

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 A1
	21 485.811	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	8.11.79	

PATENTE DE INVENCION

Concedido al Registrado en virtud de la Ley de Patentes de 1984 y de la Ley de Patentes de 1960 y de la Ley de Patentes de 1952 y de la Ley de Patentes de 1942 y de la Ley de Patentes de 1936 y de la Ley de Patentes de 1924 y de la Ley de Patentes de 1916 y de la Ley de Patentes de 1908 y de la Ley de Patentes de 1900 y de la Ley de Patentes de 1892 y de la Ley de Patentes de 1884 y de la Ley de Patentes de 1876 y de la Ley de Patentes de 1868 y de la Ley de Patentes de 1860 y de la Ley de Patentes de 1852 y de la Ley de Patentes de 1844 y de la Ley de Patentes de 1836 y de la Ley de Patentes de 1828 y de la Ley de Patentes de 1820 y de la Ley de Patentes de 1812 y de la Ley de Patentes de 1804 y de la Ley de Patentes de 1796 y de la Ley de Patentes de 1788 y de la Ley de Patentes de 1780 y de la Ley de Patentes de 1772 y de la Ley de Patentes de 1764 y de la Ley de Patentes de 1756 y de la Ley de Patentes de 1748 y de la Ley de Patentes de 1740 y de la Ley de Patentes de 1732 y de la Ley de Patentes de 1724 y de la Ley de Patentes de 1716 y de la Ley de Patentes de 1708 y de la Ley de Patentes de 1700 y de la Ley de Patentes de 1692 y de la Ley de Patentes de 1684 y de la Ley de Patentes de 1676 y de la Ley de Patentes de 1668 y de la Ley de Patentes de 1660 y de la Ley de Patentes de 1652 y de la Ley de Patentes de 1644 y de la Ley de Patentes de 1636 y de la Ley de Patentes de 1628 y de la Ley de Patentes de 1620 y de la Ley de Patentes de 1612 y de la Ley de Patentes de 1604 y de la Ley de Patentes de 1596 y de la Ley de Patentes de 1588 y de la Ley de Patentes de 1580 y de la Ley de Patentes de 1572 y de la Ley de Patentes de 1564 y de la Ley de Patentes de 1556 y de la Ley de Patentes de 1548 y de la Ley de Patentes de 1540 y de la Ley de Patentes de 1532 y de la Ley de Patentes de 1524 y de la Ley de Patentes de 1516 y de la Ley de Patentes de 1508 y de la Ley de Patentes de 1500 y de la Ley de Patentes de 1492 y de la Ley de Patentes de 1484 y de la Ley de Patentes de 1476 y de la Ley de Patentes de 1468 y de la Ley de Patentes de 1460 y de la Ley de Patentes de 1452 y de la Ley de Patentes de 1444 y de la Ley de Patentes de 1436 y de la Ley de Patentes de 1428 y de la Ley de Patentes de 1420 y de la Ley de Patentes de 1412 y de la Ley de Patentes de 1404 y de la Ley de Patentes de 1396 y de la Ley de Patentes de 1388 y de la Ley de Patentes de 1380 y de la Ley de Patentes de 1372 y de la Ley de Patentes de 1364 y de la Ley de Patentes de 1356 y de la Ley de Patentes de 1348 y de la Ley de Patentes de 1340 y de la Ley de Patentes de 1332 y de la Ley de Patentes de 1324 y de la Ley de Patentes de 1316 y de la Ley de Patentes de 1308 y de la Ley de Patentes de 1300 y de la Ley de Patentes de 1292 y de la Ley de Patentes de 1284 y de la Ley de Patentes de 1276 y de la Ley de Patentes de 1268 y de la Ley de Patentes de 1260 y de la Ley de Patentes de 1252 y de la Ley de Patentes de 1244 y de la Ley de Patentes de 1236 y de la Ley de Patentes de 1228 y de la Ley de Patentes de 1220 y de la Ley de Patentes de 1212 y de la Ley de Patentes de 1204 y de la Ley de Patentes de 1196 y de la Ley de Patentes de 1188 y de la Ley de Patentes de 1180 y de la Ley de Patentes de 1172 y de la Ley de Patentes de 1164 y de la Ley de Patentes de 1156 y de la Ley de Patentes de 1148 y de la Ley de Patentes de 1140 y de la Ley de Patentes de 1132 y de la Ley de Patentes de 1124 y de la Ley de Patentes de 1116 y de la Ley de Patentes de 1108 y de la Ley de Patentes de 1100 y de la Ley de Patentes de 1092 y de la Ley de Patentes de 1084 y de la Ley de Patentes de 1076 y de la Ley de Patentes de 1068 y de la Ley de Patentes de 1060 y de la Ley de Patentes de 1052 y de la Ley de Patentes de 1044 y de la Ley de Patentes de 1036 y de la Ley de Patentes de 1028 y de la Ley de Patentes de 1020 y de la Ley de Patentes de 1012 y de la Ley de Patentes de 1004 y de la Ley de Patentes de 996 y de la Ley de Patentes de 988 y de la Ley de Patentes de 980 y de la Ley de Patentes de 972 y de la Ley de Patentes de 964 y de la Ley de Patentes de 956 y de la Ley de Patentes de 948 y de la Ley de Patentes de 940 y de la Ley de Patentes de 932 y de la Ley de Patentes de 924 y de la Ley de Patentes de 916 y de la Ley de Patentes de 908 y de la Ley de Patentes de 900 y de la Ley de Patentes de 892 y de la Ley de Patentes de 884 y de la Ley de Patentes de 876 y de la Ley de Patentes de 868 y de la Ley de Patentes de 860 y de la Ley de Patentes de 852 y de la Ley de Patentes de 844 y de la Ley de Patentes de 836 y de la Ley de Patentes de 828 y de la Ley de Patentes de 820 y de la Ley de Patentes de 812 y de la Ley de Patentes de 804 y de la Ley de Patentes de 796 y de la Ley de Patentes de 788 y de la Ley de Patentes de 780 y de la Ley de Patentes de 772 y de la Ley de Patentes de 764 y de la Ley de Patentes de 756 y de la Ley de Patentes de 748 y de la Ley de Patentes de 740 y de la Ley de Patentes de 732 y de la Ley de Patentes de 724 y de la Ley de Patentes de 716 y de la Ley de Patentes de 708 y de la Ley de Patentes de 700 y de la Ley de Patentes de 692 y de la Ley de Patentes de 684 y de la Ley de Patentes de 676 y de la Ley de Patentes de 668 y de la Ley de Patentes de 660 y de la Ley de Patentes de 652 y de la Ley de Patentes de 644 y de la Ley de Patentes de 636 y de la Ley de Patentes de 628 y de la Ley de Patentes de 620 y de la Ley de Patentes de 612 y de la Ley de Patentes de 604 y de la Ley de Patentes de 596 y de la Ley de Patentes de 588 y de la Ley de Patentes de 580 y de la Ley de Patentes de 572 y de la Ley de Patentes de 564 y de la Ley de Patentes de 556 y de la Ley de Patentes de 548 y de la Ley de Patentes de 540 y de la Ley de Patentes de 532 y de la Ley de Patentes de 524 y de la Ley de Patentes de 516 y de la Ley de Patentes de 508 y de la Ley de Patentes de 500 y de la Ley de Patentes de 492 y de la Ley de Patentes de 484 y de la Ley de Patentes de 476 y de la Ley de Patentes de 468 y de la Ley de Patentes de 460 y de la Ley de Patentes de 452 y de la Ley de Patentes de 444 y de la Ley de Patentes de 436 y de la Ley de Patentes de 428 y de la Ley de Patentes de 420 y de la Ley de Patentes de 412 y de la Ley de Patentes de 404 y de la Ley de Patentes de 396 y de la Ley de Patentes de 388 y de la Ley de Patentes de 380 y de la Ley de Patentes de 372 y de la Ley de Patentes de 364 y de la Ley de Patentes de 356 y de la Ley de Patentes de 348 y de la Ley de Patentes de 340 y de la Ley de Patentes de 332 y de la Ley de Patentes de 324 y de la Ley de Patentes de 316 y de la Ley de Patentes de 308 y de la Ley de Patentes de 300 y de la Ley de Patentes de 292 y de la Ley de Patentes de 284 y de la Ley de Patentes de 276 y de la Ley de Patentes de 268 y de la Ley de Patentes de 260 y de la Ley de Patentes de 252 y de la Ley de Patentes de 244 y de la Ley de Patentes de 236 y de la Ley de Patentes de 228 y de la Ley de Patentes de 220 y de la Ley de Patentes de 212 y de la Ley de Patentes de 204 y de la Ley de Patentes de 196 y de la Ley de Patentes de 188 y de la Ley de Patentes de 180 y de la Ley de Patentes de 172 y de la Ley de Patentes de 164 y de la Ley de Patentes de 156 y de la Ley de Patentes de 148 y de la Ley de Patentes de 140 y de la Ley de Patentes de 132 y de la Ley de Patentes de 124 y de la Ley de Patentes de 116 y de la Ley de Patentes de 108 y de la Ley de Patentes de 100 y de la Ley de Patentes de 92 y de la Ley de Patentes de 84 y de la Ley de Patentes de 76 y de la Ley de Patentes de 68 y de la Ley de Patentes de 60 y de la Ley de Patentes de 52 y de la Ley de Patentes de 44 y de la Ley de Patentes de 36 y de la Ley de Patentes de 28 y de la Ley de Patentes de 20 y de la Ley de Patentes de 12 y de la Ley de Patentes de 4 y de la Ley de Patentes de 0.

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
44051/78	10 de noviembre de 1.978	INGLATERRA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C107F 9/38 // A01N 9/36	

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES DE ACIDOS BENCILFOSFONICOS.

71 SOLICITANTE (S)
SANDOZ, AG.

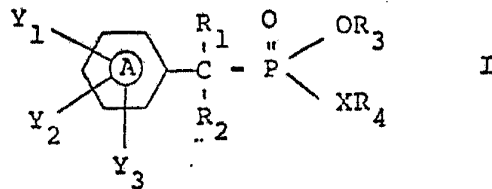
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
CH-4002 Basilea, Suiza.

72 INVENTOR (ES)
Dr. Fritz Schaub

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

La presente invención se relaciona con la producción de herbicidas consistentes en derivados del éster de ácido bencilfosfónico de fórmula I,

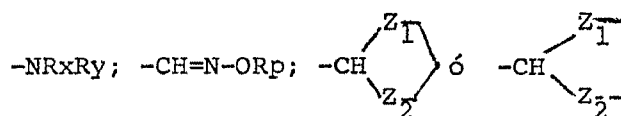


5 en donde Y_1 es hidrógeno o halógeno (preferentemente cloro, bromo o flúor, con mayor preferencia cloro),

10 Y_2 es hidrógeno, halógeno (preferentemente cloro, bromo o flúor, con mayor preferencia cloro), alquilo C_{1-10} , alcoxi C_{1-10} , cicloalquilo C_{3-7} ó cicloalcoxi C_{3-7} ,

15 é Y_3 es hidrógeno, halógeno (preferentemente cloro, bromo o flúor, con mayor preferencia cloro); nitro; ciano; alquilo C_{1-10} , alcoxi C_{1-10} , alcoxialquiloxi C_{2-10} , alquenilo C_{2-10} , alqueniloxi C_{2-10} ó alquiltio C_{1-10} , cada radical o parte alquilo o alquenilo siendo no substituído

o substituído por halógeno (preferente-
 mente cloro y/o flúor); bencilo, fenilo o
 fenoxi, cada radical o parte fenilo sien-
 do no substituído o substituído por hasta
 2 substituyentes seleccionados de haló-
 geno (preferentemente cloro, bromo o flúor,
 con mayor preferencia cloro), nitro,
 ciano, alquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, alquil-
 tio C₁₋₆, cada radical o parte alquilo
 siendo no substituído o substituído por
 halógeno (preferentemente cloro y/c flúor);
 -CONRxRy; CORp; -COORp; $\overset{\text{O}}{\parallel}$ -SRp; -SO₂Rp;



ó Y₂ é Y₃ se encuentran en átomos de carbono adya-
 centes y, juntas, forman un grupo metileno-
 dioxi ó etilenodioxi;

cada una de

Rx y Ry, independientemente, es alquilo C₁₋₁₀ ó
 alquenilo C₃₋₁₀;
 ó Rx y Ry junto con el nitrógeno al que están liga-
 das, forman un grupo pirrolidina, piperi-

dina, N-metil-piperacina o morfolina;

Rp es fenilo; alquilo C₁₋₁₀ no sustituido o sustituido por cloro y/o fluor;

Z₁ y Z₂, independientemente, son O ó S,

- 5 ó R₁ es alquilo C₁₋₁₀ no sustituido o sustituido por halogeno (preferentemente Cl, F); cicloalquilo C₃₋₇, no sustituido o sustituido por halogeno (preferentemente Cl);
- 10 alquilo C₁₋₄ monosustituido por alcoxi C₁₋₃, fenilo o fenoxi, el fenilo o fenoxi siendo no sustituido o sustituido por hasta 2 substituyentes seleccionados de halogeno (preferentemente cloro), alquilo C₁₋₄, alcoxi C₁₋₄ o trifluometilo;
- 15 alqueno C₂₋₆, no sustituido o sustituido por halogeno (preferentemente cloro); alquino C₂₋₄; o fenilo, no sustituido o sustituido por hasta dos substituyentes seleccionados de halogeno (preferentemente
- 20 cloro), alquilo C₁₋₄, alcoxi C₁₋₄ o trifluometilo, y

- R_2 es hidrógeno o tiene uno de los significados de R_1 ,
- ó R_1 y R_2 están unidas para formar, junto con el átomo de carbono α , un radical cicloalquilideno C_{3-7} no sustituido o sustituido por halógeno (preferentemente cloro) o alquilo C_{1-4} ,
- X independientemente, es O, S ó NR_5 ,
- R_3 es alquilo C_{1-8} no sustituido; alquilo C_{1-4} sustituido por alcoxi C_{1-3} , alquiltio C_{1-3} o halógeno (preferentemente Cl ó F); alqueno C_{3-6} ; alquino C_{3-6} ; tetrahydrofur-2-ilmetilo; tetrahydro-2H-piran-2-ilmetilo; cicloalquilo C_{5-6} ;
- 15 ó R_4 y R_5 , independientemente, tienen un significado de R_3 ,
- ó R_4 y R_5 están unidas para formar, junto con el átomo de nitrógeno al que están ligadas, un radical piperidina, pirrolidina, N-metilpiperacina o morfolina.
- 20

Por lo tanto, la presente invención proporciona un método para la lucha contra las malas hierbas en un campo de cultivo, caracterizado porque se le aplica a dicho campo una cantidad con acción herbicida de un compuesto de fórmula I, antes definido.

5

Los compuestos de fórmula I exhiben un amplio espectro de actividad herbicida, tanto contra malas hierbas monocotiledóneas tales como Apera spica-venti, Alopecurus myosuroides, Echinochloa crus-galli, Avena fatua y Agrostis alba, como contra las malas hierbas dicotiledóneas tales como Amaranthus retroflexus, Capsella bursa-pastoris, Chenopodium alba, Galium aparine, Senecio vulgaris y Stellaria media, como puede comprobarse después del tratamiento de preemergencia y de postemergencia en un invernadero con dosificaciones de ensayo equivalentes a 0,2, 1,0 y 5,0 kg

10

15

de agente activo/hectárea de superficie tratada. La
determinación del efecto herbicida se lleva a cabo 28
días después del tratamiento. Durante el ensayo, el
invernadero se mantiene a una temperatura de 20° a
5 24°C y se expone de 14 a 17 horas por día a la luz natu-
ral. Por otro lado, los compuestos, bajo condiciones
de ensayo en invernadero similares, no exhiben un
efecto perjudicial substancial para frutos del campo
tales como cereales (por ej. trigo, cebada, centeno y
10 maíz), zanahorias, girasol y soja con dosificaciones
de ensayo correspondientes a 5,0 kg de agente activo/
hectárea de campo de cultivo.

Por lo tanto, el uso de los compuestos
también está indicado para el control selectivo de las
15 malas hierbas en cultivos tales como cereales (por
ej. trigo, cebada, centeno y maíz), zanahorias, gira-
sol y soja.

La cantidad de compuesto de fórmula I
que se aplique con el fin de obtener el efecto deseado

dependerá, como podrá apreciarse, de la planta implicada, del campo que se va a tratar y de otros factores variables tales como el compuesto particular usado, el modo de aplicación, las condiciones del tratamiento, etc.

5 Sin embargo, por lo general puede obtenerse un control total satisfactorio de las malas hierbas cuando se aplica el compuesto a razón de aprox. 0,5 a 6 kg/hectárea, preferentemente de 1 a 4 kg/hectárea de superficie tratada. Los compuestos se aplican preferentemente post-emergencia.

10

Para el uso herbicida selectivo, por ej. en los cultivos arriba mencionados, la proporción de aplicación deberá seleccionarse de tal modo que se logre una destrucción máxima de las malas hierbas con un

15 daño mínimo a los cultivos. Por lo general se obtienen resultados satisfactorios en el control selectivo de las malas hierbas cuando se aplica el compuesto a razón de 0,5 a 4 kg/hectárea, preferentemente a razón de 1,0 a 3 kg/hectárea. El compuesto se aplica preferente-

20 mente después del despunte de las malas hierbas, con mayor preferencia después del despunte tanto de las malas hierbas como de los cultivos.

Por lo general se observa un inicio de la actividad relativamente rápido.

Los compuestos pueden ser empleados y, por cierto, se emplean preferentemente, como composiciones herbicidas en asociación con adyuvantes, diluyentes o soportes adecuados. Tales composiciones también forman parte de la presente invención.

Las composiciones herbicidas pueden presentarse en forma sólida o líquida. Las formas sólidas, por ej. formas para espolvorear y granulados, pueden ser producidas mezclando o impregnando diluyentes o soportes herbicidas sólidos, tales como tierra de diatomeas, caolín, creta, talco, caliza o polvo de celulosa, con los compuestos.

Como ejemplos de adyuvantes que pueden incluirse en las composiciones pueden mencionarse los agentes de dispersión y de humectación, por ej. los productos de condensación de formaldehído con naftaleno-sulfonato y alquil-bencenosulfonatos, los agentes que imparten adhesión, por ej. dextrina, y los estabilizadores de emulsiones, por ej. caseinato de amonio. Tales adyuvantes son adecuados para ser incorporados, por ej. en formas de composición en polvo, humectables,

o para ser usados junto con disolventes adecuados, por
ej. hidrocarburos tales como benceno, tolueno, xileno,
tetrahidronaftaleno, naftalenos alquilados, keroseno,
fracciones de hidrocarburo de petróleo aromático (por
5 ej. Shellsol AB comercial con un alcance del punto de
ebullición de 187-213°C), cetonas, tales como isoforona,
acetona, ciclohexanona, diisobutilcetona y metiletil-
cetona, alcoholes, tales como isopropanol, etanol y metil-
ciclohexanol, hidrocarburos clorados tales como tetra-
10 cloroetileno, cloruro de etileno o tricloroetileno,
para formar concentrados en emulsión.

Las composiciones herbicidas pueden conte-
ner, aparte del compuesto de fórmula I como agente ac-
tivo, otros agentes químicos para la agricultura, acti-
15 vos, tales como otros herbicidas.

Las formas de concentrado de las composi-
ciones generalmente contienen de 2 a 80%, preferente-
mente de 5 a 70% por peso del compuesto de fórmula I,
como agente activo.

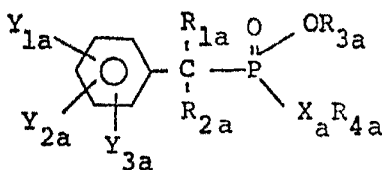
20 Las formas de aplicación de las composi-
ciones generalmente contienen desde 0,01 hasta 10% por
peso del compuesto de fórmula I como agente activo.

Más adelante se indican ejemplos espe-
cíficos de composiciones herbicidas.

POOR
QUALITY

En los compuestos de fórmula I, el anillo A preferentemente lleva por lo menos un sustituyente.

Los compuestos de fórmula Ia,



en donde Y_{1a} , Y_{2a} , Y_{3a} , R_{1a} , R_{2a} , R_{3a} y X_aR_{4a} (incluyendo R_{5a}) tienen uno de los significados antes mencionados de Y_1 , Y_2 , Y_3 , R_1 , R_2 , R_3 y XR_4 (incluyendo R_5) respectivamente, con la condición de que

- 5
- 10
- 15
- i) cuando Y_{1a} , Y_{2a} é Y_{3a} son hidrógeno, tanto OR_{3a} como X_aR_{4a} son C_2H_5O ó $i-C_3H_7O$ y R_{1a} es CH_3 , C_2H_5 , $n-C_3H_7$, $n-C_4H_9$, $i-C_5H_{11}$, alilo o bencilo, entonces R_{2a} no es hidrógeno o alquilo C_{2-5} ,
 - ii) cuando Y_{1a} , Y_{2a} , Y_{3a} y R_{2a} son hidrógeno, y OR_{3a} y X_aR_{4a} son ambas alcoxi C_{2-5} , entonces R_{1a} es distinta de fenilo, o
 - iii) cuando Y_{1a} , Y_{2a} y R_{2a} son hidrógeno, Y_{3a} es metilo y OR_{3a} y X_aR_{4a} son ambas C_2H_5O , entonces R_{1a} es distinta de metilo,

iiii) cuando Y_{1a} , Y_{2a} é Y_{3a} son hidrógeno, R_{2a} es metoximetilo y OR_{3a} y X_aR_{4a} son ambas C_2H_5O , entonces R_{1a} es distinta de metilo,

son nuevos y forman parte de la presente invención.

5 Cuando el anillo A es trisustituído, entonces preferentemente es tricloro sustituido. Sin embargo, el anillo A preferentemente es monosustituído o disustituído.

Como ejemplos de radicales alquilo sustituidos como Y_3 pueden mencionarse $-CF_3$ y CH_2CH_2Cl .

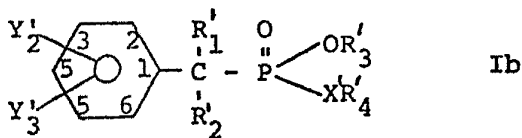
10 Como ejemplos de radicales alcoxi sustituidos como Y_3 pueden mencionarse $-OCF_3$, $-OCHF_2$, $-OCF_2Cl$, $O-CH_2CH_2Cl$ y $-OCF_2CHF_2$. Como ejemplo de un radical alqueno sustituido como Y_3 puede mencionarse $-CH:CCl_2$. Como ejemplo de un grupo alquiltio sustituido como Y_3 puede mencionarse $-SCF_3$. Los mismos también son ejemplos adecuados de grupos apropiados como substituyentes en cualquier grupo fenilo o fenoxi como Y_3 .

20 De los grupos alquilo no sustituidos como R_1 , se prefieren los que contienen de 3 a 6 átomos de carbono. Cuando R_1 y R_2 son idénticas y son alquilo no sustituido, entonces preferentemente son n-propilo, i-propilo o n-butilo.

Cuando R_1 y R_2 son diferentes y R_2 es hidrógeno o alquilo C_{1-4} primario, entonces R_1 preferentemente es ramificada en la posición α y significa especialmente i-propilo, sec-butilo, 3-pentilo, 2-pentilo, 3-hexilo, ciclohexilo y ciclopentilo.

El significado preferido de X en los compuestos de fórmula I es O y NR_5 . Cualquier alquilo no sustituido como R_4 y R_5 preferentemente es de 2 a 6 átomos de carbono.

Como una clase particularmente preferida de compuestos de fórmula I pueden mencionarse los compuestos de fórmula Ib,



en donde Y_2' es hidrógeno o cloro,

Y_3' es cloro, bromo, alcoxi C_{1-5} , alquenil-oxi C_{3-5} o alquilo C_{1-5} ,

R_1' es alquilo C_{3-6} no sustituido o cicloalquilo C_{3-6} ,

R_2' es hidrógeno o alquilo C_{1-4} no sustituido,

X' es O ó NR'_5

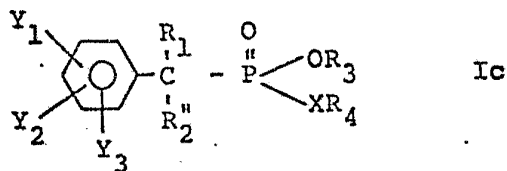
R'_3 , R'_4 y R'_5 , independientemente, son alquilo C_{2-4} no sustituido.

Cuando Y'_2 é Y'_3 son ambas cloro, entonces

5 dichos cloros se encuentran preferentemente en las posiciones 2 y 4.

Los compuestos de fórmula I pueden ser obtenidos mediante procedimientos caracterizados porque

10 a) para la preparación de compuestos de fórmula Ic,

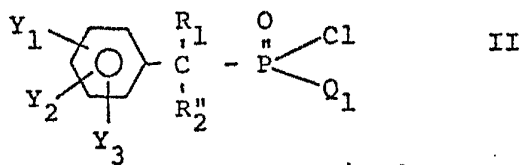


en donde Y_1 , Y_2 , Y_3 , R_1 , R_3 , R_4 y X tienen los significados previamente indicados,

y R''_2 tiene el significado antes indicado de R_2 con la condición de que R''_2 es

15 hidrógeno cuando X es O ó NR_5 (en donde R_5 tiene el significado previamente indicado),

se reacciona un compuesto de fórmula II,



en donde Q_1 es cloro ó OR_3 ,

é Y_1, Y_2, Y_3, R_1, R_2 y R_3 tienen los significados previamente indicados,

con un compuesto de fórmula III,



5 en donde X y R_4 tienen los significados previamente indicados,

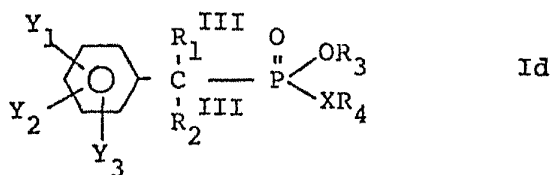
y ó M es hidrógeno cuando X es O ó NR_5 ,

ó M es un catión de metal alcalino (preferentemente sodio), cuando X es

10

azufre,

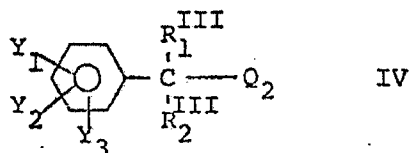
o b) para la preparación de compuestos de fórmula Id,



en donde Y_1, Y_2, Y_3, R_3 y XR_4 tienen los significados previamente indicados,

y ó R_1^{III} es alquilo C_{1-10} no sustituido y
 R_2^{III} es hidrógeno
 ó R_1^{III} y R_2^{III} son ambas fenilo o fenilo sustituido,

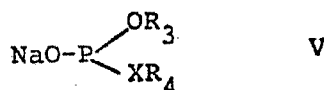
5 se reacciona un compuesto de fórmula IV,



en donde Y_1 , Y_2 , Y_3 , R_1^{III} y R_2^{III} tienen los significados previamente indicados,

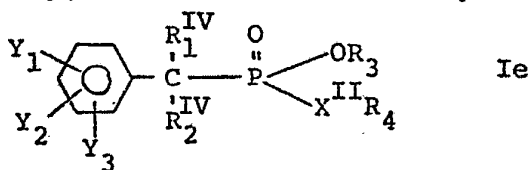
y Q_2 es halógeno (por ej. Cl, Br, preferentemente bromo),

10 con un compuesto de fórmula V,



en donde X, R_3 y R_4 tienen los significados previamente indicados,

o c) para la preparación de compuestos de fórmula Ie,

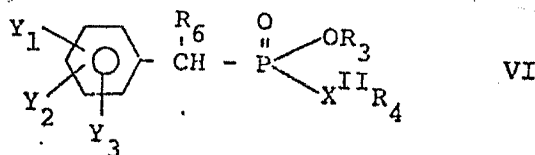


en donde R_1^{IV} y R_2^{IV} tienen los significados previamente indicados de R_1 y R_2 , con la condición de que R_1^{IV} y R_2^{IV} no sean ambas fenilo o fenilo sustituido,

5 X^{II} es O ó NR_5 ,

é Y_1, Y_2, Y_3, R_3, R_4 y R_5 tienen los significados previamente indicados,

se monosustituye o disubstituye un compuesto de fórmula VI,



10 en donde R_6 es hidrógeno, fenilo o fenilo sustituido,

y $X^{II}, Y_1, Y_2, Y_3, R_3$ y R_4 tienen los significados previamente indicados,

con uno o dos compuestos de fórmula VII,



15 en donde R_7 tiene el significado previamente indicado de R_1 , con la condición de que no sea fenilo o fenilo sustituido,

y Q_3 es un grupo que se separa, tal como

bromo, yodo, mesiloxi o tosiloxi,
o con un compuesto de fórmula VIIa,

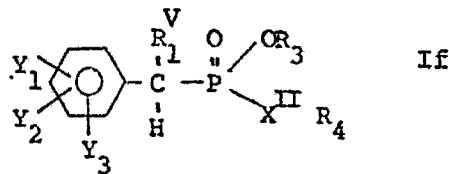


en donde R_8 es alquileno C_{2-6} no sustituido o
sustituido por halógeno (preferente-
mente cloro) o alquilo C_{1-4} , y

5

Q_3 tiene el significado previamente indi-
cado,

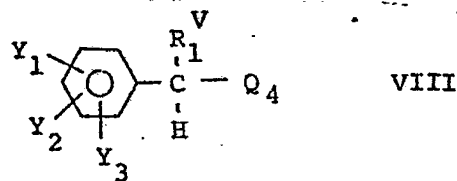
o d) se preparan compuestos de fórmula If,



en donde X^{II} , Y_1 , Y_2 , Y_3 , R_3 y R_4 tienen los signi-
ficados previamente indicados,

10

y R_1^V es metilo, fenilo o fenilo sustituido,
mediante reacción de un compuesto de fórmula VIII,

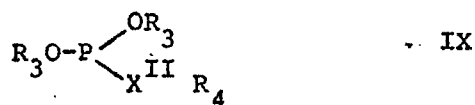


en donde Q_4 es un halógeno (por ej. yodo, cloro o

bromo)

é Y_1 , Y_2 , Y_3 y R_1^V tienen los significados
previamente indicados,

con un compuesto de fórmula IX,



5 en donde R_3 , R_4 y X^{II} tienen los significados pre-
viamente indicados.

Los procedimientos antes descritos pueden
llevarse a cabo en forma de por sí conocida.

10 Cuando en el procedimiento a) Q_1 es cloro,
entonces se lleva a cabo el procedimiento preferente-
mente de modo que se reaccionen 2 moles del compuesto
de fórmula III con un mol del compuesto de fórmula II.

15 Cuando en el procedimiento a), el com-
puesto de fórmula II se reacciona con una amina o con
un alcohol, entonces el procedimiento se lleva a cabo
convenientemente en presencia de una amina terciaria,
tal como piridina o trietilamina y facultativamente en
presencia de cantidades catalíticas de un acelerador de
la acilación tal como p-dimetilamino-piridina. Es con-
20 veniente añadir el compuesto de fórmula II, facultativa-

mente disuelto en un disolvente tal como CH_2Cl_2 ,
1,2-dicloroetano, benceno, tolueno, xileno, glima
(1,2-dimetoxietano), diglima [$\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$] o un
exceso de R_4XH , a 0-30°C, a una mezcla del reactivo de
5 amina o de alcohol con la amina terciaria y cualquier
acelerador de la acilación, y completar la reacción
agitando durante 1 a 18 horas a 20-140°C, preferentemen-
te a temperatura ambiente. Cuando el reactivo es una
amina los medios de reacción preferidos son los éteres y
10 los hidrocarburos.

Cuando en el procedimiento a), el compues-
to de fórmula II es reaccionado con un tiolato de metal
alcalino, entonces la reacción se lleva a cabo convenien-
temente a 0-30°C en un disolvente de éter o de hidro-
15 carburo, tal como en glima, diglima, benceno, tolueno,
xileno o en CH_2Cl_2 , facultativamente en presencia de un
catalizador de transferencia de fases tal como bromuro
de benciltrimetilamonio o en un disolvente dipolar tal
como dimetilformamida. El procedimiento a) es especial-
20 mente útil para la preparación de compuestos de fórmula
I en donde X es S ó XR_4 es parte de un alcohol prima-
rio R_4OH o de una amina HNR_4R_5 en donde los átomos de

carbono α tanto de R_4 como de R_5 son sin ramificar.

El procedimiento b) se lleva a cabo convenientemente en un disolvente tal como glicina o tolueno, convenientemente mediante reacción a la temperatura de reflujo o en dimetilformamida o THMF (triamida hexametilfosfórica) o en una mezcla de disolventes, por ej. tolueno/THMF a temperatura ambiente. Alternativamente puede llevarse a cabo la reacción en ausencia de un disolvente a 20-120°C. Un tiempo de reacción adecuado, con o sin disolvente, es de 0,5 a 18 horas. El procedimiento b) se usa preferentemente para la producción de compuestos de fórmula I en donde R_1 y R_2 son ambas fenilo o fenilo sustituido o en donde R_1 es alquilo C_{1-10} no sustituido y R_2 es hidrógeno. En tal caso Q_2 preferentemente es bromo.

En el procedimiento c), cuando se desea obtener un compuesto de fórmula Ie en donde R_2^{IV} es hidrógeno ó R_1^{IV} y R_2^{IV} están unidas, entonces la reacción se lleva a cabo naturalmente de modo que se reaccionen los compuestos de fórmula VI y de fórmula VII ó VIIa en una proporción molar de 1:1. Cuando se desea obtener un compuesto de fórmula Ie en donde R_2^{IV} no es hidrógeno y es distinta de R_1^{IV} , entonces la reacción se lleva a

cabo convenientemente en dos etapas, reaccionándose en la primera etapa el compuesto de fórmula VI con un compuesto de fórmula VII (en una proporción molar de 1:1) y reaccionándose en la segunda etapa el producto de reacción así obtenido con otro compuesto de fórmula VII.

Cuando en el procedimiento c) se desea reaccionar el compuesto de fórmula VI con un mol del compuesto de fórmula VII ó VIIa, entonces la reacción se lleva a cabo convenientemente en presencia de una base tal como hidruro de sodio y en un disolvente tal como clima, dimetilformamida, dimetilsulfóxido (DMSO), THMF ó tolueno o en una mezcla de disolventes, por ej. tolueno/THMF. Una temperatura de reacción adecuada es de 0°-80°C y un tiempo de reacción adecuado es de un cuarto de hora a 18 horas. La separación del producto de reacción resultante de cualquier compuesto de fórmula VI restante, no reaccionado, se lleva a cabo convenientemente mediante cromatografía o mediante hidrólisis selectiva de este último, por ej. mediante tratamiento con hidróxido de potasio al 5% en una mezcla de etanol/agua (9:1) a 20-80°C durante 2-18 horas. Si se desea, puede emplearse, en lugar del hidruro de sodio, una base más fuerte, tal como amida de sodio, reduciéndose

la temperatura de la reacción y/o acortándose el tiempo de reacción.

5 Cuando en el procedimiento c) se desea dialquilar el compuesto de fórmula VI (tal como descrito con anterioridad), entonces la reacción se lleva a cabo convenientemente en presencia de por lo menos dos equivalentes de una base fuerte tal como carbanión de metil-sulfinil sódico en DMSO o DMSO/tolueno o de amida de sodio en un disolvente orgánico, en la forma antes descrita o en amoníaco líquido. Cuando la reacción se lleva a cabo en un disolvente orgánico, una temperatura de reacción adecuada es de -10 a 45°C durante 5-60 minutos, después de lo cual se agita durante 30 minutos a 24 horas a 25-70°C en caso de ser necesario. Cualquiera mezcla del producto disubstituído con el producto mono-substituído puede ser separada cromatográficamente.

15 Cuando se usa carbanión de metilsulfinil sódico como base, este carbanión se prepara frescamente mediante reacción de hidruro de sodio con un exceso de dimetilsulfóxido seco a una temperatura del baño de 70°C bajo nitrógeno con agitación durante 45-60 minutos. Cuando se usa amida de sodio como base, la reacción se lleva a cabo convenientemente en presencia de una canti-

dad equivalente de hexametildisilazano. La variante última se usa ventajosamente cuando se presenta un impedimento estérico.

El procedimiento d) se lleva a cabo convenientemente calentando una mezcla de los reactivos, por lo general preferentemente en presencia de yoduro de potasio, a una temperatura de 60° a 200°C. La reacción se concluye luego convenientemente agitando la mezcla de la reacción durante 5 minutos a 8 horas a 60 a 210°C, preferentemente durante media hora a aprox. 160°C.

Sin embargo, cuando el compuesto de fórmula VII es un difenilclorometano o un p-nitrobencilhaluro, entonces la reacción se lleva a cabo convenientemente en ausencia de yoduro de potasio, pero usando un compuesto de fórmula VIII en donde Q_4 es cloro o bromo. Cuando R_1 es metilo, entonces Q_4 preferentemente es yodo. Cuando R_1 es fenilo o fenilo substituído, entonces Q_4 preferentemente es cloro.

Los compuestos de fórmula I resultantes pueden ser aislados y purificados en forma de por sí conocida.

Los procedimientos a), b), c) y d), en

cuanto estén relacionados con la producción de los compuestos de fórmula Ia, también forman parte de la presente invención.

5 Con el fin de indicar, en las reivindicaciones de procedimientos, que los procedimientos a), b), c) y d) se relacionan con la preparación de compuestos novedosos de fórmula Ia, los sustituyentes en las fórmulas implicadas han sido marcados con "a" por ej. R_{1a} , X'_a , etc.

10 Los materiales de partida empleados en los procedimientos precedentes son conocidos o pueden ser obtenidos en forma de por sí conocida a partir de materiales de partida disponibles. Por ejemplo, los compuestos de fórmula VI se obtienen convenientemente
15 mediante el procedimiento b) ó d).

Como podrá apreciarse, la interconversión de un compuesto de fórmula I a otro compuesto tal puede llevarse a cabo en forma de por sí conocida.

20 También deberá apreciarse que los compuestos de fórmula I poseen centros asimétricos cuando R_1 y R_2 son diferentes y/o cuando XR_4 y OR_3 son diferentes, y, por lo tanto, pueden existir en formas racémicas o diastereoisoméricas, ópticamente activas. Queda en-

tendido que la presente invención no deberá quedar limitada a cualquier forma particular.

Los ejemplos siguientes, en donde todas las partes y los porcentajes son por peso y las temperaturas están indicadas en grados Celsius, ilustran adicionalmente la invención.

EJEMPLO 1 [procedimiento a)]Producción de éster di-n-hexílico del ácido α -isopropil-4-clorobencilfosfónico

4,04 g (0,015 moles) de dicloruro de ácido
5 α -isopropil-4-clorobencilfosfónico en 12 cc de cloroformo se añaden, por gotas, en el transcurso de 10 minutos a 10-25° y con agitación, a una mezcla de 3,06 g (0,03 moles) de 1-hexanol, 3,5 g de piridina y 0,77 g (0,0063 moles) de 4-dimetilaminopiridina, y todo el material se
10 agita durante 18 horas a temperatura ambiente. La mezcla de la reacción se vierte luego sobre hielo, se extrae con éter y el extracto se lava sucesivamente con agua, NaOH 1 normal (2 x), agua, SO_4H_2 6 normal, agua y una solución acuosa saturada de ClNa (en adelante denominada salmuera), después de lo cual se seca sobre
15 sulfato de magnesio y se evapora. El residuo se purifica cromatográficamente para obtener el compuesto del título, $n_D^{20} = 1,4898$.

EJEMPLO 2 [procedimiento a)]

20 Ester etílico de amida del ácido N,N-dietil- α -(2-butil)-4-clorobencilfosfónico

6,18 g (0,02 moles) de monocloruro de

éster monoetílico del ácido α -(2-butil)-4-clorobencil-
fosfónico en 5 cc de 1,2-dimetoxietano se añaden, con
enfriamiento, a una mezcla de 4,7 g (0,064 moles) de
dietilamina, 2,45 g (0,02 moles) de 4-dimetilamino-
5 piridina y 5 cc de 1,2-dimetoxietano, y la mezcla de la
reacción se agita durante 24 horas a temperatura ambien-
te. La mezcla se recoge luego en éter, se lava con
agua y salmuera, se seca sobre sulfato de magnesio y se
evapora. El residuo se purifica cromatográficamente
10 para obtener el producto del título en forma de un acei-
te incoloro, $n_D^{20} = 1,5065$. El producto es una mezcla
diastereoisomérica.

EJEMPLO 3 [procedimiento b)]

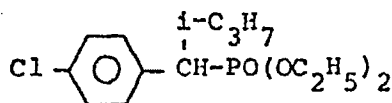
15 Ester dietílico del ácido α -(3-pentil)-4-fenoxibencil-
fosfónico

1,07 g (7,81 milimoles) de dietilfosfito
se añaden lentamente, bajo una atmósfera de nitrógeno,
a 0,38 g (7,81 milimoles) de una dispersión de hidruro
de sodio al 50% en aceite. Enfriando ligeramente se
20 obtiene, con evolución de hidrógeno, una pasta espesa
de color gris, la que se reacciona con 2,0 g (60 milimoles)
de bromuro de α -(3-pentil)-4-fenoxibencilo. La mezcla

de la reacción se agita durante 16 horas a 80°. Después de enfriar, se añade un poco de agua y la mezcla de la reacción se extrae con éter. El extracto se lava con agua y con salmuera, se seca sobre sulfato de magnesio y se evapora. El residuo se purifica cromatográficamente (50 g de gel de sílice con hexano/acetato de etilo 1:1) para obtener el producto del título en forma de aceite incoloro, $n_D^{20} = 1,5293$.

EJEMPLO 4 [(procedimiento c), monoalquilación]

10 Producción de éster dietílico del ácido α -isopropil-4-clorobencil-fosfónico

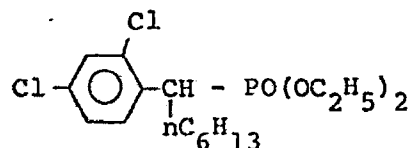


Una mezcla de 34,5 g (0,131 moles) de éster dietílico del ácido 4-clorobencilfosfónico y 33,4 g (0,196 moles) de 2-yodopropano se añaden por gotas, en el transcurso de 45 minutos y bajo una atmósfera de nitrógeno, a 4,32 g de hidruro de sodio al 80% (0,144 moles) en 270 cc de dimetilformamida, y la suspensión resultante se agita durante 20 horas a temperatura ambiente. La mezcla de la reacción se enfría luego ligeramente, se añaden 20 cc de agua y se extrae con éter. El extrac-

to de éter se lava sucesivamente con agua, dos veces con hidróxido de sodio 1 normal, nuevamente con agua y luego con salmuera, después de lo cual se seca sobre sulfato de magnesio y se evapora. El residuo contiene una mezcla del producto del título junto con el material de partida de éster dietílico en una proporción de 60:40 y se somete a tratamiento durante 24 horas, con agitación, en 200 cc de una solución de KOH al 5% en una mezcla 9:1 de etanol/agua, aislándose el producto del título mediante extracción con éter, en la forma previamente descrita, en forma de un aceite incoloro, cromatográficamente puro, $n_D^{20} = 1,5010$.

EJEMPLO 5 [(procedimiento c), monoalquilación]

Producción de éster dietílico del ácido α -n-hexil-2,4-diclorobencil-fosfónico



31,5 cc de una suspensión de amida de sodio al 50% (0,355 moles) en tolueno se añaden a 350 cc de tolueno y luego se añaden, con ligero enfriamiento, 105 g (0,355 moles) de éster dietílico del ácido 2,4-

diclorobencilfosfónico, en el transcurso de 20 minutos,
bajo una atmósfera de nitrógeno y con agitación. La sus-
pensión resultante de color naranja se sigue agitando
durante 20 minutos a 35°, después de lo cual se enfría
5 hasta 5° y a continuación se añaden 58,6 g (0,355 moles)
de 1-bromohexano en el transcurso de 25 minutos a 5-15°.
Después de separar el baño de enfriamiento, la mezcla se
agita durante 1 hora y 15 minutos más, luego se añade
agua y se lleva a cabo una extracción con éter. El ex-
10 tracto se lava luego con agua y luego con salmuera, des-
pués de lo cual se seca sobre sulfato de magnesio y se
evapora. El aceite amarillo resultante se purifica me-
diante cromatografía (1 kg de gel de sílice con hexano/
acetato de etilo 7:3) para obtener el producto del títu-
15 lo en forma pura, $n_D^{20} = 1,5040$.

EJEMPLO 6 [(procedimiento c), monoalquilación y
dialquilación]

Producción de éster di-n-butílico del ácido α -isopropil-
4-clorobencilfosfónico y éster di-n-butílico del
20 ácido α,α -diisopropil-4-clorobencilfosfónico

6,4 g (0,02 moles) de éster di-n-butílico
del ácido 4-clorobencilfosfónico se añaden, por gotas,

bajo una atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente, a 1,8 cc de una suspensión de amida de sodio al 50% (0,2 moles) en 24 cc de benceno/THMF (1:1) y la mezcla ligeramente caliente se enfría hasta 10°. Luego se
 5 añade a 10-15° y en el transcurso de 25 minutos, una solución de 5,1 g (0,03 moles) de 2-yodopropano en 5 cc de benceno y, después de separar el baño de enfriamiento, la mezcla de la reacción resultante se agita durante 30 minutos más. Luego se vuelve a enfriar la mezcla, se
 10 añaden 20 cc de agua y el producto se extrae con éter, el extracto de éter se lava con agua y salmuera, se seca sobre sulfato de magnesio y se evapora. Después de la separación cromatográfica (200 g de gel de sílice con hexano/acetato de etilo 7:3), se obtienen los productos
 15 del título en forma pura, teniendo el primero $n_D^{20} = 1,4942$, el segundo $n_D^{20} = 1,5075$.

EJEMPLO 7 [procedimiento c), monoalquilación]

Ester dietílico del ácido α -(3-pentil)-4-(3-pentiloxi)-bencilfosfónico

20 105,8 g (0,337 moles) de éster dietílico del ácido 4-(3-pentiloxi)-bencilfosfónico se añaden a 3° y bajo una atmósfera de nitrógeno a 18,4 g de amida de

sodio sólida (precipitado de una suspensión de amida de sodio al 50% en tolueno) en 250 cc de tolueno seco. Luego se añaden 56 g (0,33 moles) de 3-pentil-metano-sulfonato. Después de separar el baño de enfriamiento, la temperatura de la reacción sube hasta 45° (cuando llega a 40° se enfría ligeramente la mezcla adicionalmente con un baño de hielo) y luego baja lentamente mientras se agita hasta que llega a la temperatura ambiente. Después de una duración de la reacción de 4 horas, la mezcla se enfría, se añaden 50 cc de agua y se lleva a cabo la extracción con éter. El extracto se lava luego con agua y luego con salmuera, después de lo cual se seca sobre sulfato de magnesio y se evapora. Después de la destilación fraccionada del residuo, se obtiene el producto del título puro, P.E. 170°/0,08 mm de Hg.

EJEMPLO 8 [procedimiento c), dialquilación]

Ester dietílico del ácido α,α -di-n-propil-4-(2-butiloxi)encilfosfónico

3,00 g (0,01 mol) de éster dietílico del ácido 4-(2-butiloxi)encilfosfónico se añaden, por gotas a 15°, a una solución de carbanión de metilsulfinil

sódico en dimetilsulfóxido (preparada frescamente mediante reacción de 1,50 g (0,031 moles) de una dispersión de hidruro de sodio al 50% en aceite con 15 cc de dimetilsulfóxido seco a una temperatura del baño de 70°, bajo 5 nítrógeno y con agitación durante 45 minutos). Después de cinco minutos y después de haber enfriado hasta 5°, se añaden, por gotas, 3,80 g (0,031 moles) de 1-bromopropano, después de lo cual se forma un precipitado blanco. Se separa el baño de enfriamiento y la mezcla se 10 agita durante 15 minutos más, luego se añade agua y se lleva a cabo la extracción con éter. El extracto se lava con agua y salmuera, se seca sobre sulfato de magnesio y se evapora. El residuo se purifica cromatográficamente (50 g de gel de sílice con hexano/acetato de 15 etilo 75:25) con el fin de obtener el producto del título en forma de un aceite, $n_D^{20} = 1,4949$.

EJEMPLO 9 [procedimiento c), dialquilación]

Ester dietílico del ácido α, α -di-n-butyl-4-clorobencilfosfónico

20 8,14 g (0,031 moles) de éster dietílico del ácido 4-clorobencilfosfónico se añaden, por gotas, a 3° y bajo una atmósfera de nítrógeno, a 3,4 g de amida de sodio sólida (porción precipitada de una

suspensión de amida de sodio al 50% en tolueno) en 24 cc de benceno/THMF (1:1). En el transcurso de 35 minutos se añaden luego, a 3°, 11,4 g (0,062 moles) de yoduro de n-butilo. Después de separar el baño de enfriamiento, la mezcla de la reacción se agita durante la noche a temperatura ambiente. Luego se añade agua, la mezcla de la reacción se extrae con éter, el extracto se lava con agua y salmuera, se seca sobre sulfato de magnesio y se evapora. El aceite amarillo obtenido se purifica cromatográficamente (100 g de gel de sílice con hexano/aceta- to de etilo 8:2) y se destila con el fin de obtener el producto del título, P.E. 138°/0,06 mm de Hg.

EJEMPLO 10: [procedimiento d)]

Ester dietílico del ácido α -(4-clorofenil)-4-cloro- bencilfosfónico






13,6 g (0,05 moles) de di-(4-clorofenil)-clorometano se agitan junto con 12,5 g (0,075 moles) de trietilfosfito bajo una atmósfera de nitrógeno a 160° (temperatura del baño de aceite 200°) durante 3 horas, y luego durante 6 horas a 160-172° (temperatura del baño de aceite 200-210°). La mezcla de la reacción se purifica cromatográficamente (250 g de gel de sílice


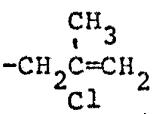
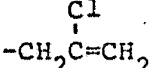
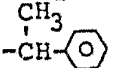

con hexano/acetato de etilo 7:3) para obtener el producto del título, $n_D^{20} = 1,5508$.



Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1 a 10, precedente, apropiado y empleando los materiales de partida apropiados, se obtienen los compuestos de fórmula I siguientes.













T A B L A







Ej. No.	Y _{1,2,3} (1)	R ₁	R ₂	OR ₃ / XR ₄ (2)		Caracterización, n_D^{20} , P.E. ó P.F.	Procedimiento
11	4-Cl	CH ₃	H	-OC ₂ H ₅		1.5048	a,b,c,d
12	"	"	CH ₃	"		1.5072	c
13	"	C ₂ H ₅	H	"		1.5029	a,b,c
14	"	"	C ₂ H ₅	"		1.5112	c
15	"	<u>n</u> -C ₃ H ₇	H	"		1.5012	a,b,c
16	"	<u>n</u> -C ₃ H ₇	<u>n</u> -C ₃ H ₇	"		1.5055	c
17	"	<u>i</u> -C ₃ H ₇	CH ₃	"		1.5055	c
18	"	<u>i</u> -C ₃ H ₇	<u>i</u> -C ₃ H ₇	"		1.4956	c
19	"	<u>n</u> -C ₄ H ₉	H	"		1.4998	a,b,c
20	"	2-C ₄ H ₉	H	"		1.5035	a,b,c,
21	"	<u>i</u> -C ₄ H ₉	H	"		1.4982	a,b,c








Ej. No.	Y _{1,2,3} (1)	R ₁	R ₂	OR ₃ / XR ₄ (2)		Caracterización, n _D ²⁰ , P.E. ó P.F.	Procedimiento
22	4-Cl	n-C ₅ H ₁₁	H	-OC ₂ H ₅		1.4970	a,b,c
23	"	2-C ₅ H ₁₁	H	"		1.5005	a,b,c
24	"	3-C ₅ H ₁₁	H	"		1.5018	a,b,c
25	"	i-C ₅ H ₁₁	H	"		1.4925	a,b,c
26	"	n-C ₆ H ₁₃	H	"		1.5160	a,b,c
27	"	2-C ₆ H ₁₃	H	"		1.4981	a,b,c
28	"	-CH ₂ CH=CH ₂	H	"		1.5105	a,c
29	"	-CH ₂ C≡CH	H	"		1.5160	a,c
30	"	-CH ₂ - 	H	"		1.5415	a,c
31	"		H	"		1.5178	a,c
32	H		H	"		~ 35°C(P.F.)	a,d
33	H	"	i-C ₃ H ₇	"		1.5490	c
34	4-Cl	-CH ₂ -  -Cl	H	"		1.5498	a,c
35	"	n-C ₈ H ₁₇	H	"		1.4930	a,b,c
36	"	n-C ₁₀ H ₂₁	H	"		1.4883	a,b,c
37	"		H	"		1.5502	a,d



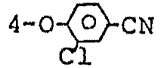
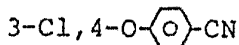
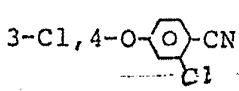
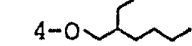
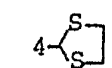
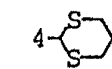
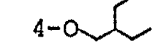
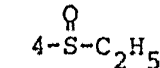
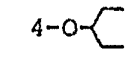

Ej. No.	Y ⁽¹⁾ _{1,2,3}	R ₁	R ₂	OR ₃ / XR ₄ (2)	Caracterización, n ²⁰ _D , P.E. ó P.F.	Procedimiento
38	4-Cl	3-C ₆ H ₁₃	H	-OC ₂ H ₅	1.5010	a,b,c
39	"	(CH ₂) ₂ -O- 	H	"	1.5440	a,b,c
40	4-Cl		H	-OC ₂ H ₅		a,c
41	"		H	"		a
42	"	-CH ₂ CH=CHCl	H	"		a
43	"		H	"		a,c
44	"		i-C ₃ H ₇	"		c
45	"	-CH ₂ CH ₂ -		"		a
46	"	-CH ₂ CCl ₂ -		"		a
47	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		"	1.5216	a,c
48	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		"		a,c
49	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		"		a,c
50	4-Cl	2-metil-butilo	H	-OC ₂ H ₅	1.4962	a,b,c
51	"	2-etil-butilo	H	"	1.4963	a,b,c,
52	"	ciclohexilo	H	"	1.5225	a,c
53	"	3-heptilo	H	"		a,b,c
54	"	4-metil-2-pentilo	H	"	1.4975	a,b,c





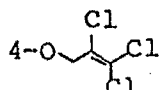
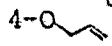

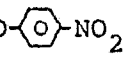
Ej. No.	Y _{1,2,3} (1)	R ₁	R ₂	OR ₃ / XR ₄ (2)		Caracterización, n ^o D' P.E. ó P.F.	Procedimiento
				OR ₃	XR ₄		
55	4-Cl	3-C ₅ H ₁₁	CH ₃	-OC ₂ H ₅		1.5042	c
56	"	"	C ₂ H ₅	"		1.5160	c
57	"	"	n-C ₃ H ₇	"		1.5064	c
58	"	i-C ₅ H ₁₁	H	-O-C ₄ H ₉ -n			a,b,c
59	"	2-C ₅ H ₁₁	H	"			a,b,c
60	"	3-C ₅ H ₁₁	H	"			a,b,c
61	"		H	2-OC ₄ H ₉		P.F. 60-62°	c
62	"	2-C ₄ H ₉	H	-OC ₃ H ₇ -i		1.4917	c
63	"	"	H	-O-C ₃ H ₇ -n			a,b,c
64	2,4-Cl ₂	2-C ₄ H ₉	H	-OC ₂ H ₅			a,c
65	"	i-C ₅ H ₁₁	H	"			a,c
66	"	2-C ₅ H ₁₁	H	"			a,c
67	"	3-C ₅ H ₁₁	H	"		1.5116	a,c
68	"		H	"			a,c
68a	4-Cl	i-C ₃ H ₇	H	-OCH ₃		1.5185	a,b,c
69	"	"	H	i-OC ₃ H ₇		57-59°(P.F.)	c
70	"	"	H	n-OC ₃ H ₇			a,b,c
71	"	"	H	n-OC ₅ H ₁₁			a,b,c













Ej. No.	Y _{1,2,3} (1)	R ₁	R ₂	OR ₃		Caracterización, n ²⁰ D, P.E. ó P.F.	Procedimiento
					(2) XR ₄		
72	4-Cl	i-C ₃ H ₇	H		n-OC ₈ H ₁₇		a,b,c
73	"	"	H			1.4920	a,b,c
74	"	"	H				c
75	"	"	H				c
76	"	"	H				a,b,c
77	"	"	H				a,b,c
78	"	"	H			1.4921	a,b,c
79	"	"	H				c
80	"	"	H				a,b,c
81	"	"	H				a,c
82	"	"	H				c
83	"	"	H				c
84	"	"	H			74-76° (P.F.)	c
85	"	"	H		-O-CH ₂ CH=CH ₂		b,c
86	"	"	H		-O-CH ₂ C≡CH		b,c
87	4-Cl	i-C ₃ H ₇	H		-O-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	1.5049	a,b,c
88	"	"	H		-OCH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅		a,b,c
89	"	"	H		-OCH ₂ CH ₂ SC ₂ H ₅		a,b,c
90	"	"	H		-O-CH ₂ CH ₂ O-iC ₃ H ₇		a,b,c

Ej. No.	Y _{1,2,3} (1)	R ₁	R ₂	(2)		Caracterización 20 n _{D'} P.E. ó P.F.	Procedimiento
				OR ₃	XR ₄		
91	4-Cl	<i>i</i> -C ₃ H ₇	H	-OCH ₂ - 			a,b,c
92	"	"	H	-OCH ₂ - 			a,b,c
93	"	"	H	-OC ₂ H ₅ /-SC ₂ H ₅			a
94	"	"	H	-OC ₂ H ₅ /-n-SC ₄ H ₉			a
95	"	"	H	-OC ₂ H ₅ /-N(CH ₃) ₂			a,b,c
96	"	"	H	-OC ₂ H ₅ /-N(C ₂ H ₅) ₂			a,b,c
97	"	"	H	-OC ₂ H ₅ /-N(<i>n</i> C ₃ H ₇) ₂			a,b,c
98	"	"	H	-OC ₂ H ₅ /-N(<i>i</i> C ₃ H ₇) ₂			c
99	"	"	H	-OC ₂ H ₅ /-N 			a,b,c
100	"	"	H	-OC ₂ H ₅ /-N 			a,b,c
101	"	"	H	-OC ₂ H ₅ /-N(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₂			a,b,c
102	H	"	H	-OC ₂ H ₅	1.4911		a,b,c
103	3-Cl	"	H	"	1.5013		a,b,c
104	2-Cl	"	H	"	1.5023		a,c
105	2,4-Cl ₂	"	H	"	1.5133		a,c
106	2,6-Cl ₂	"	H	"	1.5159		a,c
107	3,4-Cl ₂	"	H	"	1.5152		a,b,c
108	3,5-Cl ₂	"	H	"	1.5125		a,b,c
109	4-CH ₃	"	H	"	107°/0.04 mm		a,b,c
110	4-OCH ₃	"	H	"	1.4998		a,b,c
111	3,4- 	"	H	"	1.5082		a,b,c
112	4-NO ₂	"	H	"	40-42° (P.F.)		a,c
113	4-O-  -Cl	"	H	"	1.5372		a,b,c
114	4-Br	3-C ₅ H ₁₁	H	"	P.E. 163°/0.08 mm		a,b,c
115	4-F	"	H	"	1.4828		a,b,c
116	4-CN	"	H	"	1.5088		a,b,c

Ej. No.	(1) Y _{1,2,3}	R ₁	R ₂	OR ₃ (2) XR ₄	Caracterización, α _D ²⁰ , P.E. ó P.F.	Procedimiento
117	4-COOC ₂ H ₅	3-C ₅ H ₁₁	H	OC ₂ H ₅		a
118	4-CON(CH ₃) ₂	"	H	"		a,c
119	4-COCH ₃	"	H	"		a
120	4-CO- 	"	H	"		a,c
121	3-CF ₃	"	H	"	1.4618	a,b,c
122	4-OCH=CCl ₂	"	H	"		a,c
123	4-OCF ₃	"	H	"		a,b,c
124	4-SCF ₃	"	H	"		a,b,c
125	4-OCF ₂ CHF ₂	"	H	"		a,b,c
126	4-OCHF ₂	"	H	"	1.4762	a,b,c
127	4-OCF ₂ Cl	"	H	"		a
128	4-SO ₂ CF ₃	"	H	"		a,b,c
129	4-SO ₂ CH ₃	"	H	"		a
130	4-CH=CCl ₂	"	H	"		a
131	4-CH=N-OCH ₃	"	H	"		a
132	4-CH- 	"	H	"		b,c
133	2-NO ₂ 5-O- 	"	H	"		a
134	3-Cl, 4-OCH ₃	"	H	"		a,b,c
135	4-O- 	"	H	"	1.5364	a,b,c
136	3-O- 	"	H	"		a,b,c
137	4-O- 	"	H	"	1.5482	a
138	4-O- 	"	H	"		a,b,c

Ej. No.	Y _{1,2,3} (1)	R ₁	R ₂	OR ₃ / (2) / XR ₄	Caracterización, n° D' P.E. ó P.F.	Procedimiento
139	4-O-  -CF ₃	3-C ₂ H ₅	H	OC ₂ H ₅	1.5004	a,b,c
140	4-O-  -CN	"	H	"		a,b,c
141	4-O-  -CN Cl	"	H	"		a,b,c
142	3-Cl, 4-O-  -CN	"	H	"		a,b,c
143	3-Cl, 4-O-  -CN Cl	"	H	"		a,b,c
144	H	"	H	OC ₂ H ₅	1.4930	a,b,c
145	4-t-C ₄ H ₉	"	H	"	1.4905	a,b,c
146	3-NO ₂	"	H	"	1.5122	a,b,c
147	4-OCH ₃	"	H	"	1.4992	a,b,c
148	4-O- 	"	H	"	1.4902	a,b,c
149	4-O(CH ₂) ₉ CH ₃	"	H	"	1.4833	a,b,c
150	4- 	"	H	"		a,b
151	4- 	"	H	"		a,b
152	4-N(C ₂ H ₅) ₂	"	H	"	1.5118	a,b,c
153	4-O- 	"	H	"	1.4918	a,b,c
154	4-SC ₂ H ₅	"	H	"	P.E. 157°, mm Hg.	a,b,c
155	4-S-C ₂ H ₅ 	"	H	"		a,b
156	4-O- 		H	"	1.5010	a,b,c

Ej. No.	Y _{1,2,3} (1)	R ₁	R ₂	OR ₃ / (2) XR ₄		Caracterización, 20 n _D ' P.E. ó P.F.	Procedimiento
157	4-O- 	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	-OC ₂ H ₅		1.4907	c
158	"	n-C ₃ H ₇	H	i-OC ₃ H ₇		1.4808	b,c
159	4-CH ₃	"	n-C ₃ H ₇	-OC ₂ H ₅			c
160	4-n-C ₅ H ₁₁	"	"	"			c
161	4-CH ₂ - 	"	"	"			c
162	4-CH ₂ OCH ₃	"	"	"			c
163	4-OCH ₃	"	"	"		1.5035	c
164	4-O- 	"	"	"		1.4939	c
165	"	"	"	-O- 		1.4875	c
166	"	"	"	i-OC ₃ H ₇		1.4864	c
167	4-O- 	"	"	-OC ₂ H ₅		P.F. 61-62°	c
168	4-O- 	"	"	"		1.5058	c
169	4-O-n-C ₄ H ₉	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	-OC ₂ H ₅		1.4954	c
170	4-O- 	"	"	"		1.5085	c
171	4-O- 	"	"	"		P.F. 100-102°	c
172	4-OC ₂ H ₅	"	"	"		1.4982	c

Ej. No.	(1) Y _{1,2,3}	R ₁	R ₂	OR ₃		Caracterización, n _D ²⁰ , P.E. ó P.F.	Procedimiento
				(2) XR ₄			
173	4-O-  -Cl	2-C ₄ H ₉	H	-OC ₂ H ₅			a,b,c
174	4- 	"	H	"	1.5468		a,b,c
175	4-Cl	"	H	-O-CH ₂ - 	1.5176		a,b,c
176	2-O- 	"	H	-OC ₂ H ₅	1.4894		a,b,c
177	4-O- 	"	H	"	1.4891		a,b,c
178	"	"	H	<u>1</u> -OC ₃ H ₇			b,c
179	"	"	H	-O- 			a,b,c
180	"	"	H	O- <u>n</u> -C ₃ H ₇			a,b,c
181	"	"	H	-OC ₂ H ₅ /-N(C ₂ H ₅) ₂			a,b,c
182	"	"	H	-OC ₂ H ₅ /-N(<u>n</u> -C ₃ H ₇) ₂			a,b,c
183	4-O- 	"	H	-OC ₂ H ₅			a,b,c
184	4-O- <u>n</u> -C ₃ H ₇	"	H	"			a,b,c
185	4-O- 	"	H	"			a,b,c
186	4-O- 	"	H	"			a,b,c
187	4-O- 	"	H	"			a,b,c
188	4-O- 		H	"	1.5031		a,b,c

(1) en caso de que se indique solamente 1 sustituyente, los demás son H

(2) en caso de que XR₄=OR₃ entonces solo se indica 1 sustituyente (OR₃)

EJEMPLO 189

Ester dietílico del ácido 4-clorobencilfosfónico
(compuesto de fórmula VI)

4,37 g (0,032 moles) de dietilfosfito se
5 añaden en el transcurso de 25 minutos a 0,95 g (0,032
moles) de una dispersión de hidruro de sodio al 80% en
25 cc de 1,2-dimetoxietano, bajo una atmósfera de nitró-
geno y a la temperatura de reflujo, y se sigue agitando
durante una hora y media más. A la mezcla enfriada
10 se le añade, por gotas y a temperatura ambiente, 4,64 g
(0,029 moles) de cloruro de 4-clorobencilo en tolueno
y todo el material se agita durante 3 horas al reflujo.
Después de la adición de otros 0,30 g de dispersión de
hidruro de sodio (a 45°) y de 2,0 g de dietilfosfito
15 (a la temperatura de reflujo), la reacción se concluye
mediante agitación durante 18 horas a una temperatura de
80°. Después de enfriar, se añade un poco de agua y la
mezcla de la reacción se extrae con éter. El extracto
se lava con agua y salmuera, se seca sobre sulfato de
20 magnesio y se evapora. El residuo se purifica cromato-
gráficamente (100 g de gel de sílice con hexano/acetato
de etilo 1:1) para obtener el producto del título en
forma de aceite incoloro, P.E. 140-149°/0,1 mm de Hg.

EJEMPLOS DE PREPARACIONES HERBICIDASEJEMPLO A POLVO HUMECTABLE

25 partes por peso de un compuesto de fórmula J, 5 partes de un producto de condensación de formaldehído y naftalenosulfonato, 2 partes de alquilbencenosulfonato, 5 partes de dextrina, 1 parte de caseinato de amonio y 62 partes de tierra de diatomeas se mezclan homogéneamente y luego se muelen hasta un tamaño medio de la partícula menor de 45 micras.

10 EJEMPLO B CONCENTRADO EN EMULSION

25 partes por peso de un compuesto de fórmula I, 65 partes de xileno y 10 partes del producto de reacción mixto de un alquilfenol con óxido de etileno y dodecibencenosulfonato de calcio se mezclan perfectamente hasta obtener una mezcla homogénea. El concentrado en emulsión resultante se diluye antes de su uso.

EJEMPLO C GRANULADO

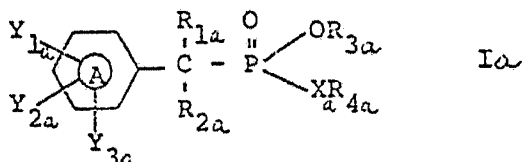
5 kg de un compuesto de fórmula I se disuelven en 25 litros de cloruro de metileno. La solución se añade luego a 95 kg de attapulguita granulada (tamaño de malla 24/28/pulgada). El disolvente se separa luego mediante evaporación a presión reducida.

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

**POOR
QUALITY**

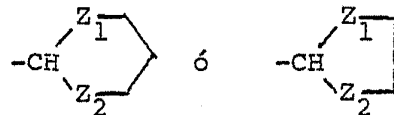
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar ésteres de ácidos bencilfosfónicos, de fórmula Ia,



- 5 en donde Y_{1a} es hidrógeno o halógeno,
 Y_{2a} es hidrógeno, halógeno, alquilo C_{1-10} ,
alcoxi C_{1-10} ; cicloalquilo C_{3-7} ó ciclo-
alcoxi C_{3-7} ,
10 é Y_{3a} es hidrógeno, halógeno, nitro, ciano,
alquilo C_{1-10} , alcoxi C_{1-10} , alcoxi-
alquiloxi C_{2-10} , alquenoilo C_{2-10} , alque-
niloxi C_{2-10} o alquiltio C_{1-10} , cada radi-
cal o parte alquilo o alquenoilo siendo
15 no sustituido o sustituido por halógeno;
bencilo, fenilo o fenoxi, cada radical o
parte fenilo siendo no sustituido o
sustituido por hasta 2 substituyentes se-

leccionados de halógeno, nitro, ciano,
 alquilo C_{1-6} , alcoxi C_{1-6} , alquiltio
 C_{1-6} , cada radical o parte alquilo siendo
 no sustituido o sustituido por halógeno;
 5 -CONR_xR_y; COR_p; -COOR_p; -SR_p; -SO₂R_p;
 -NR_xR_y; -CH=N-OR_p;



ó Y_{2a} é Y_{3a} se encuentran en átomos de carbono conti-
 guos y, juntas, forman un grupo metileno-
 10 dioxo o etilenodioxo;

cada una de

R_x y R_y, independientemente, es alquilo C_{1-10} o
 alqueno C_{3-10} ,

ó R_x y R_y, junto con el nitrógeno al que están ligadas,
 15 forman un grupo pirrolidina, piperidina,
 N-metil-piperacina o morfolina;

R_p es fenilo; o alquilo C_{1-10} no sustituido
 o sustituido por cloro y/o flúor;

Z₁ y Z₂, independientemente, son O ó S,

20 ó R_{1a} es alquilo C_{1-10} no sustituido o susti-
 tuído por halógeno; cicloalquilo C_{3-7} ;

- no sustituido o sustituido por halógeno; alquilo C_{1-4} monosustituido por alcoxi C_{1-3} , fenilo o fenoxi, el fenilo o fenoxi siendo no sustituido o sustituido por hasta 2 substituyentes seleccionados de halógeno, alquilo C_{1-4} , alcoxi C_{1-4} y trifluometilo; alqueno C_{2-6} no sustituido o sustituido por halógeno; alquino C_{2-4} ; o fenilo, no sustituido o sustituido por hasta 2 substituyentes seleccionados de halógeno, alquilo C_{1-4} , alcoxi C_{1-4} o trifluometilo, y
- 5 R_{2a} es hidrógeno o tiene uno de los significados de R_1 ,
- 10 R_{1a} y R_{2a} están unidas para formar, junto con el átomo de carbono α , un radical cicloalquilideno C_{3-7} no sustituido o sustituido por halógeno o alquilo C_{1-4} ,
- 15 X_a independientemente, es O, S ó NR_5 ,
- 20 R_{3a} es alquilo C_{1-8} no sustituido; alquilo C_{1-4} sustituido por alcoxi C_{1-3} , alquilitio C_{1-3} o halógeno; _____

- alqueno C_{3-6} ; alquino C_{3-6} ; tetra-
hidrofur-2-ilmetilo; tetrahydro-2H-
piran-2-ilmetilo; cicloalquilo C_{5-6} ,
y
- 5 ó R_{4a} y R_{5a} independientemente, tienen un signifi-
cado de R_{3a} ,
- ó R_{4a} y R_{5a} están unidas para formar, junto con
el átomo de nitrógeno al que están li-
gadas, un radical piperidina, pirroli-
dina, N-metilpiperacina o morfolina;
10 con la condición de que
- i) cuando Y_{1a} , Y_{2a} é Y_{3a} son hidrógeno, tanto OR_{3a}
como $X_a R_{4a}$ es C_2H_5O ó $i-C_3H_7O$ y R_{1a} es CH_3 ,
entonces R_{2a} no es hidrógeno o alquilo C_{2-5} ,
- 15 ii) cuando Y_{1a} , Y_{2a} y R_{2a} son hidrógeno, y OR_{3a}
y $X_a R_{4a}$ son ambas alcoxi C_{2-5} , entonces R_{1a} es
distinta de fenilo, o

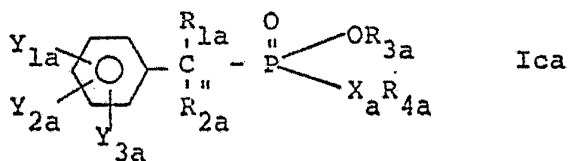
iii) cuando Y_{1a} , Y_{2a} y R_{2a} son hidrógeno, Y_{3a} es metilo ó OR_{3a} y $X_a R_{4a}$ son ambas C_2H_5O , entonces R_{1a} es distinta de metilo,

5

iiii) cuando Y_{1a} , Y_{2a} é Y_{3a} son hidrógeno, R_2 es metoximetilo y OR_{3a} y $X_a R_{4a}$ son ambas C_2H_5O , entonces R_{1a} es distinta de metilo,

caracterizado porque

a) se preparan compuestos de fórmula Ica,

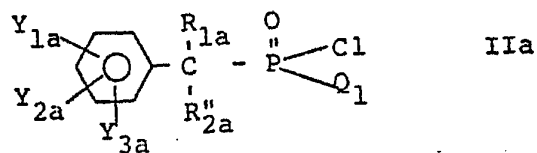


10

en donde Y_{1a} , Y_{2a} , Y_{3a} , R_{3a} , R_{4a} y X_a tienen los significados previamente indicados,

y R_{2a}'' tiene el significado de R_{2a} con la condición de que R_{2a}'' es H cuando X_a es O ó NR_{5a} ,

mediante reacción de un compuesto de fórmula IIa,



en donde Q_1 es cloro ó OR_{3a}

Y_{1a} , Y_{2a} , Y_{3a} , R_{1a} , R_{2a} y R_{3a} tienen los significados previamente indicados,

5

con un compuesto de fórmula IIIa,



en donde X_a y R_{4a} tienen los significados previamente indicados,

y ó M es hidrógeno cuando X_a es O ó NR_{5a} ,

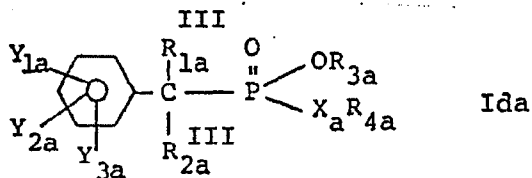
en donde R_{5a} tiene el significado antes indicado,

10

ó M es un catión de metal alcalino cuando

X_a es azufre

o b) se preparan compuestos de fórmula Ida,

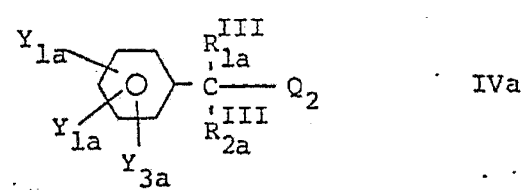


en donde Y_{1a} , Y_{2a} , Y_{3a} , R_{3a} y $X_a R_{4a}$ tienen los

significados previamente indicados, y
 ó R_{1a}^{III} es alquilo C_{1-10} no sustituido y
 R_{2a}^{III} es hidrógeno,
 ó R_{1a}^{III} y R_{2a}^{III} son ambas fenilo o fenilo
 sustituido,

5

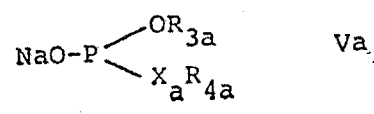
mediante reacción de un compuesto de fórmula IVa,



en donde Y_{1a} , Y_{2a} , Y_{3a} , R_{1a}^{III} y R_{2a}^{III} tienen los
 significados previamente indicados,
 y Q_2 es halógeno,

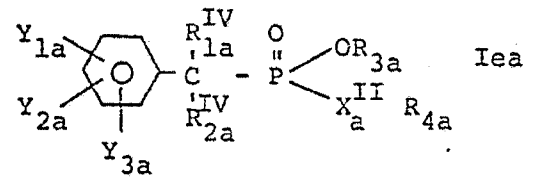
10

con un compuesto de fórmula Va,



en donde X_a , R_{3a} y R_{4a} tienen los significados pre-
 viamente indicados,

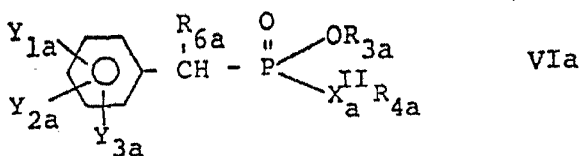
ó c) se preparan compuestos de fórmula Iea,



en donde R_{1a}^{IV} y R_{2a}^{IV} tienen los significados previamente indicados de R_{1a} y R_{2a} con la condición de que R_{1a}^{IV} y R_{2a}^{IV} no sean ambas fenilo o fenilo sustituido,

5 X_a^{II} es O ó NR_{5a}

Y_{1a} , Y_{2a} , Y_{3a} , R_{3a} , R_{4a} y R_{5a} tienen los significados previamente indicados, mediante monosustitución o disustitución de un compuesto de fórmula VIa,



10 en donde R_{6a} es hidrógeno, fenilo o fenilo sustituido,

X_a^{II} , Y_{1a} , Y_{2a} , Y_{3a} , R_{3a} y R_{4a} tienen los significados previamente indicados,

con uno o dos compuestos de fórmula VIIa,



15 en donde R_{7a} tiene el significado previamente indicado de R_{1a} con la condición de que no sea fenilo o fenilo sustituido

y Q_3 es un grupo que se separa,

o con un compuesto de fórmula VIIaa,

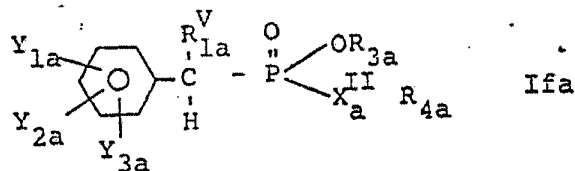


en donde R_{8a} es alquileno C_{2-6} no sustituido o sustituido por halógeno o alquilo

C_{1-4} , y

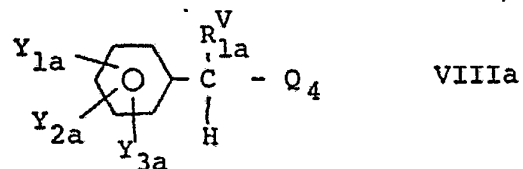
5 Q_3 tiene el significado previamente indicado,

o d) se preparan compuestos de fórmula Ifa,



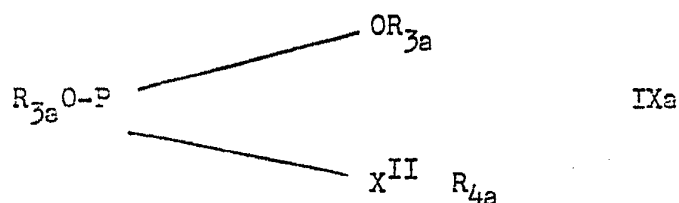
en donde X_a^{II} , Y_{1a} , Y_{2a} , Y_{3a} , R_{3a} y R_{4a} tienen los significados previamente indicados, y

10 R_{1a}^V es metilo, fenilo o fenilo sustituido, mediante reacción de un compuesto de fórmula VIIIa,



en donde Q_4 es un halógeno

é Y_{1a} , Y_{2a} , Y_{3a} y R_{1a}^V tienen los significados previamente indicados, con un compuesto de fórmula IXa,



en donde R_{3a} , R_{4a} y X^{II} tienen los significados previamente indicados.

5

2.- Procedimiento para preparar esterés de ácidos bencilfosfónicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 57 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid, 18 JUN 1930

SANDOZ, AG

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO

D. B. Firmado: J. Gómez Acebo