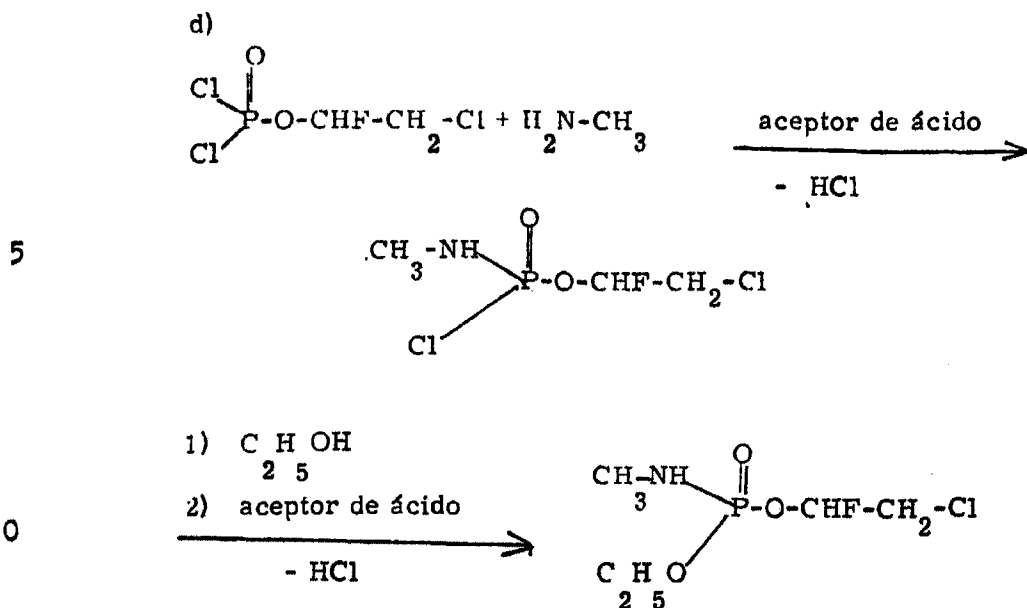


20



25





Las sustancias de partida a emplear están definidas en forma general por las fórmulas (II) a (VII). En las mismas, sin embargo, representan con preferencia los símbolos

15

R y R¹ independientemente uno del otro, hidrógeno y alquilo lineal o ramificado con 1 a 4, particularmente 1 a 3 átomos de carbono, o

R y R¹ conjuntamente con el átomo nitrógeno preferentemente un heterociclo de 6 miembros, eventualmente interrumpido por oxígeno, tal como piperidina o morfolina;

20

R² $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{R}^1 \end{array}$ con el significado arriba indicado, alquilo o alcoxi lineal o ramificado, haloalquilo con cada vez 1 a 3 átomos de carbono;

25

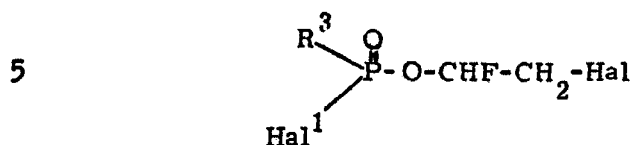
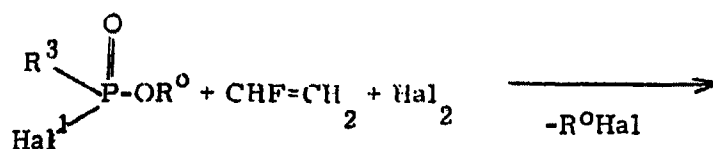
Alq alquilo, lineal o ramificado con 1 a 3 átomos de carbono y

Hal cloro o bromo.

Las aminas (III) y los alcoholes (VII) a emplear como sustancias de partida son conocidas y producibles según procedimientos usuales también a una escala técnica.

5 Como ejemplos de las mismas, respectivamente de los mismos pueden mencionarse en detalle:
amoníaco, dimetil-, dietil-, di-n-propil-, diisopropilamina, N-metil-propilamina, piperidina y morfolina; además monometilo-, monoetil-
10 mono-n-propil o monoisopropilamina, 2-cloro-etilamina; además n-butil-, sec-butil-, ter-butil- e isobutilamina, 1-cloro-2-aminopropano, N-cianoetil- metilamina; además metanol, etanol, n- e iso-propanol, 2-cloroetanol, 1-cloropropanol-2'.

Los halogenuros ésteres O-(1-fluoro-2-halógeno-etílicos) de ácidos fosfónicos, los dihalogenuros ésteres O-(1-fluoro-2-halógeno-etílicos) de ácidos fosfónicos y los halogenuros diésteres
15 O-alquil-O-(1-fluoro-2-halógeno-etílicos) del ácido fosfórico a emplear además como sustancias de partida, son nuevos y preparables según un procedimiento no perteneciente al estado de la técnica, de manera tal que un éster de ácido fosfórico o fosfónico respectivamente y fluoruro de vinilo bajo empleo simultáneo de agentes de halogenación, tales como
20 cloro o bromo se hacen reaccionar a temperaturas de -50 a $+120^{\circ}\text{C}$, eventualmente en presencia de un catalizador de Friedel-Crafts y eventualmente en presencia de un disolvente, para formar los correspondientes halogenuros ésteres O-(1-fluoro-2-halógeno-etílicos) del ácido fosfórico o de ácidos fosfónicos respectivamente según el siguiente esquema
25 de fórmulas



en el cual

Hal y Hal¹ tienen los significados arriba indicados, y

10 R³ representa alquilo, alcoxi o Hal¹ y

R⁰ alquilo.

Como ejemplos de los halogenuros ésteres

res O-(1-fluoro-2-halógeno-etílicos) de ácidos fosfónicos, de los

halogenuros ésteres O-(1-fluoro-2-halógeno-etílicos) del ácido fos-

15 fórico y de los halogenuros diésteres O-alquil-O-(1-fluoro-2-halógeno-

etílicos) del ácido fosfórico pueden mencionarse en detalle:

cloruros ésteres O-(2-cloro-1-fluoro-etílicos) de los ácidos metano-

etano-, n-propano e iso-propano-fosfónico, dicloruro éster O-(2-

cloro-1-fluoro-etílico) del ácido fosfórico; además dicloruro éster O-

20 (2-bromo-1-fluoro-etílico) del ácido fosfórico, cloruros diésteres O-

metil-, O-etil-, O-n-propil- u O-iso-propil-O-(2-cloro-1-fluoro-etí-

licos) del ácido fosfórico, cloruros diésteres O-metil- u O-etil-(2-

bromo-1-fluor-etílicos) del ácido fosfórico.

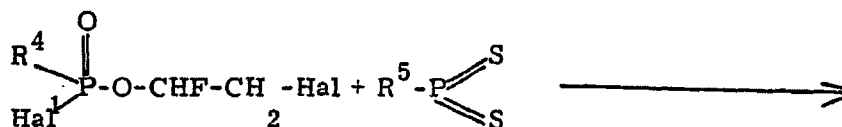
Los dihalogenuros ésteres O-(1-fluoro-2-halógeno

25 etílicos) del ácido tionofosfórico o los monohalogenuros ésteres O-(1-

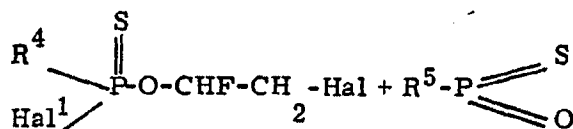
fluoro-2-halógeno-etílicos) de ácidos tionofosfónicos a emplear además

como productos de partida pueden ser obtenidos a partir de los correspondientes compuestos de $\text{P}=\text{O}$ con anhídridos de ácidos alcanoy ariloditiofosfónicos respectivamente eventualmente en mezcla con sulfocloruro de fósforo y eventualmente en presencia de un disolvente, según el siguiente esquema de fórmulas

5



10



en el cual

Hal y Hal^1 tienen los significados arriba indicados,

R^4 representan Hal^1 o alquilo y

15

R^5 alquilo o arilo.

Como ejemplos de los dihalogenuros ésteres O-(1-fluoro-2-cloro-etílicos) del ácido tionofosfórico o de los monohalogenuros ésteres O-(1-fluoro-2-cloro-etílicos) de ácidos tionofosfónicos, pueden mencionarse en detalle:

20

Los cloruros ésteres O-(2-cloro-1-fluoro-etílicos) de los ácidos metano-, etano-, n-propano e iso-propano-tionofosfónicos y el dicloruro éster O-(2-cloro-1-fluoro-etílico) del ácido tionofosfórico.

25

Los halogenuros diésteres O-(1-fluoro-2-halógeno-etil)-O-alquílicos del ácido tionofosfórico o emplear además como productos de partida son nuevos, pero pueden ser preparados según procedimientos conocidos a partir de los dihalogenuros de

ésteres O-(1-fluoro-2-halógeno-etílicos) del ácido tionofosfórico y alcoholes.

Como ejemplos sean mencionados en detalle: cloruros diésteres O-metil-, O-etil-, O-n-propil- y O-iso-propil- O-(2-cloro-1-fluoro-etílicos) del ácido tionofosfórico.

El procedimiento para la producción de los compuestos según la invención es realizado preferiblemente con el empleo concomitante de disolventes y diluyentes apropiados. Como tales entran en consideración prácticamente todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen particularmente los hidrocarburos alifáticos y aromáticos eventualmente clorados tales como benceno, tolueno, xileno, nafta, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno, los ésteres por ejemplo éter dietílico y éter dibutílico, dioxano, además las cetonas, por ejemplo acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona y metilisobutilcetona, además, los nitrilos, tales como acetonitrilo y propionitrilo.

Como aceptores de ácido pueden encontrar empleo todos los usuales agentes ligadores de ácido. Comprobaron ser particularmente eficaces los carbonatos alcalinos, tales como los carbonatos de sodio y de potasio, además las aminas alifáticas, aromáticas o heterocíclicas por ejemplo trietilamina, trimetilamina, dimetilaminilina, dimetilbencilamina y piridina. Finalmente, sin embargo, en cada caso, también puede servir de aceptor de ácido un exceso de la amina a aplicar.

La temperatura de reacción puede ser variada

llamada "destilación incipiente", vale decir, por un calentamiento prolongado bajo presión reducida a temperaturas moderadamente elevadas. Para su caracterización sirve el índice de refracción.

5 Como ya se ha mencionado varias veces los
amidas-ésteres O-(1-fluoro-2-halógeno-etílicos) de los ácidos fosfó-
rico, tionofosfórico, fosfónicos y tionofosfónicos según la invención
se distinguen por una eficacia insecticida, acaricida y nematocida
sobresaliente, son eficaces contra parásitos de las plantas, antihi-
giénicos y de las pro- visiones y con una fitotoxicidad relativamente
10 baja tienen un buen efecto contra insectos tanto chupadores como
mordedores y contra ácaros.

Por esta razón los compuestós según la
invención pueden ser aplicados como parasiticidas con buen resultado
en el sector de la protección de las plantas, así como en los sectores de
15 la higiene y de la protección de las provisiones.

A una buena tolerabilidad por las plantas y a
una favorable toxicidad para animales de sangre caliente, las subs-
tancias activas se prestan para combatir parásitos animales, parti-
cularmente insectos, arácnidos y nematodos que ocurren en la agri-
20 cultura, en la silvicultura, en el sector de la protección de provisio-
nes y materiales, así como en el sector de la higiene. Son eficaces
contra especies normalmente sensibles y resistentes, así como con-
tra todos los estados o contra estados individuales de desarrollo. A
los parásitos arriba mencionados pertenecen:

25 Del orden de los isópodos, por ejemplo *Oniscus asellus*, *Armadilli-*

dium vulgare, *Porcellio scaber*.

del orden de diplópodos, por ejemplo *Blaniulus guttulatus*.

Del orden de quilópodos, por ejemplo *Geophilus carpophagus*,
Scutigera spec.

5 Del orden de Symphyla, por ejemplo *Scutigera immaculata*,

Del orden de los tisanuros, por ejemplo *Lepisma saccharina*.

Del orden de Collembola, por ejemplo *Onychiuros armatus*.

Del orden de ortópteros, por ejemplo *Blatta orientalis*, *Periplaneta*
americana, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta do-*

10 *mesticus*, *Grylotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*,
Melanoplus differentialis, *Schistocerca gregaria*.

Del orden de dermápteros, por ejemplo *Forficula auricularia*,

Del orden de los isópteros, por ejemplo *Reticulitermes spp.*,

Del orden de Anoplura por ejemplo *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus*
15 *spp.*, *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.*, *Linognathus*
spp.

Del orden de Mallophaga, por ejemplo *Trichodectes spp.*, *Damalinea*
spp.,

Del orden de los tisanópteros, por ejemplo *Hercinothrips femoralis*,

20 *Thrips tabaci*.

Del orden de los heterópteros, por ejemplo *Eurygaster spp.*,

Dysdercus intermedius, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*,
Rhodnius prolixus, *Triatoma spp.*,

Del orden de los homópteros, por ejemplo *Aleurodes brassicae*,

25 *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*,

- Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Doralis fabae,
Doralis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis,
Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum
padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephrotettix cincticeps.,
5 Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilapar-
vata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederæ, Pseudococcus
spp., Psylla spp.,
Del orden de los lepidópteros, por ejemplo Ectinophora gossypiella,
Bupalus piniarius, Cheimantobia brumata, Lithocolletis blancardella,
10 Hyponomeuta padella, Plutella maculipennis, Malacosoma neustria,
Euproctis chryorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella,
Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp.,
Earias insulana, Heliothis spp., Laphygma exigua, Mamestra bra-
ssicae, Panolis flammea, Prodenia litura, Spodoptera spp., Tricho-
15 plusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta
nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Cacoecia podana,
Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona
magnanima, Tortrix viridana,
Del orden de los coleópteros, por ejemplo Anobium punctatum,
20 Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus,
Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata,
Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala,
Epilachna varivestis, Atomaria spp., Orysaephilus surinamensis,
Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmo-
25 polites sordidus, Ceuthorrhynchus assisimilis, Hypero postica,

- Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp.,
Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus,
Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes
spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon
5 solstitialis, Ostelytra zealandica.
- Del orden de los himenópteros, por ejemplo Doryctes spp., Hoplocampa
spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.,
Del orden de los dípteros, por ejemplo Aedes spp., Anopheles spp.,
Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp.,
10 Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp.,
Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp.,
Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio
hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami,
Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa.
- 15 Del orden de los sifonápteros, por ejemplo Xenopsylla cheopis,
Ceratophyllus spp.,
Del orden de los arácnidos, por ejemplo Scorpio maurus, Latrodectus
mactans,
Del orden de los ácaros, por ejemplo Acarus siro, Argas spp.,
20 Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis,
Phyllocoptura oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp.,
Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp.,
Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa,
Panonychus spp., Tetranychus spp.,
25 A los nematodos parasitarios de plantas pertenecen:

Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci,
Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Meloidogyne spp.,
Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp.,
Trichodorus spp.,

5

La aplicación de las sustancias activas según el invento es efectuada en forma de sus formulaciones corrientes en el comercio y/o de las formas de aplicación preparadas de estas formulaciones.

10

El contenido de sustancia activa de las formas de aplicación preparadas de las formulaciones corrientes en el comercio, puede variar dentro de límites amplios. La concentración de la sustancia activa de las forma de aplicación puede estar entre 0,0000001 y 100% en peso de sustancia activa, preferiblemente entre 0,01 y 10% en peso.

15

La aplicación procede en una forma usual adaptada a las formas de aplicación.

20

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

25

Las sustancias activas pueden ser elaboradas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, polvos arrojables, suspensiones, polvos preparados de espolvorear, espumas, pastas, polvos solubles, granulados, aerosoles, concentrados de suspensión-emulsión, polvos desinfectantes de semillas, sustancias

naturales y sintéticas impregnadas con sustancias activas, encapsulaciones finísimas en sustancias polímeras y en envolturas para semillas; además, en formulaciones para dispositivos de fumigación, tales como cartuchos, latas, espirales y similares de fumigación así como formulaciones de nebulización en frío y en caliente de volumen ultrabajo.

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

Entran en consideración esencialmente, como disolventes líquidos; hidrocarburos aromáticos, tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos; hidrocarburos aromáticos o alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno; hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano o parafinas por ejemplo fracciones de aceite mineral; alcoholes, tales como butanol glicol, así como sus éteres y ésteres, cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona; disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo, así como agua; como diluyentes o vehículos gaseosos licuados; líquidos que a la temperatura normal y a la presión normal son gaseosos,

por ejemplo gases impelentes de aerosoles, tales como hidrocarburos halogenados, así como butano, propano, nitrógeno y dióxido de carbono; como vehículos sólidos; minerales naturales molidos, tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulguita, montmorillonita o tierra de diatomeas, y minerales sintéticos molidos, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos; como vehículos sólidos para granulados: piedras naturales quebradas y fraccionadas, tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita dolomita, así como granulados sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas, así como granulados de material orgánico, tales como aserrines, cáscaras de nueces de coco, marzorcas y tallos de tabaco; como agentes emulsionantes y/o espumantes; emulsivos no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo éteres alquilarilpoliglicólicos, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de arilo, así como hidrolizados de proteínas, como agentes dispersantes, por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

En las formulaciones pueden emplearse agentes adherentes tales como carboximetilcelulosa, polímeros pulverulentos, granulares o en forma de látices naturales y sintéticos, tales como goma arábica, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo.

Pueden emplearse colorantes, tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo óxido de hierro, óxido de titanio, azul de ferrocianuro, y colorantes orgánicos, tales como alizarina, colorantes azóicos de ftalocianina metálica, y micronutrientes, tales como sa-

les de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.

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

Ejemplo A

Ensayo de concentración límite/insectos habitantes en el suelo.

Insecto de ensayo: Larvas de Tenebrio molitor en el suelo.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulgente: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

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

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

Al cabo de 24 horas, se introducen los animales de ensayo en la tierra tratada, y al cabo de otros 2 a 7 días, se determina en % el grado de efecto de la sustancia activa, contándose

los insectos de ensayo muertos y vivos. El grado de efecto es de un 100%, si todos los insectos de ensayo fueron matados, y es de un 0% si sigue viviendo todavía un número de insectos de ensayo exactamente igual que en la tierra testigo no tratada.

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

TABLA A

Ensayo de concentración límite / insectos habitantes en el suelo.

(Larvas de Tenebrio molitor en el suelo)

10	Substancia activa	grado de destrucción en % a una concentración de la substancia activa de 20 ppm
	$\text{Cl}-\underset{2}{\text{CH}}-\underset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{P}}{\text{C}}}-\begin{matrix} \text{OC H} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	0
15	(conocido) $\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\underset{\text{P}}{\text{C}}}-\begin{matrix} \text{O}-\text{CHF}-\underset{2}{\text{CH}}-\text{Cl} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$	100
20	$\text{CH}_3-\underset{2}{\text{CH}}-\underset{2}{\text{CH}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{P}}{\text{C}}}-\begin{matrix} \text{O}-\text{CHF}-\underset{2}{\text{CH}}-\text{Cl} \\ \text{NHC}_3\text{H}_7\text{-iso} \end{matrix}$	100
25	$\text{CH}_3-\underset{2}{\text{CH}}-\underset{2}{\text{CH}}-\underset{2}{\text{CH}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{P}}{\text{C}}}-\begin{matrix} \text{O}-\text{CHF}-\underset{2}{\text{CH}}-\text{Cl} \\ \text{NHC}_3\text{H}_7\text{-iso} \end{matrix}$	100

Ejemplo B

Ensayo de concentración límite /efecto sistémico por vía de las raíces.

Insecto de ensayo: *Phaedon cochleariae*

Disolvente : 3 partes en peso de acetona

5 Emulgente: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico

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

10

La preparación de sustancia activa es mezclada íntimamente con el suelo, siendo prácticamente sin importancia la concentración de la sustancia activa en la preparación; es decisiva solamente la cantidad en peso de sustancia activa por unidad de volumen de suelo, que se indica en ppm (=mg/l). Se carga la tierra tratada en macetas y en éstas se planta col (repollo) (*Brassica oleracea*). Así la sustancia activa puede ser absorbida por las raíces de las plantas desde el suelo y puede ser transportada a las hojas.

15

Para la comprobación del efecto sistémico por vía de las raíces al cabo de 7 días, se colocan los animales de ensayo arriba mencionados exclusivamente sobre las hojas. Al cabo de otros 2 días se procede la evaluación, contándose o estimándose el número de animales muertos. De la cantidad destruida se deduce el efecto sistémico por vía de las raíces de la sustancia activa. El mismo es de un 100% si están destruidos todos los animales de ensayo, y de un 0% si sigue viviendo exactamente igual número de insectos

20

25

de ensayo que en las plantas testigos que crecen en tierra no tratada.

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

TABLA B

5 Ensayo de concentración límite / efecto sistémico por vía de las raíces
(Larvas de *Phaedon cochleariae*)

Substancia activa	grado de destrucción en % a una concentración de la substancia activa en 20 ppm.
<p>10</p> $\text{Cl}-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{O}-\text{P} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{OC H} \\ \text{2 5} \\ \text{OC H} \\ \text{2 5} \end{matrix}$ <p>(conocido)</p>	0
<p>15</p> $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{P} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl} \\ \text{F} \\ \text{NH}-\text{C}_3\text{H}_7-\text{iso} \end{matrix}$	100
<p>20</p> $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{P} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl} \\ \text{F} \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{matrix}$	100
<p>20</p> $\text{C}_2\text{H}_5-\text{P} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl} \\ \text{F} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$	100
<p>25</p> $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl} \\ \text{F} \\ \text{NHC}_3\text{H}_7-\text{iso} \end{matrix}$	100

EJEMPLO C

Ensayo de concentración límite /nematodos

Nematodo de ensayo: *Meloidogyne incognita*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

5 Emulgente: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico

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 de emulgente y se diluye la concentración con agua hasta la concentración deseada.

10

La preparación de substancia activa es mezclada intimamente con tierra fuertemente infestada con los nematodos de ensayo. En esto, la concentración de la substancia activa en la preparación no tiene prácticamente ninguna importancia, decisiva es tan solo la cantidad de substancia activa por unidad de volumen de tierra, cuya cantidad se indica en ppm. Se introduce la tierra tratada en macetas, se siembra lechuga y se guardan las macetas a una temperatura de invernáculo de 27°C.

15

Al cabo de cuatro semanas, se examinan las raíces de la lechuga en cuanto a su ataque por nematodos (agallas de raíces) y se determina en % el grado de efecto de la substancia activa. El grado de efecto es de un 100%, si es totalmente evitado el ataque, mientras que es de un 0%, si el ataque es exactamente igual a aquél en las plantas testigos en tierra no tratada, pero infestada de igual modo.

20

25

Las substancias activas, las cantidades de

aplicación y los resultados, constan en la siguiente tabla C.

TABLA C

Ensayo de concentración límite / nematodos

(Meloidogyne incognita)

5	Substancia activa	grado de destrucción en % a una concentración de la substancia activa de 20 ppm
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-P} \begin{array}{l} / \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \backslash \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \end{array}$ <p>(conocido)</p>	0
10	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O-P} \begin{array}{l} / \text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl} \\ \backslash \text{NHC}_3\text{H}_7\text{-iso} \end{array} \end{array}$	100
15	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O-P} \begin{array}{l} / \text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl} \\ \backslash \text{N(C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \end{array}$	100
20	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O-P} \begin{array}{l} / \text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl} \\ \backslash \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	100
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{-P} \begin{array}{l} / \text{O-CHF-CH}_2\text{-Cl} \\ \backslash \text{N(C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \end{array}$	100
25	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{-P} \begin{array}{l} / \text{O-CHF-CH}_2\text{-Cl} \\ \backslash \text{N(C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \end{array}$	100

EJEMPLO D

Ensayo con Myzus (efecto por contacto)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulgente: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico

5

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

10

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



15

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

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

TABLA D (continuación)

(Ensayo con Myzus)

	Substancia activa	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día.
5	$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{P} \begin{array}{l} \nearrow \text{OCHF}-\text{CH}_2-\text{Cl} \\ \searrow \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \end{array}$	0,1 0,01	100 75
10	$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{P} \begin{array}{l} \nearrow \text{OCHF}-\text{CH}_2-\text{Cl} \\ \searrow \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \end{array}$	0,1 0,01	100 99
15	$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{P} \begin{array}{l} \nearrow \text{OCHF}-\text{CH}_2-\text{Cl} \\ \searrow \text{N} \end{array} \end{array}$ 	0,1 0,01	100 100
20	$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{P} \begin{array}{l} \nearrow \text{OCHF}-\text{CH}_2-\text{Cl} \\ \searrow \text{N} \end{array} \end{array}$ 	0,1 0,01	100 70

EJEMPLO E

Ensayo con Tetranychus (resistente)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulgente: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico

5

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

10

Con la preparación de sustancia activa, una planta de habichuelas (*Phaseolus vulgaris*) fuertemente atacadas por todos los estados de desarrollo del ácaro hilador común o ácaro hilador de habichuelas (*Tetranychus urticae*), son rociadas hasta su grado de mojadura de formación de gotas.

15

Al cabo de los tiempos indicados, la destrucción es determinada en %, significando 100% que fueron matados todos los ácaros hiladores; 0% significa que no fueron matados ningunos ácaros.

20

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

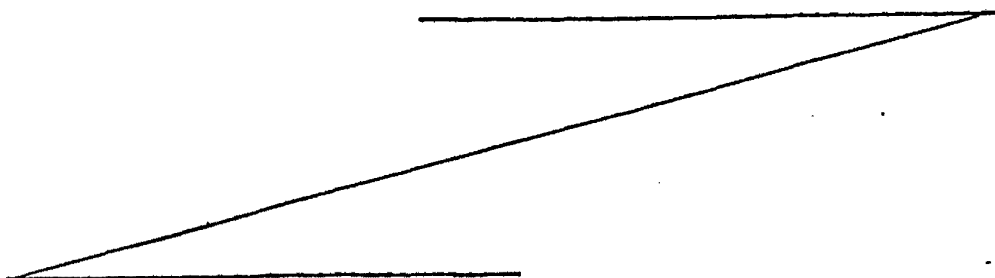


TABLA E

(Ensayo con Tetranychus)

Substancia activa	Concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 2 días
<p>5</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{CH}-\text{CCl}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ <p>(conocido)</p>	0,1	0
<p>10</p> $\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{P} \begin{array}{l} \nearrow \text{OCHF}-\text{CH}_2-\text{Cl} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	0,1	98
<p>15</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{P} \begin{array}{l} \nearrow \text{OCHF}-\text{CH}_2-\text{Cl} \\ \searrow \text{NH}-\text{C}_3\text{H}_7-\text{iso} \end{array} \end{array}$	0,1	80

TABLA F

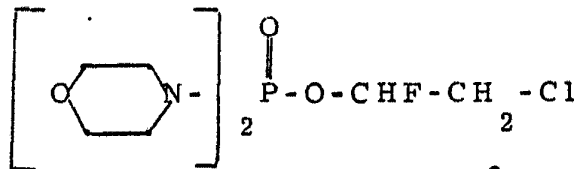
(Ensayo de tiempo letal TL₁₀₀ para dipteros / Musca domestica)

	Substancias activas	concentración de la solución en %	TL ₁₀₀ en horas (h)
5	$\text{Cl}_3\text{-CH-P(=O)(OCH}_3)_2$ $\quad $ $\quad \text{OH}$ <p>(conocido)</p>	0,002	6 = 0
10	$\text{Cl-CH}_2\text{-CH(F)-O-P(=S)(OCH}_3)_2$	0,002	6
15	$\text{Cl-CH}_2\text{-CH(F)-O-P(=O)(C}_2\text{H}_5)_2$	0,002	6
15	$\text{Cl-CH}_2\text{-CH(F)-O-P(=O)(OC}_2\text{H}_5)_2$	0,002	6
20	$\text{Cl-CH}_2\text{-CH(F)-O-P(=O)(NH-CH}_3)_2$	0,002	6

Ejemplos de Preparación:

Ejemplo 1

5



A la temperatura de 20 a 25°C se mezcla

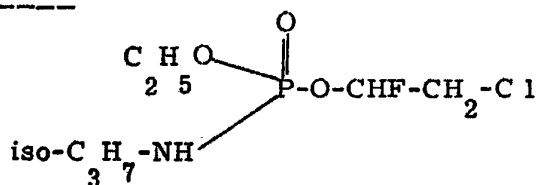
una solución de 22 g (0,1 mol) de dicloruro éster O-(1-fluoro-2-cloro-etílico) del ácido fosfórico en 250 ml de benceno con 35 g (0,4 moles) de morfolina, se agita la mezcla de reacción todavía

10

durante 3 horas más, se recoge por succión el hidocloruro de morfolina, se concentra la lejía madre y se recristaliza el residuo en una mezcla de éster acético / ligroina. Así se obtienen 22 g (70% de la teoría) de la dimorfolida éster O-(1-fluoro-2-cloro-etílico) del ácido fosfórico con un punto de fusión de 90-92°C.

15

Ejemplo 2



En una solución de 43,1 g de dicloruro éster

20

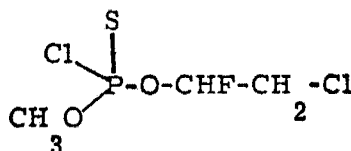
O-(1-fluoro-2-cloro-etílico) del ácido fosfórico en 100 ml de éter dietílico, bajo agitación y refrigeración exterior, se instilan a la temperatura de 20 a 30°C en el transcurso de 2 horas 23,5 g de iso-propilamina disueltos en 30 ml de éter. Al cabo de 20 horas se recoge por succión el hidocloruro de isopropilo amina precipitado (20 g); en la solución etérea del cloruro amida-éster O-(1-fluoro-2-cloro-etil)-N- iso-propílico del ácido fosfórico, bajo agitación y

25

refrigeración, se instila una solución de 9,5 g de etanol y de 22 g de trietilamina en 200 ml de éter dietílico; se agita la mezcla de reacción a la temperatura ambiente todavía durante 10 horas más, entonces se recoge por succión el hidrocloreto de trietilamina precipitado y se elimina el éter por destilación bajo presión normal. El producto de reacción es liberado de productos secundarios de elevado punto de ebullición, en un evaporador de capa delgada por destilación a 150°C y a una presión de 0,3 Torr. Se obtienen 35 g (70% de la teoría) de amida -éster O-etil-O-(1-fluoro-2-cloro-etil)-N-iso-propílico del ácido fosfórico con un punto de ebullición de 131-133°C/0,5 Torr.

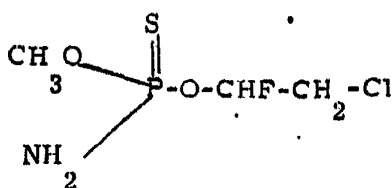
Ejemplo 3

a)



Bajo refrigeración se mezcla una solución de 47 g (0,2 moles) de dicloruro éster O-(1-fluoro-2-cloro-etílico) del ácido tionofosfórico en 300 ml de tolueno con 0,2 moles de una solución de metilato de sodio, se agita la mezcla todavía durante 30 minutos más a una de temperatura de hasta 10°C, se la lava dos veces con agua, se seca la capa orgánica con sulfato de sodio, se elimina el tolueno por evaporación bajo presión reducida y se destila el residuo. Con un rendimiento del 81% se obtiene el cloruro diéster O-metil-O-(1-fluoro-2-cloro-etílico) del ácido tionofosfórico con un punto de ebullición de 38-42°C/0,01 Torr.

b)



5

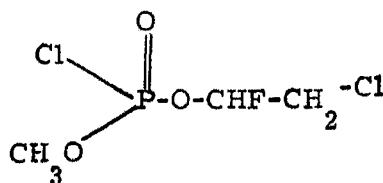
En una solución de 23 g (0,1 mol) de cloruro diéster O-metil-O-(1-fluoro-2-cloro-etílico) del ácido tionofosfórico en 200 ml de acetonitrilo se introduce amoníaco a + 20°C hasta la terminación de la reacción. La mezcla de reacción es vertida en agua, recogida en tolueno; la fase orgánica es lavada con agua y secada con sulfato de sodio; el tolueno es eliminado por evaporación y el residuo es destilado bajo presión fuertemente reducida. Se obtienen 16 g (77% de la teoría) de amida-diéster O-metil-O-(1-fluoro-2-cloro-etílico) del ácido tionofosfórico con un índice de refracción n_D^{23} : 1,4930.

10

15

Ejemplo 4

a)



20

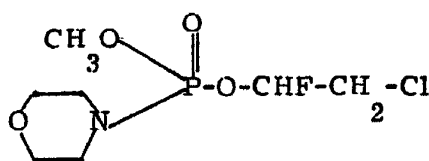
25

A la temperatura de -5 a 0°C, bajo agitación y refrigeración se introducen en 70 g de cloro, 308 g de cloruro diéster O,O-dimetílico del ácido fosfórico. Simultáneamente 55 g. de fluoruro de vinilo. Terminada la reacción, la mezcla primeramente es desgasificada a la temperatura ambiente bajo presión reducida y subsiguientemente es sometida a la destilación fraccionada. Se obtienen 143 g (69% de la teoría) de cloruro diéster O-metil-O-(1-fluoro-

2-cloro-etílico) del ácido fosfórico con un punto de ebullición de 69-72°C/0,03 Torr.

b)

5



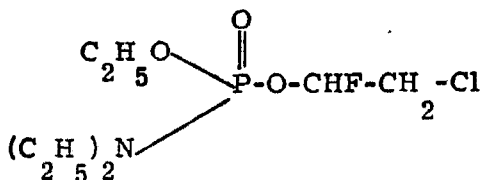
10

A una solución de 11 g (0,05 moles) de cloruro diéster O-metil-O-(1-fluoro-2-cloro-etílico) del ácido fosfórico en 200 ml de benceno, a una temperatura de 20 a 25°C, se agregan 8,7 g (0,1 mol) de morfolina. La mezcla de reacción es agitada todavía durante 4 horas más, el hidrocloreuro de morfolina precipitado es recogido por succión, el disolvente es eliminado por evaporación en vacío y el residuo es sometido a destilación incipiente bajo presión fuertemente reducida. Así se obtienen 11 g (84% de la teoría) de morfolidi-diéster O-metil-O-(1-fluoro-2-cloro-etílico) del ácido fosfórico con un índice de refracción n_D^{22} : 1,4599.

15

Ejemplo 5.

20



25

En una solución de 22,5 g. de monocloruro diéster O-etil-O-(1-fluoro-2-cloro-etílico) del ácido fosfórico (preparado como se ha descrito en el ejemplo 4a, a partir de cloruro diéster O,O-dietílico del ácido fosfórico y de cloro) en 30 ml de éter dietílico, se instala, bajo refrigeración y agitación de la mezcla de reac-

ción hasta 20 a 30^o C, una solución de 15 g de dietilamina en 30 ml de éter; al cabo de 6 horas el hidrocioruro de dietilamina precipitada es recogido por succión, el precipitado es lavado con éter y, después de la destilación del éter bajo presión normal, el producto en bruto obtenido es purificado por destilación en vacío. Se obtienen 25 g (95% de la teoría) de amida-diéster O-etil-O-(1-fluoro-2-cloro-etil)-N, N-dietílico del ácido fosfórico con un punto de ebullición de 103-105^o C/0,5 Torr.

En forma análoga a la descrita en los ejemplos precedentes pueden obtenerse los siguientes compuestos.

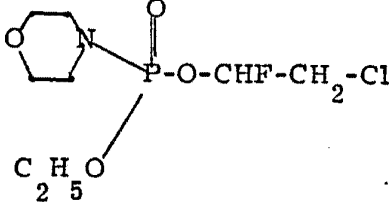
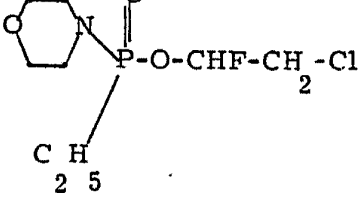
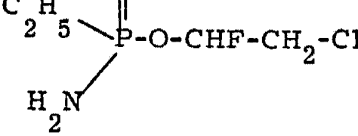
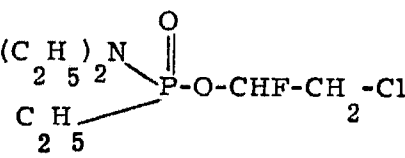
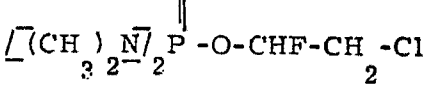
10

15

20

25

Ejemplo No.	constitución	datos físicos
6		P.e. 92 ^o C/0,5 Torr
7		P.f. 150 ^o
8		n ²⁰ _D 1,4385
9		n ²⁰ _D 1,4395

Ejemplo No.	constitución	datos físicos
5 10	$\begin{array}{l} \text{iso-C}_3\text{H}_7\text{-NH} \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{O} \end{array} \text{P(=O)-O-CHF-CH}_2\text{-Cl}$	$n_D^{20} \quad 1,4428$
11	$\begin{array}{l} \text{iso-C}_3\text{H}_7\text{-NH} \\ \text{iso-C}_3\text{H}_7\text{O} \end{array} \text{P(=O)-O-CHF-CH}_2\text{-Cl}$	$n_D^{20} \quad 1,4430$
10 15		$n_D^{20} \quad 1,4550$
15		$\text{P.e. } 125-30^\circ \text{C} / 0,5 \text{ Torr.}$
20		$\text{P.f. } 180^\circ$
25		$\text{P.e. } 100^\circ \text{C} / 0,4 \text{ Torr.}$
25		$\text{P.e. } 84-87^\circ \text{C} / 0,1 \text{ mm Hg.}$
17	$\text{(iso-C}_3\text{H}_7\text{-NH)}_2 \text{P(=O)-O-CHF-CH}_2\text{-Cl}$	$n_D^{24} \quad 1,4908$

5

10

15

20

25

Ejemplo No.	constitución	datos físicos
18	$\begin{array}{c} \text{(C H) N} \\ \text{2 5 2} \\ \text{CH O} \\ \text{3} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P-O-CHF-CH}_2\text{-Cl} \\ \text{2} \end{array}$	$n_D^{20} = 1,4345$
19	$\begin{array}{c} \text{C H} \\ \text{2 5} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH-P} \\ \text{OCH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{O-CHF-CH}_2\text{Cl} \\ \text{2} \end{array}$	$n_D^{20} = 1,4383$
20	$\begin{array}{c} \text{C H} \\ \text{2 5} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH-P} \\ \text{OC H} \\ \text{2 5} \end{array} \begin{array}{c} \text{O-CHF-CH}_2\text{Cl} \\ \text{2} \end{array}$	
21	$\begin{array}{c} \text{C H O} \\ \text{2 5} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P} \\ \text{NH-C H} \\ \text{4 9} \end{array} \begin{array}{c} \text{O-CHF-CH}_2\text{Cl} \\ \text{2} \end{array}$	
22	$\begin{array}{c} \text{C H} \\ \text{2 5} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O-P} \\ \text{NH-CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{O-CHF-CH}_2\text{Cl} \\ \text{2} \end{array}$	$n_D^{20} = 1,4358$
23	$\begin{array}{c} \text{C H} \\ \text{2 5} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O-P} \\ \text{NH-CH-C H} \\ \text{2 5} \\ \text{CH}_3 \\ \text{3} \end{array} \begin{array}{c} \text{O-CHF-CH}_2\text{Cl} \\ \text{2} \end{array}$	$n_D^{20} = 1,4371$
24	$\begin{array}{c} \text{C H O} \\ \text{2 5} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P} \\ \text{nC H NH} \\ \text{3 7} \end{array} \begin{array}{c} \text{O-CHF-CH}_2\text{Cl} \\ \text{2} \end{array}$	
25	$\begin{array}{c} \text{CH O} \\ \text{3} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P} \\ \text{(C H) N} \\ \text{2 5 2} \end{array} \begin{array}{c} \text{O-CHF-CH}_2\text{Br} \\ \text{2} \end{array}$	$n_D^{20} = 1,4500$

Ejemplo No.	constitución	datos físicos
5	<p>26</p> $ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{NH} \end{array} \text{-O-CHF-CH}_2\text{Br} $	$n_D^{20} = 1,4501$
10	<p>27</p> $ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{-CH-NH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{-O-CHF-CH}_2\text{Br} $	$n_D^{20} = 1,4499$
15	<p>28</p> $ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{-NH} \end{array} \text{-O-CHF-CH}_2\text{Br} $	
20	<p>29</p> $ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{-CH-NH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{-O-CHF-CH}_2\text{Br} $	
25	<p>30</p> $ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{-N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{-O-CHF-CH}_2\text{Br} $	

5

10

15

20

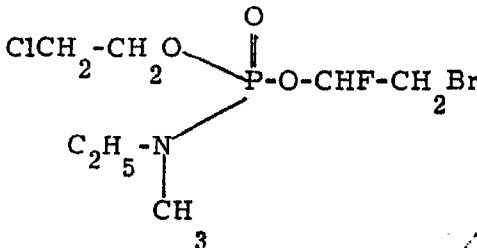
25

Ejemplo No.	constitución	datos físicos
31	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{CHF}-\text{CH}_2-\text{Br} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	
32	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{CHF}-\text{CH}_2-\text{Cl} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	
33	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{CHF}-\text{CH}_2-\text{Cl} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	
34	$ \begin{array}{c} n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{CHF}-\text{CH}_2-\text{Cl} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	
35	$ \begin{array}{c} n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{CHF}-\text{CH}_2-\text{Br} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	

Ejemplo No.	constitución	datos físicos
5 36	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{CHF}-\text{CH}_2\text{Br} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}-\text{NH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	
10 37	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{CHF}-\text{CH}_2\text{Cl} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}-\text{NH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	
15 38	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{i-C}_3\text{H}_7\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{CHF}-\text{CH}_2\text{Br} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}-\text{NH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	
20 39	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{i-C}_3\text{H}_7\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{CHF}-\text{CH}_2\text{Cl} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}-\text{NH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	
25 40	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{CHF}-\text{CH}_2\text{Cl} \\ \diagup \\ \text{ClCH}_2-\text{CH}_2-\text{NH} \end{array} $	

Ejemplo No.	constitución	datos físicos
5 41	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{O}-\text{CHF}-\text{CH}_2-\text{Br} \\ \\ \text{ClCH}_2-\text{CH}_2-\text{NH} \end{array}$	
10 42	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{O}-\text{CHF}-\text{CH}_2-\text{Cl} \\ \\ \text{ClCH}_2-\text{CH}_2-\text{NH} \end{array}$	
15 43	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{O}-\text{CHF}-\text{CH}_2-\text{Br} \\ \\ \text{ClCH}_2-\text{CH}_2-\text{NH} \end{array}$	
20 44	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{O}-\text{CHF}-\text{CH}_2-\text{Cl} \\ \\ \text{ClCH}_2-\text{CH}-\text{NH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	
25 45	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{O}-\text{CHF}-\text{CH}_2-\text{Br} \\ \\ \text{ClCH}_2-\text{CH}-\text{NH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	
46	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{O}-\text{CHF}-\text{CH}_2-\text{Br} \\ \\ \text{ClCH}_2-\text{CH}-\text{NH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	

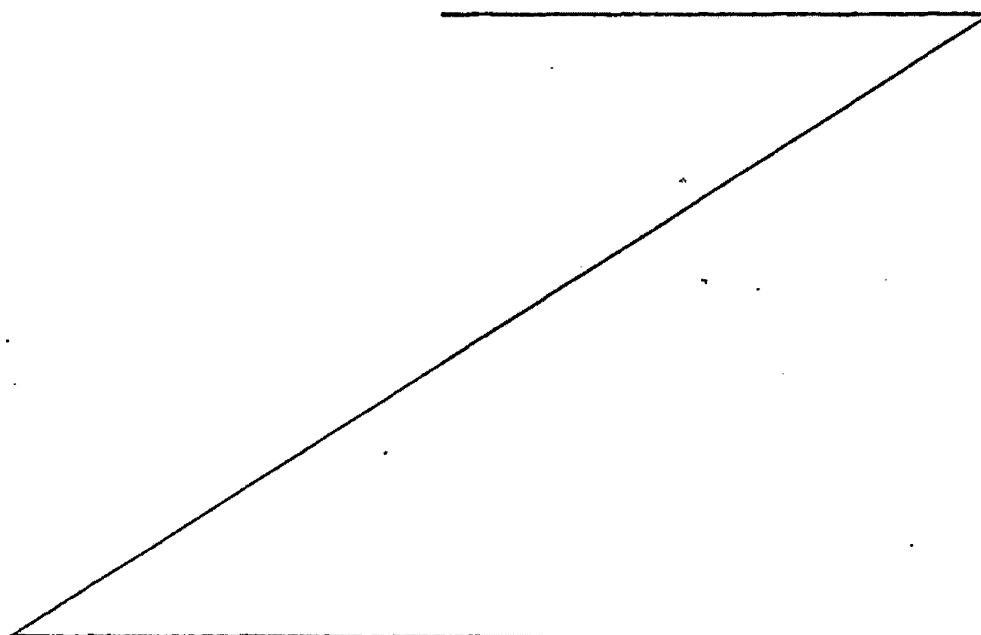
Ejemplo No.	constitución	datos físicos
5 47	$ \begin{array}{c} \text{C H O} \\ \text{2 5} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \text{ClCH}_2\text{-CH-NH} \quad \text{P-O-CHF-CH}_2\text{Cl} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $	
10 48	$ \begin{array}{c} \text{C H O} \\ \text{2 5} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \text{NC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH} \quad \text{P-O-CHF-CH}_2\text{Cl} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $	
15 49	$ \begin{array}{c} \text{ClC}_2\text{H}_4\text{O} \\ \text{2 4} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \text{CH}_3\text{-NH} \quad \text{P-O-CHF-CH}_2\text{Cl} \end{array} $	
20 50	$ \begin{array}{c} \text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{O} \\ \text{2 2} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \text{CH}_3\text{-NH} \quad \text{P-O-CHF-CH}_2\text{Br} \end{array} $	
25 51	$ \begin{array}{c} \text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{O} \\ \text{2 2} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{-HN} \quad \text{P-O-CHF-CH}_2\text{Cl} \end{array} $	
25 52	$ \begin{array}{c} \text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{O} \\ \text{2 2} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{-NH} \quad \text{P-OCHF-CH}_2\text{Br} \end{array} $	

Ejemplo No.	constitución	datos físicos
59		

5

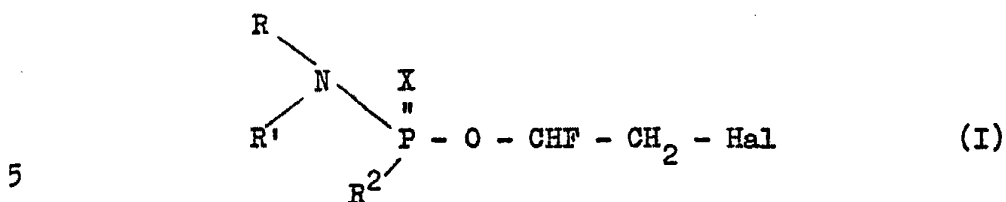
10

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.

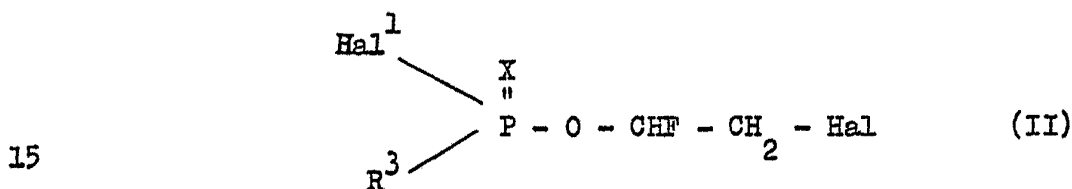


REIVINDICACIONES

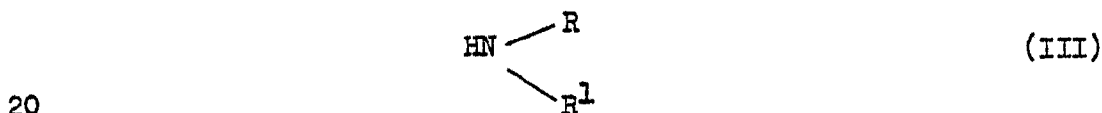
1.- Procedimiento para la obtención de amidas-ésteres O-(1-fluoro-2-halógeno-etilicos) de los ácidos (tiono)-fosfo-rico(-nicos), de fórmula general:



10 en la que los símbolos R y R¹ independientemente uno del otro representan hidrógeno o alquilo ó R y R¹ forman con juntamente con el átomo de nitrógeno un heterociclo que, eventualmente, puede estar interrumpido por heteroátomos ulteriores; R² representa $\begin{array}{c} R \\ -N \\ R^1 \end{array}$ con el significado anteriormente indicado, alcoxi, halogenoalcoxi o alquilo; Hal representa cloro o bromo, y X representa oxígeno o azufre, caracterizado porque se hace reaccionar un compues to de fórmula general:



en la que Hal y X tienen los significados anteriormente indicados y R³ significa $\begin{array}{c} R \\ -N \\ R^1 \end{array}$, halogenoalcoxi, alquilo o Hal¹ y Hal¹ representa halógeno, preferentemente cloro, con una amina de fórmula general:



C

5 en la cual R y R¹ tienen los significados anteriormente indicados, eventualmente en presencia de un aceptor de ácido y eventualmente en presencia de un disolvente, con la condición de que, en caso de que R³ significa alcoxi o halogenoalcoxi y X signifique oxígeno, tras la reacción con la amina se hace reaccionar con un alcanolalcohol en caso dado en forma de la correspondiente sal alcalina o alcalinoterrea o en caso dado en presencia de aceptores de ácido y en caso dado en presencia de disolventes.

10 2.- Procedimiento para la obtención de amidas-ésteres O-(1-fluoro-2-halógeno-etilicos) de los ácidos (tiono)-fosfo-rico(-nicos), tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15 Esta Memoria consta de 50 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 JUN. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

