

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

10 ES	11 NUMERO	10 A1
	21 470.688	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	9-6-78	

PATENTE DE INVENCION

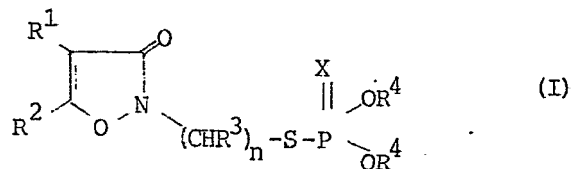
30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 52-68325	9-6-77	Japón
42 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07F/A01N	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
54 TITULO DE LA INVENCION UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS ESTERES MONO- Y DI-TIOFOSFORICOS.		
71 SOLICITANTE (S) SANKYO COMPANY LIMITED.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 1-6, 3-chome; Nihonbashi Honcho, Chuo-ku, Tokyo. JAPON.		
72 INVENTOR (ES) Kazuo Tomita; Tadashi Murakami; Hideakira Tsuji, Keigo Matsu- moto Katsuhiko Fujita y Shinji Yokoi, todos de nacionalidad japonesa.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.		

1 Esta invención proporciona una nueva serie de ésteres
mono- y di-tiofosfóricos que contienen un sistema de isoxazo-
linona, con valiosas propiedades insecticidas y acaricidas;
la invención también proporciona composiciones insecticidas/
5 acaricidas que contienen los nuevos compuestos de la misma
y un procedimiento para la preparación de estos compuestos.

10 ! Los insectos y arácnidos causan grandes daños a las
plantas, tanto agrícolas como domésticas, pueden constituir
un grave riesgo para la salud o, en el mejor de los casos,
constituyen una molestia considerable. Por consiguiente, se
gastan considerables sumas en su destrucción. Aunque se dis-
pone de muchos insecticidas y acaricidas, muchos de ellos tie-
nen que ser utilizados con gran cuidado debido a que son pe-
ligrosos para la salud del hombre y de otros animales o a
15 causa de su fitotoxicidad. Además, debido a sus cortos ciclos
vitales, los insectos y arácnidos pueden desarrollar una inmu-
nidad a muchos de los insecticidas y acaricidas comúnmente
utilizados y, en consecuencia, siempre existe la continua
necesidad de nuevos compuestos que presenten propiedades
20 insecticidas y/o acaricidas.

Ahora hemos descubierto una nueva clase de ésteres mono-
y di-tiofosfóricos con propiedades insecticidas y/o acarici-
das y/o aracnicidas.

25 Los compuestos de esta invención responden a la fórmu-
la (I):



30 donde

1 R¹ representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo inferior o un átomo de halógeno;

 R² representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo inferior o un grupo fenilo o

5 R¹ y R² unidos forman un anillo bencénico fusionado al núcleo de isoxazolina;

 R³ representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo inferior o un grupo fenilo;

 R⁴ representa un grupo alquilo inferior;

10 X representa un átomo de oxígeno o un átomo de azufre y n representa 1 o 2 y cuando n representa 2, los grupos R³ pueden ser iguales o diferentes.

15 La invención también proporciona una composición insecticida/acaricida/aracnicida que contiene por lo menos un compuesto de fórmula (I) como ingrediente activo.

 En lo que antecede, el término "alquilo inferior" significa un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono.

20 En los compuestos de fórmula (I) donde R¹ representa un grupo alquilo inferior, éste puede ser por ejemplo un grupo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo o n-butilo. Cuando R¹ representa un átomo de halógeno, puede ser un átomo de cloro, bromo, yodo o flúor.

25 Cuando R², R³ y R⁴, que pueden ser iguales o diferentes, son grupos alquilo inferior pueden ser, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo o n-butilo.

30 Una clase preferida de compuestos de fórmula (I) son aquéllos donde R¹ representa un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno; R² representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo inferior o un grupo fenilo; R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R⁴ repre-

1 senta un grupo alquilo inferior; X representa un átomo de
 azufre y n es 1.

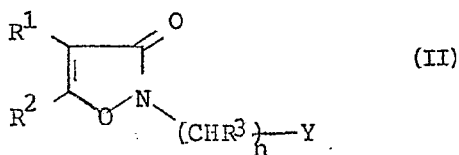
 La siguiente es una lista no limitativa que contiene
ejemplos de los compuestos de fórmula (I). Los números asig-
5 nados en los compuestos en esta lista serán utilizados para
 identificarlos en los ejemplos siguientes.

1. S-(5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato
 de O,O-dietilo
2. S-(5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato
10 de O,O-dietilo
3. S-(4-cloro-5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforo-
 ditioato de O,O-dietilo
4. S-(4-cloro-5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforo-
 tioato de O,O-dietilo
- 15 5. S-(4-cloro-3-oxo-5-fenil-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforo-
 ditioato de O,O-dietilo
6. S-(3-oxo-5-fenil-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato
 de O,O-dietilo
7. S-(5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato
20 de O,O-dimetilo
8. S-(3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-
 dietilo
9. S-(3-oxobenzisoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-
 dietilo
- 25 10. S-[2-(5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il)etil] fosforoditio-
 ato de O,O-dietilo
11. S-[1-(5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il)etil] fosforoditioato
 de O,O-dietilo
- 30 12. S-[1-(5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il)etil] fosforoditi-
 ato de O,O-dimetilo

- 1 13. S-[1-(5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il)etil] fosforoditioato de O,O-dimetilo
14. S-(3-oxobenzisoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-dimetilo
- 5 15. S-[α -(5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il)bencil] fosforoditioato de O,O-dietilo
16. S-(4-cloro-5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-dimetilo
17. S-(4-cloro-5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-diisopropilo
- 10 18. S-(4-cloro-3-oxo-5-fenil-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-dimetilo.
19. S-(4-cloro-3-oxo-5-fenil-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-di-n-propilo
- 15 20. S-(4-cloro-3-oxo-5-fenil-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-diisopropilo
21. S-(3-oxo-5-fenil-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-dimetilo
22. S-(3-oxo-5-fenil-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-di-n-propilo
- 20 23. S-(3-oxo-5-fenil-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-diisopropilo
24. S-(5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-di-n-propilo
- 25 25. S-(5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-diisopropilo
26. S-(4-cloro-5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-di-n-propilo
- 30 27. S-(4-bromo-5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-dietilo

- 1 28. S-(4-bromo-5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-diisopropilo.
29. S-(4-bromo-5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-dimetilo
- 5 30. S-(3-oxo-5-n-propil-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-dietilo
31. S-(4,5-dimetil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-dietilo
32. S-(4,5-dimetil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-diisopropilo
- 10 33. S-[α -(4-cloro-5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il)bencil] fosforoditioato de O,O-dimetilo
34. S-[α -(3-oxo-5-fenil-4-isoxazolin-2-il)bencil] fosforoditioato de O,O-dietilo
- 15 35. S-(4-isopropil-3-oxo-5-fenil-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-dietilo
36. S-(4-isopropil-3-oxo-5-fenil-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-di-n-propilo.

20 Los nuevos compuestos de fórmula (I) pueden prepararse haciendo reaccionar un derivado de isoxazolinona de fórmula (II):



25

(donde Y representa un átomo de halógeno y R^1 , R^2 , R^3 y n son los definidos anteriormente) con una sal de un éster fosfórico de fórmula general (III):

30



1 (donde R^4 y X son los definidos anteriormente y M representa
un átomo metálico alcalino, un ion amonio o un ion amonio
orgánico).

5 La reacción se lleva a cabo preferiblemente disolviendo
do el derivado de isoxazolinona de fórmula (II) en un disolvente
y después agregando la sal (III) tal como esté o disolviéndola
o dispersándola en un disolvente y agregando la solución
o dispersión y finalmente agitando la mezcla resultante
10 a la temperatura de reacción. No existe ninguna limitación
particular sobre la naturaleza del disolvente empleado siempre
que no ejerza ningún efecto adverso sobre la reacción.
Los disolventes adecuados son hidrocarburos aromáticos como
benceno; hidrocarburos alifáticos clorados como cloruro de
metileno y cetonas como metiletilcetona o acetona. Puede em-
15 plearse uno solo de estos disolventes o una mezcla de dos
o más de los mismos. Entre estos disolventes, se prefiere
la acetona. El orden de adición de las sustancias reaccionan-
tes no es en modo alguno crítico y, si se desea, en lugar de
agregar la sal (III) al derivado de isoxazolinona (II), pue-
20 de agregarse el derivado de isoxazolinona (II) a la sal (III).

Tampoco existe ninguna limitación particular sobre la
temperatura de reacción y, por esta razón, es preferible em-
plear la temperatura ambiente aunque si se desea pueden em-
plearse temperaturas superiores o inferiores a ésta.

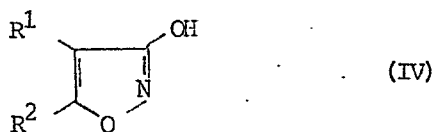
25 Una vez completada la reacción, el producto deseado
puede separarse de la mezcla de reacción por medios conven-
cionales. Por ejemplo, si la reacción se lleva a cabo, en un
disolvente miscible con agua, como la acetona, el disolvente
se separa por destilación; se agregan al residuo agua y un
30 disolvente no miscible con agua (como benceno, éter dietílico

1 o cloruro de metileno), se separa la fase acuosa, se lava
la fase orgánica, por ejemplo sucesivamente con una solución
acuosa de un carbonato de metal alcalino y agua, se seca la
solución y finalmente se destila el disolvente, obteniéndose
5 el compuesto deseado. Si es necesario, este compuesto puede
ser purificado de nuevo empleando cualquier técnica conven-
cional apropiada tal como cromatografía.

Los derivados de isoxazolinona de fórmula (II) utili-
zados como intermediarios en la síntesis de los compuestos
10 de fórmula (I) son también compuestos nuevos y formar parte
de la invención. La preparación de estos nuevos intermedia-
rios se da a continuación.

Los compuestos de fórmula (II) donde n es 1 pueden
ser preparados por reacción de un compuesto de fórmula (IV):

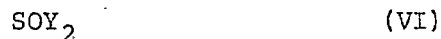
15



(donde R¹ y R² son los definidos anteriormente) con un com-
20 puesto de fórmula (V):



(donde R³ es el definido anteriormente) o un polímero del
mismo y con un compuesto de fórmula (VI):



25

(donde Y es el definido anteriormente y los dos grupos Y
pueden ser iguales o diferentes).

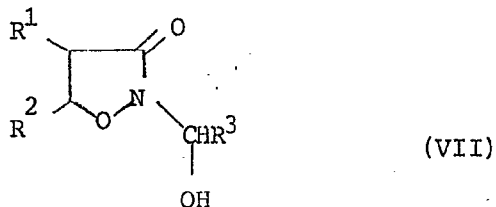
30

El aldehído de fórmula (V) o su polímero empleado de-
penden del compuesto de fórmula (II) que se desee producir.
Son ejemplos de estos aldehídos y sus polímeros el formalde-
hído, trioximetileno, paraformaldehído, acetaldehído, paral-

1 dehído y benzaldehído. Son ejemplos de los haluros de tionilo
lo adecuados de fórmula (VI) el cloruro de tionilo, bromuro
de tionilo, fluoruro de tionilo y bromocloruro de tionilo,
de los que se prefieren el cloruro de tionilo y el bromuro
5 de tionilo.

Aunque no deseamos quedar limitados por ninguna teoría
se cree que en la reacción anterior el isoxazol de fórmula
(IV) reacciona: primero con el aldehído de fórmula (V) para
dar un compuesto de fórmula (VII):

10



15

(donde R^1 , R^2 y R^3 son los definidos anteriormente). Después
de esto, el compuesto (VII) reacciona con el haluro de tionilo
de fórmula (VI) para dar el compuesto deseado de fórmula
la (II).

20

Así, una forma de llevar a cabo la reacción para preparar
el intermediario de fórmula (II) consiste en hacer reaccionar
primero el compuesto de fórmula (IV) con el aldehído de fórmula
(V), o con su polímero, preferiblemente en cantidades equimoleculares
o con un ligero exceso del aldehído. Esto forma el compuesto de fórmula
(VII) que, con o sin aislamiento intermedio, se hace reaccionar después
con el haluro de tionilo de fórmula (VI), empleándose preferiblemente
25 el haluro de tionilo en una proporción superior a la equimolecular,
dando así el compuesto deseado de fórmula (II).

30

Aunque el compuesto intermedio de fórmula (VII) puede ser
aislado si se desea, generalmente es algo inestable y por lo

1 tanto se prefiere no aislarlo.

Un método alternativo de preparar los derivados de isoxazolinona intermedios de fórmula (II) consiste en hacer reaccionar el isoxazol de fórmula (IV) con una mezcla del aldehído (V) o su polímero y el haluro de tionilo (VI). El aldehído se emplea preferiblemente en cantidades equimoleculares o en ligero exceso y el haluro de tionilo se emplea preferiblemente en una cantidad superior a la equimolecular.

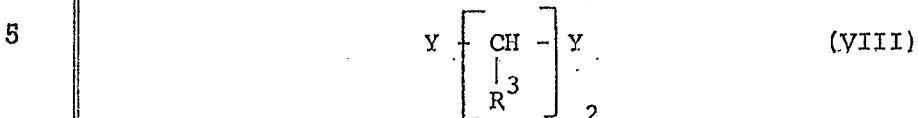
5
10 Por lo tanto, se entiende que el orden de adición de los compuestos (IV), (V) y (VI) no es crítico en la preparación de los compuestos de fórmula (II). La reacción se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un disolvente orgánico inerte; cuando se emplea un disolvente, su naturaleza no es crítica siempre que no ejerza ningún efecto adverso sobre la reacción. Son ejemplos de disolventes adecuados los hidrocarburos halogenados como cloruro de metileno y cloroformo y los hidrocarburos aromáticos como benceno, tolueno y xileno. La reacción puede llevarse a cabo dentro de amplios límites de temperaturas pero preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 0°C y la de reflujo del disolvente empleado y todavía mejor a una temperatura comprendida entre 10°C y 80°C. La reacción es completa cuando cesa el desprendimiento de haluro de hidrógeno y de dióxido de azufre gaseosos.

15
20
25 Una vez completada la reacción, el compuesto de fórmula (II) puede obtenerse por evaporación del disolvente y del exceso de haluro de tionilo (si hay algo) de la mezcla de reacción. Si es necesario, el compuesto puede ser purificado por medios convencionales, por ejemplo por recristalización o por cromatografía en columna, que pueden realizarse en las

30

1 condiciones conocidas.

Los compuestos de fórmula (II) donde n es 2, pueden obtenerse por reacción de un compuesto de fórmula (IV), definido anteriormente, con un compuesto de fórmula (VIII):



(donde Y es el definido anteriormente). La forma más sencilla de llevar a cabo esta reacción consiste simplemente en calentar una mezcla de las dos sustancias reaccionantes a reflujo.

10

Hemos encontrado que los compuestos de fórmula (I) presentan actividad insecticida y/o acaricida contra una amplia variedad de plagas de insectos y arácnidos, incluidos los insectos agrícolas y ácaros como los taladros del tallo del arroz, saltapuntas, saltahojas del arroz, pulgones, arrolladores de hojas, ácaros y áfidos así como insectos domésticos, tales como moscas, mosquitos y cucarachas.

15

Para controlar eficazmente los insectos, arácnidos y acáridos dañinos, los compuestos de fórmula (I) pueden formularse con vehículos y diluyentes muy conocidos en este campo, especialmente con vehículos y diluyentes agrícola-mente aceptables, por técnicas convencionales. Las composiciones resultantes pueden adoptar diversas formas como líquidos, polvos finos, gránulos y polvos mojables.

20

Las formulaciones líquidas pueden prepararse disolviendo el compuesto activo de fórmula (I) en un líquido apropiado y, si se desea, agregando coadyuvantes convencionales tales como agentes emulsionantes o dispersantes. Los disolventes adecuados son alcoholes como metanol y etanol, cetonas como acetona, hidrocarburos aromáticos como benceno y xileno y

25

30

1 otros disolventes convencionales como nafta disolvente. Son
ejemplos de coadyuvantes los productos de condensación de
alquilenglicoles con fenoles o con ácidos orgánicos, alquil-
arilsulfonatos y polioxietilenéteres o ésteres derivados de
5 alcoholes o ácidos.

Los polvos finos y gránulos pueden prepararse mezclando
el compuesto activo de fórmula (I) con un vehículo sólido
inerte. Los vehículos sólidos adecuados son talco, pirofili-
ta, arcilla, bentonita, tierra de diatomeas y caolín.

10 Los polvos mojables pueden prepararse mezclando el
compuesto activo con uno o más vehículos sólidos (como los
ilustrados anteriormente para los polvos finos y gránulos)
y con uno o más agentes dispersantes adecuados como alquil-
bencenosulfonatos, alcoholes polivinílicos, lignosulfonatos
15 y éteres y ésteres de polioxialquilenglicoles.

La concentración del compuesto activo de fórmula (I)
en la composición puede variar dentro de amplios límites
aunque normalmente será de 0,1 a 95 % en peso y preferible-
mente de 0,5 a 70 % en peso. Sin embargo, la concentración
20 no es crítica y puede modificarse a voluntad de acuerdo con
factores tales como la forma de la composición, el compues-
to activo particular elegido y su toxicidad, la especie de
insecto, arácnido o acárido a atacar y el método de aplica-
ción.

25 Las composiciones insecticidas y acaricidas de esta
invención también pueden contener otros agentes insecticidas
conocidos tales como O-(3-metil-4-nitrofenil) fosforotioato
de O,O-dimetilo, O-(2-isopropil-4-metil-6-pirimidinil) fosfo-
rotioato de O,O-dietilo o S-2-(etiltio)etilfosforoditioato
30 de O,O-dietilo o agentes fungicidas como kasugamicina, etilen-

1 bis-ditiocarbamato de cinc o bencimidazol-2-carbamato de metilo.

5 Por lo tanto, la invención también proporciona una composición insecticida y/o acaricida que comprende por lo menos un compuesto de fórmula (I) en mezcla con un vehículo o diluyente.

10 La invención también proporciona un método de tratamiento de los cultivos en crecimiento para controlar los insectos, arácnidos y acáridos, que consiste en aplicar una cantidad efectiva de por lo menos un compuesto de fórmula (I) a los cultivos o al suelo en el que están creciendo. El compuesto o compuestos normalmente se aplican a una concentración o concentración acumulada de por lo menos 15 5 ppm para los preparados líquidos (es decir, composiciones líquidas y polvos mojables diluidos) y en una proporción de 7 a 150 g de compuesto o compuestos activos (I) por cada 10 áreas para los preparados sólidos como polvos finos y gránulos.

20 La invención es ilustrada además mediante los siguientes ejemplos, en los cuales los Ejemplos 1 a 7 ilustran la preparación de los compuestos de la invención y los Ejemplos 8 a 15 ilustran su empleo en el control de insectos y otras pestes.

25 EJEMPLO 1

S-(5-Metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato
de O,O-di-n-propilo

30 (a) A una mezcla de 4,95 g de 3-hidroxi-5-metilisoxazol, 1,7 g de paraformaldehído y 20 ml de benceno se añaden 5 ml de cloruro de tionilo y después la mezcla se calienta a reflujo durante 30 minutos. Una vez completada la reacción,

1 el disolvente y el exceso de cloruro de tionilo se separan
por destilación y se agrega éter di-isopropílico al residuo
oleoso pardo para formar cristales. Por recristalización de
5 estos cristales de éter diisopropílico se obtienen 6,35 g
(86,5 % del teórico) de 2-clorometil-5-metil-4-isoxazolin-3-
ona.

(b) A una solución de 1,48 g de la 2-clorometil-5-me-
til-4-isoxazolin-3-ona así obtenida en 30 ml de acetona se
añaden 2,52 g de O,O-di-n-propilditiofosfato potásico cris-
10 talino, y después la mezcla resultante se agita durante una
hora a la temperatura ambiente. Después la acetona se sepa-
ra por evaporación y el residuo se purifica por cromatogra-
fía en columna a través de gel de sílice eluyendo con una
mezcla 20:1 en volumen de benceno y acetona. Se obtienen
15 2,39 g (73,5 % del teórico) de S-(5-metil-3-oxo-4-isoxazo-
lin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-di-n-propilo, en for-
ma de aceite amarillo pálido $n_D^{20} = 1,5314$.

Análisis elemental para $C_{11}H_{20}NO_4PS_2$:

Calculado : N, 4,30; P, 9,52; S, 19,71

Encontrado: N, 4,17; P, 9,11; S, 20,17 %.

EJEMPLO 2

S-[1-(5-Metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il)etil] fosforoditioato
de O,O-dietilo

(a) Se agita durante una hora a 40-50°C una mezcla de
25 2,97 g de 3-hidroxi-5-metilisoxazol, 1,32 g de paraldehido,
3 ml de cloruro de tionilo y 20 ml de benceno. Evaporando el
disolvente y el exceso de cloruro de tionilo, se obtienen
4,97 g de 2-(1-cloroetil)-5-metil-4-isoxazolin-3-ona crista-
lina pura.

(b) Se disuelven 0,81 g de los cristales crudos obteni-

1 dos anteriormente en 15 ml de acetona y después se añaden
a la solución 1,12 g de O,O-dietilditiofosfato potásico. La
mezcla se agita durante 5 minutos y después la acetona se
5 separa por destilación dejando un residuo. Se añaden 10 ml
de benceno a este residuo y después la mezcla se filtra y
los cristales residuales se lavan cinco veces, cada vez
con 2 ml de benceno. El filtrado y las aguas de lavado se
combinan y después se concentran por evaporación a presión
10 reducida hasta un volumen de unos 5 ml. Esta solución con-
centrada se purifica por cromatografía en columna de gel de
sílice, eluyendo con una mezcla 20:1 en volumen de benceno
y acetona. Se obtienen 1,03 g (66,2 % del teórico) de S-[1-
(5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il)etil] fosforoditioato de
O,O-dietilo, en forma de aceite amarillo, $n_D^{25} = 1,5309$.

15 Análisis elemental para $C_{10}H_{18}NO_4PS_2$:

Calculado : N, 4,50; P, 9,95; S, 20,60

Encontrado: N, 4,66; P, 9,17; S, 20,57 %.

EJEMPLO 3

20 S-(4-Cloro-5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforodi-
tioato de O,O-dietilo

(a) A una mezcla de 100,2 g de 4-cloro-3-hidroxi-5-me-
tilisoxazol, 24 g de paraformaldehído y 400 ml de benceno se
añaden 75 ml de cloruro de tionilo mientras se agita y se
enfria a 10°C. Después la mezcla se agita durante 5 minutos
25 más a 10-15°C y a continuación se calienta gradualmente duran-
te una hora aproximadamente a la temperatura de reflujo. El
disolvente y el exceso de cloruro de tionilo se separan por
evaporación a presión reducida dando 137,5 g de 4-cloro-2-
clorometil-5-metil-4-isoxazolin-3-ona cristalina cruda.

30 (b) Se agita durante una hora a la temperatura ambiente

1 una mezcla de 0,91 g de estos cristales puros, 1,20 g de
O,O-dietilditiofosfato potásico y 15 ml de acetona. Des-
pués el disolvente se separa por destilación y se añaden
5 al residuo 5 ml de benceno. Se filtra la solución y el clo-
ruro potásico cristalino separado por filtración se lava
cinco veces, cada vez con 2 ml de benceno. El filtrado y las
aguas de lavado se combinan y concentran por evaporación a
presión reducida hasta unos 5 ml. Esta solución concentrada
se purifica por cromatografía en columna a través de gel de
10 sílice, eluyendo con una mezcla 10:1 en volumen de benceno
y acetona. Se obtienen 1,40 g (84,3 % del teórico) de S-(4-
cloro-5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato
de O,O-dietilo en forma de aceite amarillo pálido, $n_D^{20} =$
1,5457.

15 $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ClNO}_4\text{PS}_2$:
Análisis elemental para
Calculado : N, 4,22; Cl, 10,69; P, 9,34; S, 19,33 %
Encontrado: N, 4,14; Cl, 10,75; P, 9,03; S, 20,29 %

EJEMPLO 4

20 S-(4-Cloro-5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforodi-
tioato de O,O-dietilo

25 (a) A una mezcla enfriada a 10°C de 13,4 g de 4-cloro-
3-hidroxi-5-metilisoxazol, 3,3 g de paraformaldehído y 100 ml
de benceno se añaden con agitación 10 ml de cloruro de tioni-
lo; después la mezcla se calienta gradualmente durante una
hora aproximadamente hasta llegar a reflujo. El disolvente
y el exceso de cloruro de tionilo se separan por destilación
y el residuo se disuelve en 50 ml de acetona para dar una
solución de 4-cloro-2-clorometil-20-metil-4-isoxazolin-3-ona
30 cruda.

(b) Mientras tanto se prepara una solución acetónica

1 de O,O-dietilditiofosfato potásico crudo disolviendo 20 g
de ditiofosfato de O,O-dietilo (pureza alrededor de 90 %)
en 100 ml de acetona y después agregando poco a poco a la
solución, con agitación, 8 g de carbonato potásico anhidro
5 a la temperatura ambiente.

(c) A la solución obtenida en la etapa (b) anterior
se añade gota a gota la solución de isoxazolinona obtenida
en la etapa (a) anterior, con agitación, durante un periodo
de 5 minutos a la temperatura ambiente. Después la mezcla
10 se agita durante 30 minutos más también a la temperatura
ambiente. Después de separar el disolvente por destilación,
se añaden al residuo 100 ml de benceno y 25 ml de agua y la
fase bencénica se lava sucesivamente con 25 ml de una solu-
ción acuosa de bicarbonato sódico al 5 % en peso y dos ve-
15 ces con 100 ml de una solución acuosa saturada de cloruro
sódico. Después la solución bencénica se seca sobre sulfa-
to sódico anhidro y el disolvente se separa por destilación.
A continuación el residuo se purifica como se ha descrito
en la etapa (b) del Ejemplo 3, dando 28,5 g (85,8 % del
20 teórico) de S-(4-cloro-5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-me-
til)fosforoditioato de O,O-dietilo en forma de aceite amari-
llo, $n_D^{20} = 1,5457$.

Análisis elemental para $C_9H_{15}ClNO_4PS_2$:

Calculado : Cl, 10,69; N, 4,22; P, 9,34; S, 19,33

Encontrado: Cl, 10,75; N, 4,14; P, 9,03; S, 20,29 %.

EJEMPLO 5

S-[α -(5-Metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il)encil]fosforoditioato
de O,O-dietilo

30 A una solución de 1,12 g de 2-(α -clorobencil)-5-metil-
4-isoxazolin-3-ona en 15 ml de cetona se añaden 1,12 g de

1 O,O-dietilditiofosfato potásico y después la mezcla se sacu-
de durante varios minutos. Después de esto se añaden a la
mezcla de reacción 20 ml de benceno y a continuación se des-
tilla la mayor parte de la acetona. Después de filtrar la so-
5 lución, el disolvente se separa por destilación del filtrado
y el aceite pardo amarillento restante se purifica por cro-
matografía en columna de gel de sílice, eluyendo con una
mezcla 20:1 en volumen de benceno y acetona. Se obtienen
1,16 g (62,0 % del teórico) de S-[α -(5-metil-3-oxo-4-isoxa-
10 zolin-2-il)bencil] fosforoditioato de O,O-dietilo en forma
de un aceite amarillo pálido $n_D^{23} = 1,5697$.

Análisis elemental para $C_{15}H_{20}NO_4PS_2$:

Calculado : N, 3,75; P, 8,29; S, 17,17

Encontrado: N, 3,77; P, 7,54; S, 17,51 %.

15

EJEMPLO 6

S-[2-(5-Metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il)etil] fosforoditioato
de O,O-dietilo

20

(a) Se calienta a reflujo durante 6 horas una mezcla
de 10 g de 3-hidroxi-5-metilisoxazol y 56 g de 1,2-dibromo-
etano. Después de enfriar, la mezcla de reacción se somete
a cromatografía en columna de gel de sílice, eluyendo con
una mezcla 3:1 en volumen de benceno y acetona. Se separa un
líquido amarillo que se cristaliza con n-hexano, dando 2-(2-
bromoetil)-5-metil-3-oxo-4-isoxazolina que funde a 39-40°C.

25

(b) A una suspensión de 1 g del compuesto obtenido en
la etapa (a) anterior en 20 ml de acetona se añaden 1,35 g
de O,O-dietilditiofosfato potásico y la mezcla se agita a la
temperatura ambiente y después se calienta durante 7,5 horas
a 50°C. Después de separar la acetona por destilación, se
30 agrega éter dietílico al residuo y la solución resultante se

1 lava sucesivamente con una solución acuosa saturada de bicar-
bonato sódico y con agua y finalmente se seca. El éter dietí-
lico se separa por evaporación y el residuo se purifica por
5 cromatografía en columna de gel de sílice, eluyendo con una
mezcla 20:1 en volumen de benceno y acetona. Se obtienen
1,46 g (94,2 % del teórico) de S-[2-(5-metil-3-oxo-4-isoxa-
zolin-2-il)etil]fosforoditioato de O,O-dietilo, $n_D^{23,5} = 1,5312$.

EJEMPLO 7

10 S-(5-Metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil)fosforotioato de
O,O-dietilo

15 A una solución de 1,48 g. de 2-clorometil-5-metil-4-iso-
zazolin-3-ona en 20 ml de acetona se añaden 1,92 g de O,O-
diethyltiofosfato sódico y después la mezcla se agita durante
una hora a la temperatura ambiente. Después el disolvente se
separa por destilación de la mezcla de reacción y se añaden
20 al residuo 50 ml de cloruro de metileno y 30 ml de agua. La
fase de cloruro de metileno se separa y seca sobre sulfato
sódico anhidro. Después se evapora el disolvente y el resi-
duo se purifica por cromatografía en columna de gel de síli-
ce, eluyendo con una mezcla 10:1 en volumen de benceno y
acetona. Se obtienen 1,84 g (65,5 % del teórico) de S-(5-me-
til-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil)fosforotioato de O,O-dieti-
lo, en forma de un aceite amarillo pálido, $n_D^{26} = 1,5029$.

25 Siguiendo esencialmente los procedimientos descritos
en los Ejemplos 1 a 7, se sintetizaron los siguientes com-
puestos:

S-(5-Metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil)fosforoditioato de
O,O-dietilo, $n_D^{20} = 1,5450$

30 S-(4-Cloro-3-oxo-5-fenil-4-isoxazolin-2-il-metil)fosforodi-
tioato de O,O-dietilo, $n_D^{23} = 1,5984$

- 1 S-(3-Oxo-5-fenil-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de
O,O-dietilo, $n_D^{23} = 1,5914$, p.f. 38-39°C
- S-(5-Metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de
O,O-dimetilo, $n_D^{27} = 1,5546$
- 5 S-(3-Oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-di-
etilo, $n_D^{21} = 1,5438$
- S-(3-Oxobencisoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-di-
etilo, $n_D^{23} = 1,5772$
- 10 S-[1-(5-Metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il)etil] fosforoditioato
de O,O-dimetilo, $n_D^{25} = 1,5407$
- S-(3-Oxobencisoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-di-
metilo, $n_D^{25} = 1,5981$
- S-(4-Cloro-5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforodi-
tioato de O,O-dimetilo, $n_D^{22} = 1,5567$
- 15 S-(4-Cloro-5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforodi-
tioato de O,O-diisopropilo, $n_D^{22} = 1,5292$
- S-(4-Cloro-3-oxo-5-fenil-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforodi-
tioato de O,O-dimetilo, p.f. 106-107°C
- 20 S-(4-Cloro-3-oxo-5-fenil-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforodi-
tioato de O,O-di-n-propilo, $n_D^{20} = 1,5838$
- S-(4-Cloro-3-oxo-5-fenil-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforodi-
tioato de O,O-diisopropilo, $n_D^{21} = 1,5812$
- 25 S-(3-Oxo-5-fenil-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de
O,O-dimetilo, $n_D^{22} = 1,6138$, p.f. 44-45°C
- S-(3-Oxo-5-fenil-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de
O,O-di-n-propilo, $n_D^{22} = 1,5802$
- S-(3-Oxo-5-fenil-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de
O,O-diisopropilo, $n_D^{22} = 1,5760$
- 30 S-(5-Metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de
O,O-diisopropilo, $n_D^{20} = 1,5266$

- 1 S-(4-Cloro-5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-di-n-propilo, $n_D^{20} = 1,5336$
- S-(4-Bromo-5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-dietilo, $n_D^{21} = 1,5562$
- 5 S-(4-Bromo-5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-diisopropilo, $n_D^{21} = 1,5398$
- S-(4-Bromo-5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-dimetilo, $n_D^{22} = 1,5757$
- 10 S-(3-Oxo-5-n-propil-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-dietilo, $n_D^{22} = 1,5311$
- S-(4,5-Dimetil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-dietilo, $n_D^{20} = 1,5382$
- S-(4,5-Dimetil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-diisopropilo, $n_D^{20} = 1,5244$
- 15 S-[α -(3-Oxo-5-fenil-4-isoxazolin-2-il)bencil] fosforoditioato de O,O-dietilo, p.f. 99-100°C.
- S-(4-Isopropil-3-oxo-5-fenil-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-dietilo, $n_D^{22} = 1,5689$
- 20 S-(4-Isopropil-3-oxo-5-fenil-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-di-n-propilo, $n_D^{22} = 1,5613$
- S-(4-Cloro-5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-dietilo, $n_D^{26} = 1,5089$.

EJEMPLO 8

Actividad contra el áfido del melocotón verde

- 25 Se prepara un polvo mojable mezclando homogéneamente y pulverizando tres veces en un pulverizador 10 partes de cada uno de los compuestos de ensayo indicados en la Tabla I, 4 partes de dodecilbencenosulfonato sódico, 2 partes de alcohol polivinílico y 84 partes de arcilla. El polvo mojable
- 30 así preparado se diluye después con agua hasta la concentra-

1 ción indicada en la Tabla I y después se añade 0,01 % de
Gramin (un extendedor). Utilizando un pulverizador, la so-
lución diluída así obtenida se rocía sobre las hojas de una
5 col que cría áfidos del melocotón verde (Myzus persicae),
en una proporción de 10 ml por hoja. Después las hojas se
colocan en placas Petri y se dejan en un recinto mantenido
a 25°C. Al cabo de 24 horas se determina el porcentaje de
mortalidad de los áfidos. Los resultados se encuentran en
la Tabla I, que también contiene los resultados obtenidos
10 en un experimento de control donde la solución aplicada no
contenía ningún compuesto activo.

TABLA I.

15	<u>Compuesto de ensayo núm.</u>	<u>Mortalidad de los áfidos (%)</u>		
		<u>Concentración de compuesto activo</u>		
		<u>100 ppm</u>	<u>50 ppm</u>	<u>5 ppm</u>
	1	100	100	100
	3	100	100	100
	7	100	100	83
20	8	100	100	60
	9	100	100	88
	14	100	93	50
	16	100	100	32
	21	100	100	42
25	27	100	100	20
	31	100	100	87
	32	100	100	97
	Ninguno		0	

EJEMPLO 9

30 Actividad contra el áfido del melocotón verde
Un polvo mojable preparado como se ha descrito en el

1 Ejemplo 8 se diluye con agua a la concentración indicada en
la Tabla II y después se vierte en frascos de 30 ml. Las hojas
de una col que contiene áfidos del melocotón verde se colo-
can en los frascos a través del tallo de la hoja, se tapan
5 las bocas con algodón en rama y después los frascos se dejan
en un recinto mantenido a 25°C. Al cabo de 72 horas se deter-
mina el porcentaje de mortalidad de los áfidos. Los resulta-
dos se encuentran en la Tabla II.

TABLA II

10

Compuesto de ensayo núm.	Mortalidad de los áfidos (%)			
	Concentración de compuesto activo			
	50 ppm	25 ppm	5 ppm	1 ppm
1	100	100	100	98
3	100	100	62	24
7	100	100	100	100
15 16	100	100	100	93
21	100	100	94	50
ninguno			0	

EJEMPLO 10

20 Actividad contra el saltahojas del arroz verde

Se prepara un polvo fino mezclando homogéneamente y pul-
verizando dos veces con un pulverizador 2 partes de cada uno
de los compuestos de ensayo indicados en la Tabla III y 98
partes de arcilla. Una maceta de plástico con un diámetro
25 interno de 10,5 cm en la que se han sembrado tres plantas de
arroz de 15 cm de altura se cubre con un cilindro de plásti-
co transparente con un diámetro interno de 9,5 cm y una altu-
ra de 25 cm. Después se aplica a las plantas de arroz de la
maceta el polvo al 2 % preparado anteriormente, en la pro-
30 porción indicada en la Tabla III, y después se sueltan en

1 cada maceta alrededor de 15 laryas en la fase final del sal-
tahojas del arroz verde (Naphotettix cincticeps, de la cepa
Shinwa que se sabe que es resistente a los insecticidas con-
vencionales de fósforo orgánico y de carbamato). Después de
5 mantener las macetas durante 3 días a 25°C, se determina el
porcentaje de mortalidad de las laryas. Cada ensayo se rea-
liza dos veces. Los resultados se encuentran en la Tabla III.

TABLA III

Compuesto de ensayo núm.	<u>Mortalidad de las laryas, (%)</u>	
	<u>Cantidad de polvo al 2 % aplicada por maceta</u>	
	<u>50 mg</u>	<u>10 mg</u>
1	100	100
3	100	100
15 6	100	89,7
8	100	75,9
17	100	89,7
24	100	100
25 25 25	100	95,2
20 26	100	95,2
27	100	100
28	100	90,9
30	100	100
31	100	100
25 32	100	100
34	100	96,0
ninguno		0

EJEMPLO 11

Actividad contra el saltaplantas pardo

30 Siguiendo esencialmente los procedimientos descritos

1 en el Ejemplo 10, se sueltan unas larvas en la fase final
del saltapuntas pardo (Nilaparvata lugens) en macetas que
contienen plantas de arroz espolvoreadas con un polvo al
2 % que contiene los compuestos mostrados en la Tabla IV y
5 se determina el porcentaje de mortalidad de las larvas al
cabo de 3 días. Los resultados se encuentran en la Tabla IV.

TABLA IV

Compuesto de ensayo n.º.	Mortalidad de las larvas, (%)	
	Cantidad de polvo al 2 % apli- cada por maceta	
	50 mg	10 mg
1	100	79,3
7	100	85,7
8	100	25,9
15 24	100	33,3
26	100	13,3
27	100	56,7
30	100	36,7
20 31	100	40,0
ninguno		0

EJEMPLO 12

Actividad contra el agrotis del tabaco

25 Las hojas de una col se sumergen durante 30 segundos en
un polvo mojable diluído (preparado esencialmente como se
ha descrito en el Ejemplo 8), con la concentración indicada
en la Tabla V. Después las hojas se secan al aire y cada ho-
ja se coloca en un vaso de helado de plástico con un diáme-
tro de 8 cm. Se sueltan en cada vaso larvas de la tercera
30 fase del agrotis del tabaco (Spodoptera litura) y, comenzan-
do al día siguiente, se alimentan con hojas de col fresca sin

1 tratar. Al cabo de 5 días se determina el porcentaje de mor-
talidad de las larvas del agrotis. Los ensayos se realizan
por duplicado, empleando 10 larvas en cada ensayo. Los re-
sultados se encuentran en la Tabla V.

5

TABLA V

Compuesto de ensayo núm.	Mortalidad de las laryas (%)		
	Concentración de compuesto activo		
	1000 ppm	100. ppm	10 ppm
10 1	90	10	0
3	50	5	5
7	100	55	0
8	60	0	0
9	45	30	5
15 12	45	0	0
14	90	20	0
16	75	10	5

10

15

EJEMPLO 13

Actividad contra el áfido del melocotón verde

20

Unas áfidos de melocotón verde que se alimentan natural-
mente sobre coles plantadas un 12 de Octubre en un invernade-
ro de plástico se rocían el 11 de Enero del año siguiente
con un polvo mojable diluído que contiene 250 ppm de los
compuestos activos indicados en la Tabla VI, a razón de 100
ml por planta. El número de áfidos supervivientes se cuenta
3 días y 10 días después de la aplicación. Se utilizan dos
plantas en cada ensayo. Los resultados están indicados en
la Tabla VI. El número de áfidos antes de rociar y en el
experimento de control donde la rociada no contenía ningún
compuesto activo fué redondeado hasta la década más próxima.

25

30

TABLA VI

Número de áfidos supervivientes por cada dos plantas

<u>Compuesto de ensayo n°</u>	<u>Antes de la rociada</u>	<u>Al cabo de 3 días</u>	<u>Al cabo de 10 días</u>
1	1200	0	10
3	1540	0	0
7	1500	0	25
16	1630	0	0
27	870	0	29
31	1150	0	22
ninguno	710	1010	3200

Los áfidos encontrados al cabo de 10 días sobre algunas de las plantas donde no había ninguno al cabo de 3 días son el resultado de la infiltración de áfidos desde el exterior del invernadero de plástico; esto indica que, como en el caso de otros insecticidas conocidos, es necesario un tratamiento repetido de las plantas para conseguir un éxito total.

EJEMPLO 14

Actividad contra el ácaro bimaclado

Unas hojas de garbanzo (Vigna Sinensis) que contienen ácaros bimaclados susceptibles (Tetranychus urticae) se sumergen durante 10 segundos en un polvo mojabable diluido preparado como se describe en el Ejemplo 8 y el exceso de líquido se deja escurrir. Después las hojas se colocan en placas Petri y se determina el porcentaje de mortalidad de los ácaros hembra adultos cargados de huevos, al cabo de 24 horas. Además, se determina al cabo de 14 días la vida y la muerte de los huevos (es decir, la presencia de huevos abier

1 tos). Los resultados se encuentran en las Tablas VII y VIII.

TABLA VII

Compuesto de ensayo n°	Mortalidad de ácaros hembra adultos (%)				
	Concentración de compuesto activo				
	1000 ppm	300 ppm	100 ppm	30 ppm	10 ppm
5 1	100	100	100	66	23
3	100	100	100	73	15
5	100	100	100	35	7
6	100	42	23	4	9
10 ninguno			7		

TABLA VIII

Compuesto de ensayo n°	Mortalidad de los huevos (%)		
	Concentración de compuesto activo		
	1000 ppm	300 ppm	100 ppm
15 1	100	100	45
3	100	100	33
ninguno		3	

EJEMPLO 15

Actividad contra la cochinilla del plátano

20 Unas rodajas de calabaza con cochinillas del plátano
 (Pseudococcus comstocki) se sumergen durante 30 segundos en
 un polvo mojable diluído preparado como se ha descrito en
 el Ejemplo 8 a la concentración indicada en la Tabla IX y
 conteniendo 0,02 % de Gramin. Las rodajas se colocan después
 25 en placas Petri cubiertas con papel de filtro. Se determina
 el porcentaje de mortalidad de las cochinillas del plátano
 al cabo de 1 y 5 días y los resultados se encuentran en la
 Tabla IX.

30

TABLA IX

Concentración	Hembras adultas				Larvas de la primera y segunda fase			
	Compuesto de ensayo n°	Número de la inmersión	Mortalidad (%)		Número antes de la inmersión	Mortalidad (%)		
			1 día	5 días		1 día	5 días	
500 ppm	1	20	100	-	191	100	-	
	3	20	100	-	236	100	-	
	7	20	100	-	215	100	-	
	16	20	100	-	162	100	-	
100 ppm	1	20	85	100	206	99	100	
	3	20	90	100	210	99	99	
	7	20	90	95	181	98	99	
	16	20	95	100	227	97	100	
Ninguno		20	20	30	88	20	20	

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

1

5

10

15

20

25

30

1

TABLA IX

5

10

15

20

25

30

Concentra- ción	Compuesto de ensa- yo n°	Número antes de la inmer- sión	Hembras adultas		Larvas de la
			Mortalidad (%)		Número antes
			1 día	5 días	de la inmer- sión
500 ppm	1	20	100	-	191
	3	20	100	-	236
	7	20	100	-	215
	16	20	100	-	162
100 ppm	1	20	85	100	206
	3	20	90	100	210
	7	20	90	95	181
	16	20	95	100	227
Ninguno		20	20	30	88

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deb

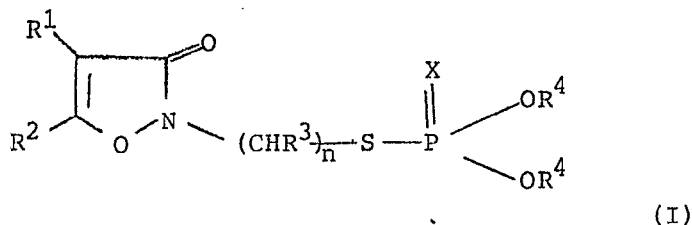
TABLA IX

Número de hembras antes de la inmersión	Mortalidad (%)		Número de larvas antes de la inmersión	Mortalidad (%)	
	1 día	5 días		1 día	5 días
20	100	-	191	100	-
20	100	-	236	100	-
20	100	-	215	100	-
20	100	-	162	100	-
20	85	100	206	99	100
20	90	100	210	99	99
20	90	95	181	98	99
20	95	100	227	97	100
20	20	30	88	20	20

En, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES:

1. Un procedimiento para la preparación de nuevos ésteres mono- y di-tiofosfóricos de fórmula (I):



donde

10 R^1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo inferior o un átomo de halógeno;

R^2 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo inferior o un grupo fenilo o

R^1 y R^2 unidos forman un anillo bencénico fusionado a un núcleo de isoxazolina;

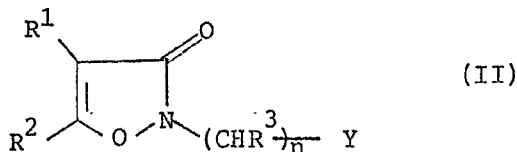
15 R^3 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo inferior o un grupo fenilo;

R^4 representa un grupo alquilo inferior;

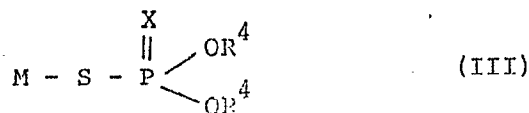
X representa un átomo de oxígeno o un átomo de azufre y

n representa 1 o 2;

20 cuyo procedimiento se caracteriza por hacer reaccionar un compuesto de fórmula (II):



25 donde Y representa un átomo de halógeno y R^1 , R^2 , R^3 y n son los definidos anteriormente, con un compuesto de fórmula (III):



1 donde R⁴ y X son los definidos anteriormente y M representa un átomo metálico alcalino, un ion amonio o un ion amonio orgánico.

5 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque en los compuestos (II) y (III):

R¹ representa un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un átomo de halógeno;

R² representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo inferior o un grupo fenilo;

10 R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;

R⁴ representa un grupo alquilo inferior;

X representa un átomo de azufre y

n es 1.

15 3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos (II) y (III) son tales que producen uno de los siguientes compuestos:

S-(5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-dietilo

20 S-(5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforotioato de O,O-dietilo

S-(4-cloro-5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-dietilo

S-(4-cloro-5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforotioato de O,O-dietilo

25 S-(4-cloro-3-oxo-5-fenil-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-dietilo

S-(3-oxo-5-fenil-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-dietilo

30 S-(5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-dimetilo

1 S-(3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-dietilo

S-(3-oxobenzoisoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-dietilo

5 S-[2-(5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il)etil] fosforoditioato de O,O-dietilo

S-[1-(5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il)etil] fosforoditioato de O,O-dietilo

10 S-[1-(5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il)etil] fosforoditioato de O,O-dimetilo

S-[1-(5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il)etil] fosforoditioato de O,O-dimetilo

S-(3-oxobenzoisoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-dimetilo

15 S-[α -(5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il)bencil] fosforoditioato de O,O-dietilo

S-(4-cloro-5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-dimetilo

20 S-(4-cloro-5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-diisopropilo

S-(4-cloro-3-oxo-5-fenil-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-dimetilo

S-(4-cloro-3-oxo-5-fenil-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-di-n-propilo

25 S-(4-cloro-3-oxo-5-fenil-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-diisopropilo

S-(3-oxo-5-fenil-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-dimetilo

30 S-(3-oxo-5-fenil-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-di-n-propilo

1 S-(3-oxo-5-fenil-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-diisopropilo

S-(5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-di-n-propilo

5 S-(5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-diisopropilo

S-(4-cloro-5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-di-n-propilo

10 S-(4-bromo-5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-dietilo

S-(4-bromo-5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-diisopropilo

S-(4-bromo-5-metil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-dimetilo

15 S-(3-oxo-5-n-propil-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-dietilo

S-(4,5-dimetil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-dietilo

20 S-(4,5-dimetil-3-oxo-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-diisopropilo.

S-[α -(3-oxo-5-fenil-4-isoxazolin-2-il) bencil] fosforoditioato de O,O-dietilo

25 S-(4-isopropil-3-oxo-5-fenil-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-dietilo o

S-(4-isopropil-3-oxo-5-fenil-4-isoxazolin-2-il-metil) fosforoditioato de O,O-di-n-propilo.

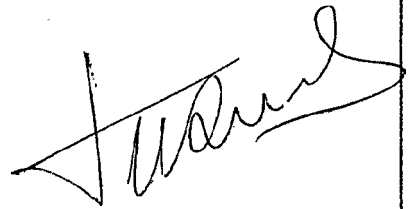
30 4. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en un disolvente inerte, aproximadamente a la temperatura ambiente.

5. Se reivindica por último como objeto sobre el que

1 ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN
PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS ESTERES MONO-
Y DI-TIOFOSFORICOS.

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de treinta y cua-
tro páginas mecanografiadas.

Madrid, 9 junio 1.978
BERNARDO UNGRILA
P.P.

10 

15

20

25

30