

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



18 ES	11 21	NUMERO 479025	19 AI
	22	FECHA DE PRESENTACION 21 MAR 1978	

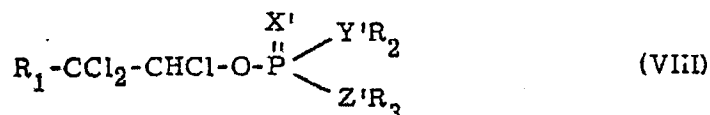
Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
Sho 52-88352	25 de julio de 1.977	Japón
54 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07F9/17 A01N9/36	471.989
54 TITULO DE LA INVENCION		
Procedimiento para preparar ésteres orgánicos de ácido fosfórico		
51 SOLICITANTE (ES)		
NIHON TOKUSHU NOYAKU SEIZO K.K.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
No. 8, 2-chome, Nihonbashi Muromachi, Chu-ku, Tokyo, Japón.		
52 INVENTOR (ES)		
Junichi Saito, Akio Kudamatsu, Toyohiko Kume, Shinichi Tsuboi.		
53 TITULAR (ES)		
54 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

La invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos ésteres orgánicos de ácido fosfórico, útiles como insecticidas, acaricidas y nematocidas.

Por la patente DD 107,581 se conoce
5 que los ésteres orgánicos de ácidos fosfóricos de fórmula general



en la cual

R₁ significa cloro o monoclorometilo;

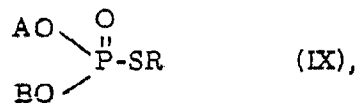
R₂, alquilo;

10 R₃, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alquinilo, arilo o arilo eventualmente sustituido una o varias veces con alquilo, arilo, halógeno, nitro, ciano, alcoxi o alquilmercapto, y

X', Y' y Z' significan oxígeno o azufre cada uno,

tienen acción insecticida o acaricida.

15 De la publicación de la patente japonesa No. 101.131/76 surge que los ésteres orgánicos de ácido fosfórico, de fórmula general

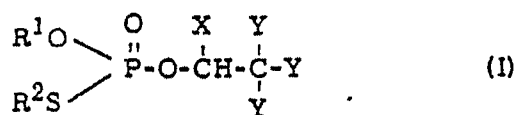


en la cual representan

20 R, alquilo inferior;

A, alquilo inferior, cicloalquilo o haloalquilo, y
B, alquilo inferior o haloalquilo, con la condición de que
A y B no representen grupos alquilo iguales,
tienen acción fungicida aplicados a la superficie del agua.

5 La invención provee, como nuevos compues-
tos, los ésteres orgánicos de ácido fosfórico de fórmula general



en la cual significan

R¹, alquilo de 1 a 8 átomos de carbono;
10 R², alquilo de 1 a 8 átomos de carbono o alcoxilquilo de 2 a
8 átomos de carbono;
X, hidrógeno, haloalquilo de 1 a 8 átomos de carbono o alcoxi
de 1 a 8 átomos de carbono, e
Y, halógeno.

15 Se ha encontrado que los compuestos de
fórmula I tienen una acción insecticida, acaricida y nematodocida excelente.

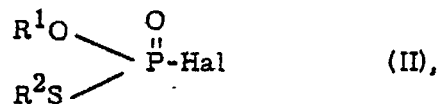
De preferencia R¹ significa alquilo de 1
a 3 átomos de carbono (particularmente metilo, etilo ó n-propilo); R²
significa alquilo de 3 ó 4 átomos de carbono (particularmente n-propilo,
20 n-butilo, sec-butilo o iso-butilo) o alcoxilquilo de 3 a 6 átomos de car-
bono (particularmente 2-(alcoxi(C₁-C₄))etilo, tal como metoxietilo, etoxi-
etilo, propoxietilo, isopropoxietilo o n-butoxietilo); X significa hidrógeno,

trihalometilo (particularmente triclorometilo o trifluometilo) o alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono (particularmente etoxi) e Y, flúor o cloro.

La presente invención se refiere también a un procedimiento para la producción de un compuesto de fórmula general

5 (I), según el cual

(a) un halogenuro de tiosforilo de fórmula general

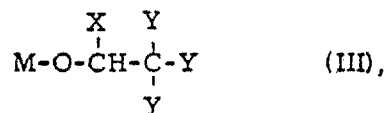


en la cual

R¹ y R² tienen los significados arriba indicados y

10 Hal significa halógeno,

se hace reaccionar con un alcohol o alcoholato de fórmula general

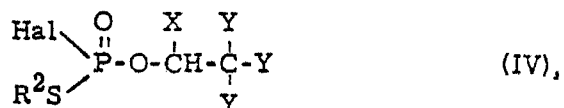


en la cual

X e Y tienen los significados arriba indicados y

15 M significa hidrógeno o un metal alcalino, o

(b) un halogenuro de tiosforilo de fórmula general



en la cual

R², X e Y tienen los significados arriba indicados y

Hal significa halógeno,

se hace reaccionar con un alcohol o alcoholato de fórmula general

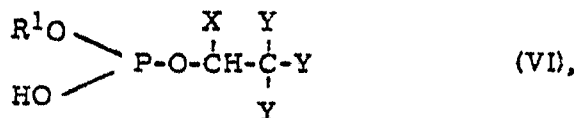


en la cual

5 R¹ tiene el significado arriba indicado y

M representa hidrógeno o un metal alcalino, o

(c) un fosfito de fórmula general



en la cual

10 R¹, X e Y tienen los significados arriba indicados,

se hace reaccionar con un halogenuro de sulfenilo de fórmula general



en la cual

R², tiene el significado arriba indicado y

15 Hal significa halógeno.

Son ejemplos de los halogenuros de tiosfosforilo de fórmula general (II) apropiados como compuestos de partida en

la variante a) del procedimiento:

el cloruro de O-metil-S-n-propil-tiosfosforilo,

20 el cloruro de O-etil-S-n-propil-tiosfosforilo,

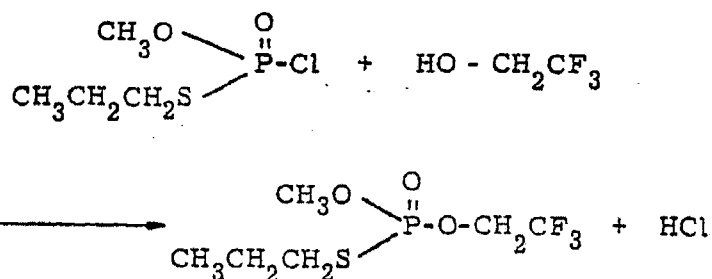
el cloruro de O,S-di-n-propil-tiosfosforilo,

- 5 el cloruro de O-etil-S-n-butil-tiofosforilo,
el cloruro de O-etil-S-isobutil-tiofosforilo,
el cloruro de O-etil-S-sec-butil-tiofosforilo,
el cloruro de O-etil-S-metoxietil-tiofosforilo,
el cloruro de O-etil-S-etoxietil-tiofosforilo,
el cloruro de O-etil-S-n-propoxietil-tiofosforilo,
el cloruro de O-etil-S-isopropoxietil-tiofosforilo y
el cloruro de O-etil-S-n-butoxietil-tiofosforilo y
los correspondientes bromuros.

- 10 Son ejemplos de alcoholes y alcoholatos de fórmula general (III) apropiados como materiales de partida para la variante a) del procedimiento : 2,2,2-trifluoroetanol, 2,2,2-tricloroetanol, 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol, 1,1,1,3,3,3-hexacloro-2-propanol y 1-etoxi-2,2,2-trifluoroetanol, así como las sales sódicas o potásicas de estos alcoholes.

15 Si se aplican como sustancias de partida en la variante a) del procedimiento el cloruro de O-metil-S-n-propil-tiofosforilo y el 2,2,2-trifluoroetanol, el desarrollo de la reacción puede representarse por el siguiente esquema

20



Son ejemplos de halogenuros de tiosforilo de fórmula general (IV) apropiados como compuestos de partida en la variante (b) del procedimiento:

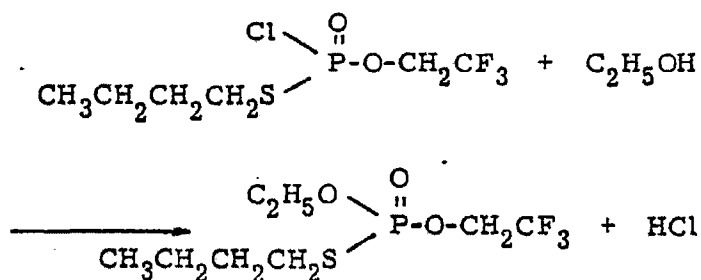
- 5 el cloruro de O-2, 2, 2-trifluoroetil-S-n-propil-tiosforilo,
el cloruro de O-2, 2, 2-tricloroetil-S-n-propil-tiosforilo,
el cloruro de O-1, 1, 1, 3, 3, 3-hexafluoro-2-propil-S-n-propil-tiosforilo,
el cloruro de O-1, 1, 1, 3, 3, 3-hexacloro-2-propil-S-n-propil-tiosforilo,
el cloruro de O-2, 2, 2-trifluoroetil-S-n-butil-tiosforilo,
el cloruro de O-2, 2, 2-tricloroetil-S-n-butil-tiosforilo,
10 el cloruro de O-1, 1, 1, 3, 3, 3-hexafluoro-2-propil-S-n-butil-tiosforilo,
el cloruro de O-2, 2, 2-trifluoroetil-S-isobutil-tiosforilo,
el cloruro de O-2, 2, 2-tricloroetil-S-isobutil-tiosforilo,
el cloruro de O-1, 1, 1, 3, 3, 3-hexafluoro-2-propil-S-sec-butil-tiosforilo,
el cloruro de O-2, 2, 2-trifluoroetil-S-sec-butil-tiosforilo,
15 el cloruro de O-2, 2, 2-tricloroetil-S-sec-butil-tiosforilo,
el cloruro de O-2, 2, 2-trifluoroetil-S-2-metoxietil-tiosforilo,
el cloruro de O-2, 2, 2-trifluoroetil-S-2-etoxietil-tiosforilo,
el cloruro de O-2, 2, 2-tricloroetil-S-2-etoxietil-tiosforilo,
el cloruro de O-1, 1, 1, 3, 3, 3-hexafluoro-2-propil-S-2-etoxietil-tiosforilo,
20 el cloruro de O-2, 2, 2-trifluoroetil-S-(2-n-propoxietil)-tiosforilo,
el cloruro de O-2, 2, 2-trifluoroetil-S-2-isopropoxietil-tiosforilo,
el cloruro de O-2, 2, 2-tricloroetil-S-2-isopropoxietil-tiosforilo, y
el cloruro de O-2, 2, 2-trifluoroetil-S-(2-n-butoxietil)-tiosforilo y
las correspondientes sales de bromo.

25 Como ejemplos de los alcoholes y alcoholatos de fórmula general (V) aplicables como compuestos de partida en la

variante b) del procedimiento pueden mencionarse el metanol, el etanol y el n-propanol y las sales sódicas y potásicas de estos alcoholes.

Si, como materiales de partida en la variante b) del procedimiento se emplean el cloruro de O-2,2,2-trifluoroetil-S-n-butil-tiofosforilo y el etanol, la reacción puede representarse por el siguiente esquema:

5



Son ejemplos de los fosfitos de fórmula

10

general (VI) apropiados para la variante c) del procedimiento:

fosfito de O-metilo y O-2,2,2-trifluoroetilo,

fosfito de O-metilo y O-2,2,2-tricloroetilo,

fosfito de O-etilo y O-1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propilo,

fosfito de O-etilo y O-1,1,1,3,3,3-hexacloro-2-propilo,

15

fosfito de O-etilo y O-1-etoxi-2,2,2-trifluoroetilo,

fosfito de O-n-propilo y O-2,2,2-trifluoroetilo,

fosfito de O-etilo y O-2,2,2-trifluoroetilo, y

fosfito de O-etilo y O-2,2,2-tricloroetilo.

Como ejemplos de los halogenuros de sul-

20

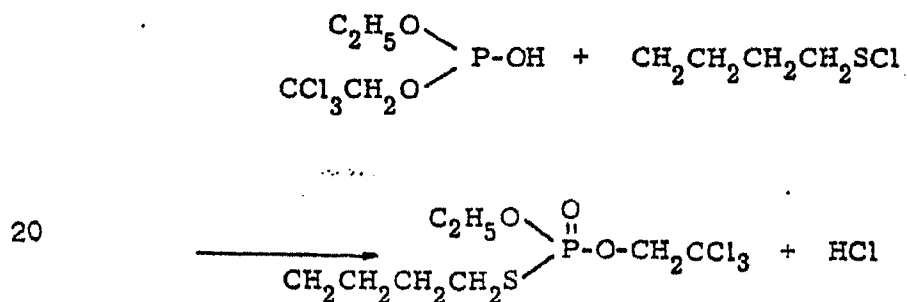
fenilo de fórmula general (VII), apropiados como compuestos de partida

para la variante c) del procedimiento pueden mencionarse:

- el cloruro de 1-propanosulfenilo,
- el cloruro de 1-butanosulfenilo,
- el cloruro de isobutanosulfenilo,
- el cloruro de 2-butanosulfenilo,
- 5 el cloruro de metoxietanosulfenilo,
- el cloruro de etoxietanosulfenilo,
- el cloruro de n-propoxietanosulfenilo;
- el cloruro de isopropoxietanosulfenilo y
- el cloruro de n-butoxietanosulfenilo y
- 10 las correspondientes sales de bromo.

Cada uno de los cloruros o bromuros de sulfenilo puede ser preparado según el procedimiento usual, consistente en que el correspondiente disulfuro se hace reaccionar con cloro, bromo, cloruro de sulfurilo o bromuro de sulfurilo.

15 Si, en la variante c) del procedimiento se aplican como sustancias de partida el fosfito de O-etilo y O-2,2,2-tricloroetilo y el cloruro de 1-butanosulfenilo, la reacción puede ser representada por el siguiente esquema:



Las reacciones según las variantes (a), (b) y (c) del procedimiento según la invención pueden ser realizadas en presencia de un agente ligador de ácidos. Son ejemplos de ligadores de ácidos apropiados, los hidróxidos, carbonatos, bicarbonatos y alcoholatos de los metales alcalinos, así como las aminas terciarias, tales como por ejemplo la trietilamina, la dietilanilina o la piridina.

El producto final también puede obtenerse por las variantes (a) ó (b) del procedimiento con buen rendimiento y alto grado de pureza, trabajando sin agente ligador de ácidos y haciendo reaccionar en cambio un halogenuro de tiofosforilo de fórmulas (II) ó (IV) con un alcoholato de metal alcalino de fórmulas (III) ó (V).

Las variantes (a), (b) y (c) del procedimiento según la invención se realizan preferiblemente empleando un disolvente o diluyente. Son ejemplos de tales disolventes o diluyentes, el agua y los disolventes orgánicos inertes, tales como los hidrocarburos alifáticos, alicíclicos y aromáticos (que eventualmente pueden estar clorados), tales como por ejemplo el hexano, el ciclohexano, el éter de petróleo, la ligroína, el benceno, el tolueno, el xileno, el cloruro de metileno, el cloroformo, el tetracloruro de carbono, el cloruro de etileno, el tricloroetileno y el clorobenceno; los éteres, tales como por ejemplo el éter dietílico, el éter metiletilico, el éter diisopropílico, el éter dibutilico, el óxido de propileno, el dioxano y el tetrahidrofurano; las cetonas, tales como por ejemplo la acetona, la metiletilcetona, la metilisopropilcetona y la metilisobutilcetona; los nitrilos, tales como por ejemplo el acetonitrilo, el propionitrilo y el acrilnitrilo; los alcoholes, tales como

por ejemplo el metanol, el etanol, el isopropanol, los butanoles y el etilenglicol; los ésteres, tales como por ejemplo el acetato de etilo y el acetato de amilo; las amidas, tales como por ejemplo la dimetilformamida y la dimetilacetamida; las sulfonas y los sulfóxidos, tales como
5 por ejemplo el sulfóxido de dimetilo y la dimetilsulfona, y las bases orgánicas, tales como por ejemplo la piridina.

Las variantes (a), (b) y (c) del procedimiento según la invención pueden ser realizados dentro de un intervalo amplio de temperaturas. Por lo general, el procedimiento se realiza
10 a una temperatura entre -20°C y el punto de ebullición de la mezcla, preferiblemente entre 0 y 100°C . La reacción se lleva a cabo convenientemente a la presión atmosférica, pero puede ser llevada a cabo también a una presión más elevada o reducida.

Como ya se ha mencionado, los compuestos según la invención tienen una acción insecticida, acaricida y nematocida excelente. Por eso pueden ser aplicados para combatir los animales que dañan las plantas y contra aquellas plagas que se presentan en el sector de la higiene y en el de la protección de provisiones y los materiales, y reúnen una baja fitotoxicidad con un buen efecto frente a los
15 insectos picadores y mordedores y los ácaros.

Por estas razones los compuestos según la invención pueden aplicarse con buen resultado como agentes combatidores de animales nocivos en los sectores de la protección de plantas, de la higiene y de la protección de productos almacenados.

Los compuestos según la invención pue-
25

den ser aplicados también en el sector de la medicina veterinaria, en virtud de que son eficaces contra parásitos de los animales, particularmente contra los ectoparásitos, tales como por ejemplo las larvas de moscas parasitantes.

- 5 Los compuestos según la invención son bien tolerados por las plantas, son tan sólo insignifican- temente tóxicos para los animales de sangre caliente y pueden ser aplicados contra ar- trópodos dañinos, particularmente contra insectos y ácaros, y contra nematodos dañinos, tales como los que se presentan en la agricultura
- 10 y silvicultura, para la protección de productos y materiales almacenados y en el sector de la higiene. Son eficaces contra las especies normalmen- te sensibles y contra las resistentes, y contra todas las fases de su desa- rrollo o contra ciertas fases de su desarrollo. Entre las plagas preceden- temente indicadas se encuentran:
- 15 En el orden de los tisanuros, p. ej. *Lepisma saccharina*; en el orden de los colémbolos, p. ej. *Onychiuros armatus*; en el orden de los ortópte- ros, p. ej. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea made- rae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis* y *Schisto-*
- 20 *cerca gregaria*; en el orden de los dermápteros, p. ej. *Forficula auri- cularia*; en el orden de los isópteros, p. ej. *Reticulitermes* spp.; en el orden de los anopluros, p. ej. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp. y *Linognathus* spp.;
- 25 en el orden de los malófagos, p. ej. *Trichodectes* spp. y *Damalinea* spp.;
- en el orden de los tisanópteros, p. ej. *Hercinothrips femoralis* y *Trips*

- tabaci; en el orden de los heterópteros, p.ej. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus* y *Triatoma* spp.; en el orden de los homópteros, p.ej. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*,
- 5 *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humili*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidio-*
- 10 *tus hederæ*, *Pseudococcus* spp. y *Psylla* spp.; en el orden de los lepidópteros, p.ej. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Chetnatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp.,
- 15 *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysis*
- 20 *ambiguella*, *Homona magnanima* y *Tortrix viridana*; en el orden de los coleópteros p.ej. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus*
- 25 *surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus*

- sulcatus, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera 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.,
- 5 *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis* y *Costelytra zealandica*; en el orden de los himenópteros, p. ej. *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis* y *Vespa* spp.; en el orden de los dípteros, p. ej. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp.,
- 10 *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomya* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Biblio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae* y *Tipula paludosa*; en el orden de los sifonápteros, p. ej.
- 15 *Xenopsylla cheopis* y *Ceratophyllus* spp.; en el orden de los acáridos, p. ej. *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptruta oleivora*, *Boophilus* spp.; *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*,
- 20 *Panonychus* spp. y *Tetranychus* spp..

Entre los nematodos, pertenecen a los parásitos de plantas: *Pratylenchus* spp., *Radopholus similis*, *Ditylenchus dipsaci*, *Tylenchulus semipenetrans*, *Heterodera* spp., *Meloidogyne* spp., *Aphelenchoides* spp., *Longidorus* spp., *Xiphinema* spp. y *Trichodorus* spp..

formadas en las formulaciones usuales, tales como por ejemplo: soluciones, emulsiones, polvos mojables, suspensiones, polvos, polvos secos, espumas, pastas, polvos solubles, granulados, aerosoles, concentrados para suspensiones y emulsiones, polvos para el tratamiento de semillas, materiales naturales y sintéticos impregnados con sustancia activa, encapsulaciones muy finas en sustancias polímeras, composiciones para el recubrimiento de semillas y formulaciones destinadas al empleo en dispositivos de fumigación, tales como por ejemplo cartuchos, tarros y espirales para fumigación, así como formulaciones para neblinas en frío y en caliente de volumen ultrabajo.

Las formulaciones pueden ser producidas según procedimientos conocidos, vale decir, por ejemplo mezclando las sustancias activas con diluyentes, o sea, con vehículos o portantes líquidos, o gaseosos licuados, o sólidos, empleando eventualmente agentes tensioactivos, vale decir, agentes emulsionantes y/o dispersantes y/o espumógenos. Si se aplica el agua como diluyente pueden agregarse p. ej. también disolventes orgánicos como disolventes auxiliares.

Como diluyentes o vehículos líquidos, particularmente como disolventes, son apropiados sobre todo los hidrocarburos aromáticos, tales como por ejemplo el xileno, el tolueno o los alquilnaftalenos; los hidrocarburos aromáticos clorados o los hidrocarburos alifáticos clorados, tales como los clorobencenos, los cloroetilenos o el cloruro de metileno; los hidrocarburos alifáticos o alicíclicos, tales como por ejemplo el ciclohexano o las parafinas, tales como por ejemplo las fracciones de petróleo; los alcoholes, tales como por ejemplo el butanol

o el glicol y sus éteres y ésteres; las cetonas, tales como por ejemplo la acetona, la metiletilcetona, la metilisobutilcetona o la ciclohexanona, o los disolventes fuertemente polares, tales como por ejemplo la dimetilformamida y el sulfóxido de dimetilo, así como el agua.

5

Se entiende por diluyentes o vehículos gaseosos licuados, líquidos que son gaseosos a temperaturas normales y a la presión normal, tales como por ejemplo los agentes impelentes para aerosoles tales como los hidrocarburos halogenados así como el propano, el nitrógeno y el dióxido de carbono.

10

Como vehículos sólidos son apropiados los minerales naturales molidos tales como por ejemplo los caolines, el talco, la creta, el cuarzo, la atapulguita, la montmorillonita o la tierra de diatomeas, y los minerales sintéticos molidos, tales como por ejemplo la sílice, altamente dispersa, la alúmina y los silicatos. Como vehí-

15

culos sólidos para los granulados pueden emplearse piedras naturales desintegradas y trituradas, tales como por ejemplo: la calcita, el mármol, la piedra pómez, la sepiolita y la dolomita, los granulados sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas y los granulados de materiales orgánicos, tales como por ejemplo el aserrín o las virutas de madera, las

20

cáscaras de cocos, el marlo del maíz y los tallos del tabaco.

25

Como emulsionantes y/o espumógenos pueden aplicarse emulgentes no iónicos o aniónicos, tales como por ejemplo los ésteres de polioxietilenos con ácidos grasos, los éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, tales como por ejemplo los éteres alquilarilpoliglicólicos; los alquilsulfonatos, los alquilsulfatos, los aril-

sulfonatos, así como los productos de la hidrólisis de las albúminas. Son agentes dispersantes adecuados, por ejemplo, las lejías de desecho de lignina-sulfito y la metilcelulosa.

5 En las formulaciones pueden emplearse se sustancias adherentes, tal como por ejemplo la carboximetilcelulosa y los polímeros naturales o sintéticos en forma de polvos, granulados o látices, tales como por ejemplo la goma arábiga, el alcohol polivinílico y el acetato polivinílico.

10 Pueden aplicarse agentes colorantes, tales como los pigmentos inorgánicos, por ejemplo el óxido de hierro, el óxido de titanio y el azul de Prusia y los colorantes orgánicos, tales como por ejemplo los colorantes de alizarina, los colorantes azoicos o los colorantes de ftalocianina metálica y micronutrientes, tales como por ejemplo las sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.

15 Las sustancias activas según el invento pueden ser empleadas mezcladas en las formulaciones con otras sustancias activas, tales como por ejemplo fungicidas, insecticidas, acaricidas, nematodocidas, herbicidas, agentes para ahuyentar aves, reguladores del crecimiento de las plantas, sustancias nutrientes de plantas y agentes
20 mejoradores de la estructura del suelo.

Las formulaciones contienen en general de 0,1 a 95% en peso, preferiblemente de 0,5 a 90% en peso de sustancia activa.

25 Las sustancias activas pueden ser aplicadas en forma de formulaciones comerciales o en forma de preparados

producidas a partir de éstas.

El contenido de sustancia activa de las formulaciones comerciales puede variar entre límites amplios. La concentración de la sustancia activa en las formulaciones aplicadas puede ser de 0,0001 a 20% en peso, preferiblemente de 0,005 a 10% en peso.

Las sustancias activas pueden ser empleadas de acuerdo con los procedimientos habituales apropiados para la respectiva forma de empleo.

Por lo general se aplican de 0,03 a 10kg preferiblemente de 0,3 a 6kg por hectárea de terreno.

El presente invento se refiere también a una composición insecticida, acaricida y nematodocida que contiene, como sustancia activa, un compuesto según la invención, mezclado con un diluyente o vehículo sólido o gaseoso licuado o mezclado con un diluyente o vehículo líquido que contiene un agente tensioactivo.

La invención se refiere también a un procedimiento para combatir insectos, ácaros o nematodos, el cual consiste en que se hace actuar sobre los insectos, ácaros o nematodos o sobre su ambiente de vida, un compuesto según la invención solo o en forma de una composición que contiene como sustancia activa un compuesto según la invención mezclado con un diluyente o vehículo.

Por aplicación de las composiciones según el invento, se obtienen cosechas de productos agrícolas que están protegidas contra los daños causados por insectos, ácaros o nematodos, por ser cultivados en lugares a los cuales se les aplica, inmediatamente

antes y/o durante el crecimiento de las plantas, un compuesto según la invención solo o mezclado con un diluyente o vehículo.

Los procedimientos usuales para obtener una cosecha de productos agrícolas pueden ser mejorados por la presente invención.

En los siguientes ejemplos se describen diversas composiciones plaguicidas según el invento. Los compuestos según la invención están identificados en cada caso por el número del correspondiente ejemplo de preparación.

Las partes indicadas son partes en peso.

Ejemplo (i) (Polvo mojable)

15 partes del compuesto No. 1, 80 partes de una mezcla (1:5) de tierra de diatomeas y caolín y 5 partes de un emulgente (de un éter alquifenil-polioxietilénico) se reducen a polvo se mezclan para dar un polvo mojable, que puede diluirse con agua a una concentración del 0,05% antes de ser rociado.

Ejemplo (ii) (Concentrado emulsionable)

30 partes del compuesto No. 4, 30 partes de xileno, 30 partes de metilnaftaleno y 10 partes de éter alquifenil-polioxietilénico se transforman por agitación en un concentrado emulsionable, que puede ser diluido a una concentración del 0,05% antes de ser rociado.

Ejemplo (iii) (Polvo seco)

2 partes del compuesto No. 7 y 98 partes de una mezcla (1:3) de talco y arcilla se reducen a polvo y se mezclan para

dar un polvo seco que puede ser esparcido.

Ejemplo (iv) (Polvo seco)

5 1,5 partes del compuesto No. 10, 0,5 partes de fosfato de isopropilo e hidrógeno y 98 partes de una mezcla (1:3) de talco y arcilla se reducen a polvo y se mezclan para dar un polvo seco.

Ejemplo (v) (Granulado)

10 Se mezclan 10 partes del compuesto No. 15, 10 partes de bentonita, 78 partes de una mezcla (1:3) de talco y arcilla y 2 partes de lignina-sulfonato y a la mezcla se le agregan 25 partes de agua, se mezclan íntimamente y luego se transforma en un granulado de 350 a 700 μ en una granuladora por extrusión que es secado a 40-50°C.

Ejemplo (vi) (Granulado)

15 Se introducen 93 partes de polvo de arcilla de 0,2-2 mm de granulometría en una mezcladora rotativa y, durante la rotación, se rocían con una solución de 5 partes del compuesto No. 16 en un disolvente orgánico, transformándose en un granulado por secado a 40-50°C.

Ejemplo (vii) (Preparado aceitoso)

20 0,5 partes del compuesto No. 20, 20 partes de un compuesto aromático de elevado punto de ebullición y 79,5 partes de kerosén, se transforman por agitación en un preparado aceitoso.

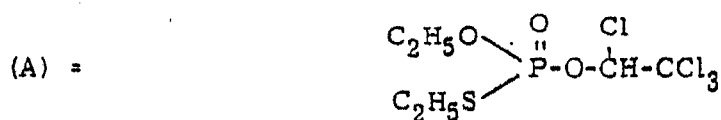
La acción insecticida, acaricida y nematocida de los compuestos según la invención se aprecian en los siguientes ejemplos de ensayos biológicos.

25

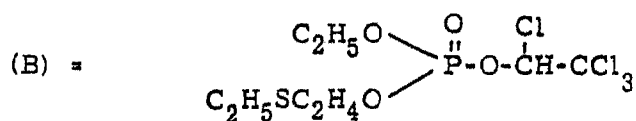
En estos ejemplos, los compuestos según

la invención están identificados en cada caso con el número (puesto entre paréntesis) del correspondiente ejemplo de preparación que se explica más adelante en la descripción.

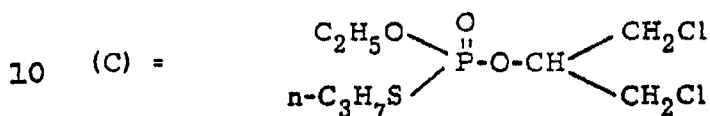
Los compuestos conocidos, para la comparación, se identifican como sigue:



(descrito en la patente DD No. 107.581).



(descrito en la patente DD No. 107.581).



(descrito en la publicación de patente japonesa No. 101.131/76).

Ejemplo A.

Ensayo de la acción contra las larvas

de *Spodoptera litura*.

15 Disolvente: xileno, 3 partes en peso

Emulgente: éter alquilfenil-polioxietilénico, 1 parte en peso.

Para transformar la sustancia activa en un preparado adecuado, se mezcló 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad arriba indicada del disolvente que contiene la cantidad arriba indicada de emulgente y se diluyó la mezcla con agua a la concentración prevista.

En una formulación que contenía la cantidad prevista de sustancia activa se introdujeron hojas de batata.

Las hojas se secan al aire y luego se colocan en una caja de Petri de 9 cm de diámetro. Luego se ponen 10 larvas de *Spodoptera litura* en su tercer estado de desarrollo en la caja de Petri. La caja se mantiene en una cámara climatizada a 28°C; al cabo de 24 horas se determina el número de larvas muertas y se calcula el grado de destrucción. Los resultados pueden observarse en la tabla A.

Tabla A.

15	Compuesto	grado de destrucción en % para una concentración de la sustancia activa en ppm de		
		1000	300	100
	(1)	100	100	
	(2)	100	100	
	(4)	100	100	100
	(21)	100	100	
	(A)	0		
	(B)	0		
	(C)	0		

Ejemplo B

Ensayo de la acción sobre *Callosobruchus chinensis*.

Un papel de filtro se coloca en una caja de Petri de 9 cm de diámetro. Entonces se introduce en la caja 1 ml de una formulación acuosa preparada según el ejemplo A y que tiene una concentración prevista de la sustancia activa. Se colocan en la caja de Petri 20 ejemplares de *Callosobruchus chinensis* y la caja se mantiene durante 24 horas en una cámara climatizada a 28°C. Al cabo de este período se determina el grado de destrucción.

Los resultados pueden observarse en la tabla B.

Tabla B.

Compuesto	grado de destrucción en % para una concentración de la sustancia activa en ppm de		
	1000	100	10
(1)	100	100	100
(2)	100	100	100
(3)	100	100	100
(4)	100	100	
(5)	100	100	100
(6)	100	100	100
(7)	100	100	100
(8)	100	100	
(9)	100	100	
(10)	100	100	
(11)	100	100	100

Tabla B (continuación)

Compuesto	grado de destrucción en % para una concentración de la sustancia activa en ppm de		
	1000	100	10
(12)	100	100	100
(13)	100	100	100
(14)	100	100	100
(15)	100	100	
(16)	100	100	100
(17)	100	100	
(18)	100	100	100
(19)	100	100	100
(20)	100	100	100
(21)	100	100	
(22)	100	100	100
(A)	100	0	0
(B)	100	0	0
(C)	100	0	0

Ejemplo C.

5 Ensayo de la acción sobre *Nephotettix cineticeps* resistente a preparados con compuestos orgánicos del fosforo.

10 Se plantan unas plantas de arroz de una altura de aproximadamente 10 cm en macetas de 12 cm de diámetro. A las plantas de arroz se les aplica un preparado acuoso que contiene una concentración prevista de sustancia activa en la formulación preparada según el ejemplo A, en cantidades de 10 ml por maceta. Después de secado el

preparado aplicado se disponen sobre las macetas sendas jaulas de tejido de alambre de 7 cm de diámetro y 14 cm de altura cada una; en cada jaula se introducen 30 imagos hembras de *Nephotettix cincticeps* resistente a los preparados orgánicos del fósforo. Entonces se colocan en macetas en una cámara climatizada. Al cabo de 24 horas se determina el número de insectos muertos y se calcula el grado de destrucción. Los resultados pueden apreciarse en la tabla C.

Tabla C

Compuesto	grado de destrucción en % para una concentración de la sustancia activa en ppm de		
	1000	100	10
(1)	100	100	
(2)	100	100	
(3)	100	100	
(4)	100	100	
(5)	100	100	100
(6)	100	100	100
(7)	100	100	
(8)	100	100	
(10)	100	100	
(11)	100	100	
(12)	100	100	100
(13)	100	100	100
(14)	100	100	
(15)	100	100	
(16)	100	100	

Tabla C (continuación)

Compuesto	grado de destrucción en % para una concentración de la sustancia activa en ppm de		
	1000	100	10
(17)	100	100	
(18)	100	100	100
(19)	100	100	
(20)	100	100	
(21)	100	100	
(22)	100	100	
(A)	0		
(B)	0		
(C)	0		

Ejemplo D

Ensayo de la acción sobre la mosca doméstica (*Musca domestica*)

5

En una caja de Petri de 9 cm de diámetro

se colocó un papel de filtro que se impregnó con 1 ml de un preparado acuoso producido según el ejemplo A con una concentración prevista de sustancia activa. Entonces se introdujeron en la caja 10 imagos hembras de *Musca domestica* resistente a los preparados orgánicos del fósforo. El platillo se mantuvo durante 24 horas en una cámara climatizada a 28°C; al cabo de este período se determinó el número de moscas muertas y se calculó el grado de destrucción.

10

Los resultados pueden apreciarse en la tabla D.

Tabla D.

Compuesto	grado de destrucción en % para una concentración de la sustancia activa en ppm de	
	1000	100
(1)	100	100
(2)	100	100
(3)	100	100
(5)	100	100
(6)	100	100
(9)	100	100
(12)	100	100
(13)	100	100
(14)	100	100
(16)	100	100
(18)	100	100
(20)	100	100
(A)	0	
(B)	0	
(C)	0	

Ejemplo E

Ensayo de la acción sobre *Tetranychus telarius*.

5 (ensayo por rociado).

Se colocaron 50 a 100 imagos del *Tetranychus telarius* sobre las hojas de plantas de poroto (judía) escaarlata en el estado de desarrollo de dos hojas, cultivadas en macetas de 9 cm de diámetro. A los dos días de la inoculación se rociaron las hojas con 20 ml por maceta de un preparado acuoso producido según el ejemplo A que

10

tenía una concentración prevista de la sustancia activa. Subsiguientemente se mantuvieron las macetas durante 10 días en un invernáculo. Al cabo de este período se evaluó el efecto del tratamiento según la siguiente escala:

- 5
- 3 = 0% de parásitos sobrevivientes;
 - 2 = más del 0%, pero menos del 5% de parásitos sobrevivientes;
 - 1 = de 5 a 50% de parásitos sobrevivientes;
 - 0 = más del 50% de parásitos sobrevivientes.

Los resultados pueden apreciarse en la ta-

10 bla E.

Tabla E.

Compuesto	efecto del tratamiento a una concentración de la sustancia activa en ppm de		
	1000	300	100
(4)	3	3	3
(13)	3	3	3
(15)	3	3	3
(17)	3	3	
(19)	3	3	3
(20)	3	3	3
(21)	3	3	
(22)	3	3	
(A)	0		
(B)	0		
(C)	0		

Ejemplo F

Ensayo de la acción sobre *Tetranychus telarius*.

(Ensayo por riego).

5 Se colocaron 50 a 100 imagos de *Tetranychus telarius* sobre las hojas de plantas de porotos esca-
rlata (judías) en el estado de desarrollo de dos hojas, cultivadas en macetas de 9 cm
de diámetro. Al cabo de dos días se aplicaron a las raíces de las plantas
de porotos (judías) esca-rlata 20 ml por maceta de un preparado acuoso
10 producido según el ejemplo A, que tenía una concentración prevista de la
sustancia activa. Entonces las macetas se guardaron durante 10 días en
un invernáculo; al cabo de este período se evaluó el efecto del tratamien-
to según la siguiente escala:

- 3 = 0% de parásitos sobrevivientes;
- 2 = más del 0%, pero menos del 5% de parásitos sobrevivientes;
- 15 1 = de 5 a 50% de parásitos sobrevivientes;
- 0 = más del 50% de parásitos sobrevivientes.

Los resultados pueden observarse en la siguiente tabla.

Tabla F.

20	Compuesto	efecto del tratamiento a una concentración de la sustancia activa en ppm de		
		1000	300	100
	(5)	3	3	
	(16)	3	3	3
	(A)	0		
	(B)	0		
	(C)	0		

Ejemplo G.

Ensayo de la acción sobre *Blatella germanica*.

Se colocó un papel de filtro en una caja de Petri de 9 cm de diámetro y se lo impregnó con 1 ml de un preparado acuoso producido según el ejemplo A que tenía una concentración prevista de la sustancia activa. Se introdujeron en la caja 10 imagos de *Blatella germanica* y se mantuvo durante 24 horas en una cámara climatizada a 28°C; al cabo de este período se determinó el número de insectos muertos y se calculó el grado de destrucción.

10

Los resultados pueden verse en la tabla G.

Tabla G.

Compuesto	grado de destrucción en % para una concentración de la sustancia activa en ppm de	
	1000	100
(1)	100	100
(2)	100	100
(3)	100	100
(5)	100	100
(6)	100	100
(12)	100	100
(13)	100	100
(14)	100	100
(15)	100	100
(16)	100	100
(17)	100	100
(18)	100	100

Grado de ataque

- 0 = sin formación de nudos en las raíces (acción perfecta);
- 1 = ligera formación de nudos en las raíces;
- 3 = fuerte formación de nudos en las raíces;
- 5 4 = muy intensa formación de nudos en las raíces (corresponde al testigo no tratado).

$$\text{Indice de nudos en las raíces} = \frac{\sum (\text{calificación} \times \text{no de raíces})}{(\text{total de raíces evaluadas}) \times 4} \times 100$$

A partir de este índice se calculó el

10 efecto del tratamiento como sigue:

$$\text{Efecto del tratamiento} = \frac{\text{Ind. nudos en la sup. testigo} - \text{Ind. nudos en la sup. tratada}}{\text{Ind. nudos en la superficie testigo}} \times 100$$

Un efecto del tratamiento del 100% signi-

fica una acción perfecta. Los resultados pueden observarse en la tabla J.

15

Tabla J.

Compuesto	Efecto del tratamiento en % a una concentración de la sustancia activa en ppm			
	50	25	10	5
(1)	100	100	100	
(2)	100	100	100	
(3)	100	100	100	
(4)	100	100		
(5)	100	100	100	
(6)	100	100		

Tabla J (continuación)

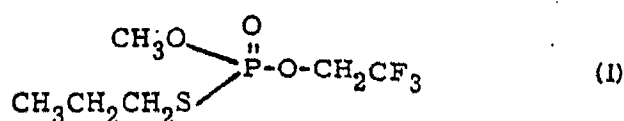
Compuesto	Efecto del tratamiento en % a una concentración de la sustancia activa en ppm			
	50	25	10	5
(7)	100	100	100	100
(8)	100	100	100	
(9)	100	100		
(10)	100	100	100	
(11)	100	100	100	
(12)	100	100	100	100
(13)	100	100	100	100
(14)	100	100	100	100
(15)	100	100		
(16)	100	100	100	100
(17)	100	100	100	100
(18)	100	100	100	
(19)	100	100		
(20)	100	100	100	
(21)	100	100	100	
(22)	100	100		
(A)	0			
(B)	0			
(C)	0			

Los siguientes ejemplos de preparación

se dan como explicación más detallada del procedimiento de producción

5 de los compuestos según la invención.

Ejemplo 1.

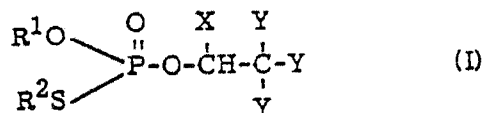


A una mezcla de 19 g de cloruro de O-metil-S-n-propil-tiofosforilo, 10g de 2,2,2-trifluoroetanol y 100 ml de tolueno se agregaron de a gotas 11g de trietilamina, a 0-10°C. La temperatura se aumentó paulatinamente a 50-55°C y la mezcla se agitó a esta temperatura durante 2 horas.

Luego se dejó enfriar la mezcla de la reacción, se la lavó con ácido clorhídrico al 1%, con una solución acuosa al 2% de hidróxido de potasio y con agua y se la deshidrató con sulfato de sodio. El tolueno se separó por evaporación y el residuo se destiló a presión reducida. Se obtienen 20,2 g de fosfortiolato de O-metilo, S-n-propilo y O-2,2,2-trifluoroetileno (P. eb. = 78-80°C/0,9 mmHg; $n_D^{20} = 1,4090$).

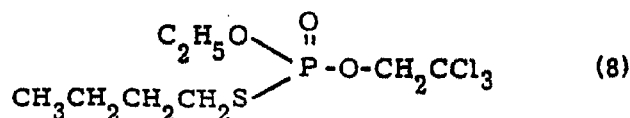
Los compuestos de la siguiente tabla se prepararon análogamente por el procedimiento descrito en el ejemplo 1.

Tabla 1.



Ejemplo	R ¹	R ²	X	Y	datos físicos característicos
2	CH ₃ -	n-C ₃ H ₇ -	H	Cl	p. eb. 125-128°C/0,5 mm Hg; n _D ²⁰ 1,4997
3	C ₂ H ₅ -	n-C ₃ H ₇ -	-CF ₃	F	n _D ²⁰ 1,3898
4	C ₂ H ₅ -	n-C ₃ H ₇ -	-CCl ₃	Cl	n _D ²⁰ 1,5194
5	C ₂ H ₅ -	n-C ₃ H ₇ -	-OC ₂ H ₅	F	p. eb. 90-92°C/0,8 mm Hg
6	n-C ₃ H ₇ -	n-C ₃ H ₇ -	H	F	p. eb. 80-83°C/0,5 mm Hg; n _D ²⁰ 1,4155
7	C ₂ H ₅ -	n-C ₄ H ₉ -	H	F	p. eb. 77-80°C/0,2 mm Hg; n _D ²⁰ 1,4242
8	C ₂ H ₅ -	n-C ₄ H ₉ -	H	Cl	p. eb. 134-136°C/0,6 mm Hg; n _D ²⁰ 1,4885
9	C ₂ H ₅ -	n-C ₄ H ₉ -	-CF ₃	F	p. eb. 80-82°C/0,2 mm Hg; n _D ²⁰ 1,4040
10	C ₂ H ₅ -	iso-C ₄ H ₉ -	H	Cl	n _D ²⁰ 1,4852
11	C ₂ H ₅ -	iso-C ₄ H ₉ -	H	F	n _D ²⁰ 1,4165
12	C ₂ H ₅ -	sec.-C ₄ H ₉ -	H	F	p. eb. 81-83°C/0,5 mm Hg; n _D ²⁰ 1,4200
13	C ₂ H ₅ -	sec.-C ₄ H ₉ -	H	Cl	p. eb. 122-124°C/0,2 mm Hg; n _D ²⁰ 1,4895
14	C ₂ H ₅ -	sec.-C ₄ H ₉ -	-CF ₃	F	p. eb. 74-76°C/0,6 mm Hg; n _D ²⁰ 1,3965
15	C ₂ H ₅ -	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ -	H	F	p. eb. 86-91°C/0,4 mm Hg; n _D ²⁰ 1,4227
16	C ₂ H ₅ -	C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ -	H	F	p. eb. 90-91°C/0,2 mm Hg; n _D ²⁰ 1,4203
17	C ₂ H ₅ -	C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ -	H	Cl	p. eb. 143-145°C/1,0 mm Hg; n _D ²⁰ 1,4901
18	C ₂ H ₅ -	C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ -	-CF ₃	F	p. eb. 79-81°C/0,4 mm Hg; n _D ²⁰ 1,3975
19	C ₂ H ₅ -	n-C ₃ H ₇ OCH ₂ CH ₂ -	H	F	p. eb. 98-102°C/0,3 mm Hg; n _D ²⁰ 1,4260
20	C ₂ H ₅ -	iso-C ₃ H ₇ OCH ₂ CH ₂ -	H	F	p. eb. 94-98°C/0,2 mm Hg; n _D ²⁰ 1,4269
21	C ₂ H ₅ -	iso-C ₃ H ₇ OCH ₂ CH ₂ -	H	Cl	p. eb. 127-132°C/0,2 mm Hg; n _D ²⁰ 1,4843
22	C ₂ H ₅ -	n-C ₄ H ₉ OCH ₂ CH ₂ -	H	F	p. eb. 109-112°C/0,4 mm Hg; n _D ²⁰ 1,4261

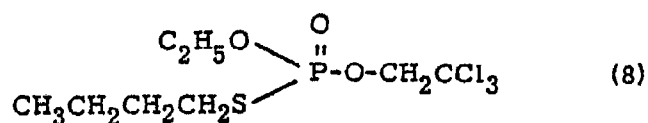
Ejemplo 8-B



20,7 g de dicloruro de S-n-butil-tiofosforilo se disolvieron en 150 ml de tolueno; la solución se enfrió a -50°C . Entonces se agregaron 14,9 g de 2,2,2-tricloroetanol y luego, con agitación, 11 g de trietilamina a $-5 - 0^\circ\text{C}$. La mezcla se dejó en reposo durante la noche y el clorhidrato de trietilamina se separó por filtración. Luego se agregó al filtrado de a gotas una mezcla de 5g de etanol y 11g de trietilamina a $0 - 5^\circ\text{C}$. Terminado el agregado la temperatura se aumentó paulatinamente a 60°C y se agitó la mezcla a esta temperatura durante 4 horas. Después del enfriamiento se lavó la mezcla de la reacción con una solución acuosa al 1% de ácido clorhídrico, con una solución acuosa al 2% de hidróxido de potasio y con agua y se la deshidrató con sulfato de sodio. Se eliminó el tolueno por evaporación y se aisló el residuo por destilación a presión reducida. Se obtienen 16,8 g de fosforotioato de O-etilo, S-n-butilo y O-2,2,2-tricloroetilo.

(P. eb.: $136^\circ\text{C}/0,6 \text{ mm Hg}$; n_D^{20} 1,4885.

Ejemplo 8-C



Se disolvieron 1,78 g de disulfuro de n-butilo en 10 ml de tolueno y se mezcló la solución con 1,35 g de cloruro de sulfurilo, agregados de a gotas a -5°C , Terminado el agregado, la mezcla se agitó durante 30 minutos a la temperatura ambiente y luego se la enfrió a -5°C .

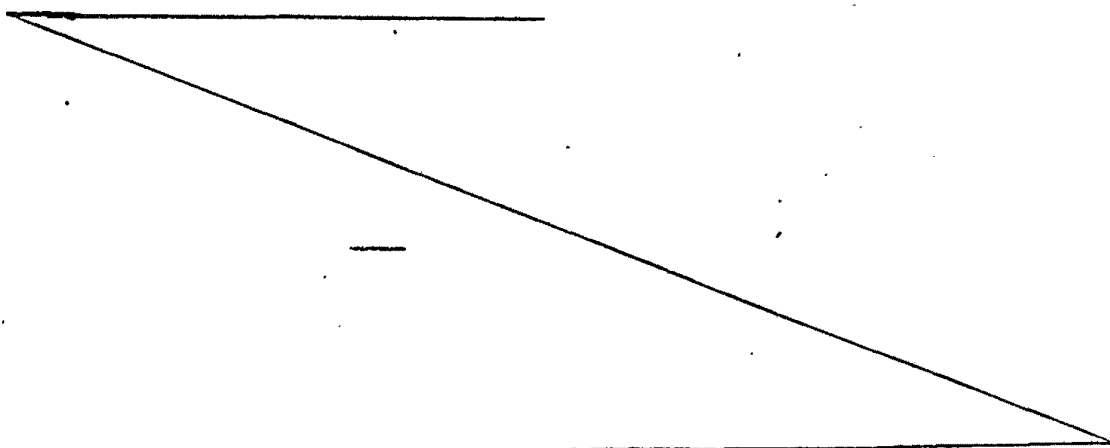
5 Entonces se agregaron de a gotas 4,83g de fosfito de O-etilo y O-(2,2,2-tricloroetil). Terminado el agregado, la mezcla se agitó durante 30 minutos a la temperatura ambiente, se la lavó con agua helada, con una solución acuosa al 5% de hidróxido de potasio y con agua y se la deshidrató con sulfato de sodio anhidro. Se eliminó el tolueno por evaporación y se destiló

10 el residuo a presión reducida. Se obtuvieron 5,6g de fosforotioato de O-etilo, S-n-butilo y O-2,2,2-tricloroetilo como producto final.

(P. eb.: $134-136^{\circ}\text{C}/0,6\text{ mm Hg}$; n_{D}^{20} 1,4885).

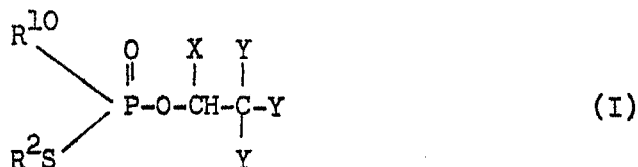
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica,

15 debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

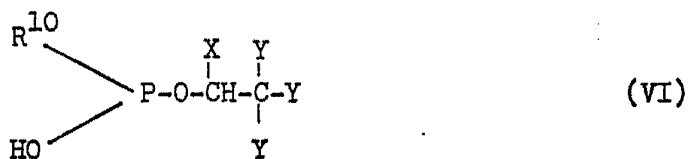


REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar ésteres orgánicos de ácido fosfórico, de fórmula general:



5 en la que R¹ es un resto alquilo de 1 a 8 átomos de carbono; R² es un resto alquilo de 1 a 8 átomos de carbono o un resto alcoxilquilo de 2 a 8 átomos de carbono; X es hidrógeno, haloalquilo de 1 a 8 átomos de carbono o alcoxi de 1 a 8 átomos de carbono; e Y es hidrógeno; caracterizado porque se
 10 hace reaccionar un fosfito de fórmula general:



en la cual R¹, X e Y tienen los significados arriba indicados, con un halogenuro de sulfenilo de fórmula general:



15 en la cual R² tiene el significado arriba indicado y Hal significa halógeno, preferiblemente en un disolvente o diluyente, a una temperatura entre -20°C y el punto de ebullición de la mezcla de reacción, con preferencia entre 0 y 100°C.

20 2.- Procedimiento para preparar ésteres orgánicos de ácido fosfórico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 39 hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 MAR. 1976

NIHON TOKUSHU NOYAKU SEIZO K.K.

J. M. GOMEZ ACEBO Y RUIBLO

D. P. Firmado: J. Suarez 