



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 22.02. 74 (P. 169030)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 01.09.75

Opis patentowy opublikowano: 30.08.1977

MKP C07d 57/20

Int. Cl.<sup>3</sup>  
C07D 487/04

Twórca wynalazku: \_\_\_\_\_

Uprawniony z patentu: Roussel Uclaf, Paryż (Francja)

## Sposób wytwarzania nowych pochodnych fosforoorganicznych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowych pochodnych fosforoorganicznych wykazujących działanie szkodnikobójcze.

Sposób będący przedmiotem wynalazku dotyczy wytwarzania nowych pochodnych fosforoorganicznych o wzorze ogólnym 1, w którym  $R_1$  oznacza grupę metinową ( $=CH-$ ) lub atom azotu,  $R_2'$  oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy o 1–3 atomach węgla lub grupę  $-NO_2$ ,  $R_3$  oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy prosty lub rozgałęziony o 1–3 atomach węgla, atom chloru lub bromu, grupę alkiloksykarbonylową, w której rodnik alkilowy zawiera 1–3 atomów węgla, rodnik fenyłowy lub grupę tioalkilową, w której rodnik alkilowy zawiera 1–4 atomów węgla,  $R_4$  oznacza rodnik alkilowy prosty lub rozgałęziony o 1–3 atomach węgla,  $R_5$  oznacza rodnik alkilowy prosty lub rozgałęziony, zawierający 1–3 atomów węgla, rodnik alkoksylowy o 1–3 atomach węgla lub grupę aminową o wzorze 4, w którym  $R$  i  $R'$  są takie same lub różne i oznaczają albo atom wodoru, albo rodnik alkilowy prosty lub rozgałęziony, o 1–3 atomach węgla.

Wynalazek dotyczy zwłaszcza sposobu wytwarzania związków o wzorze ogólnym 1, w którym  $R_1$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  i  $R_5$  mają wyżej podane znaczenie, a  $R_2'$  oznacza  $R_2$  który oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy o 1–3 atomach węgla. Związki te dokładniej przedstawiono wzorem 1a.

2

Określenie rodnik „alkilowy” użyte powyżej oznacza zwłaszcza rodnik metylowy lub etylowy, zaś określenie „rodnik alkoksylowy” oznacza zwłaszcza rodnik metoksylowy lub etoksylowy.

5 Spośród związków, objętych wzorem ogólnym 1, przede wszystkim należy wymienić związki, opisane w przykładach.

10 Związki o wzorze ogólnym 1 wykazują właściwości szkodnikobójcze, zwłaszcza owadobójcze, nicieniobójcze i roztoczobójcze. Dzięki tym właściwościom związki te nadają się do zwalczania owadów, nicieni i roztoczy.

15 Właściwości owadobójcze produktów o wzorze ogólnym 1 potwierdzają zwłaszcza próby przeprowadzone na *Aphis fabae*, *Prodenia litura*, *Musca domestica*, *Drosophila melanogaster*, *Blabergermanica*, *Sitophilus granarius*, *Tribolium confusum*, *Carpocapsa pomonella*, *Ceratitis capitata*.

20 Właściwości nicieniobójcze potwierdzają próby prowadzone na *Meloidogyne*, a właściwości roztoczobójcze na *Tetranychus urticae*.

25 Sposób według wynalazku wytwarzania związków o wzorze ogólnym 1 polega na tym, że związek o wzorze ogólnym 2, w którym  $R_1$ ,  $R_2'$  i  $R_3$  mają wyżej podane znaczenie poddaje się reakcji z chłorowcofosforanem o wzorze ogólnym 3, w którym  $Hal$  oznacza atom chloru lub bromu, a  $R_4$  i  $R_5$  mają wyżej podane znaczenie, w obecności środka wiążącego kwas beztlenowy.

Szczególnie korzystny jest sposób, w którym jako chlorowcofosforan o wzorze 3 stosuje się chlorofosforan.

Reakcję kondensacji prowadzi się w rozpuszczalniku organicznym, takim, jak aceton, octan etylu, acetonitrylu, w obecności środka wiążącego kwas beztlenny takiego, jak węglan potasu, trójetylamina lub pirydyna.

Związki o wzorze ogólnym 2, stosowane jako substraty w sposobie według wynalazku, można wytwarzać na drodze kondensacji 2-aminopirydyny lub 2-aminopirymidyny, ewentualnie podstawionych z malonianem alkilu lub arylu, ewentualnie podstawionych.

Związki o wzorze 2, w którym  $R_3$  oznacza atom chloru lub bromu, można wytworzyć przez działanie N-chloro- lub N-bromo imidu kwasu bursztynowego na związki o wzorze ogólnym 2, w którym  $R_3$  oznacza atom wodoru.

Związki o wzorze ogólnym 2, w którym  $R_3$  oznacza resztę alkiloksykarbonylową, można wytworzyć przez działanie trójkiloksykarbonylometanu na aminopirydynę lub aminopirymidynę, ewentualnie podstawione.

Związki o wzorze ogólnym 1 można stosować do wytwarzania środków szkodnikobójczych, zwłaszcza owadobójczych, nicieniobójczych i roztoczobójczych, zawierających, jako substancję czynną, co najmniej jeden ze związków o wzorze 1.

Przykład I. Otrzymywanie 2-(dwuetoksytiofosforyloksy)-pirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-onu:

Miesza się 40 g 2-hydroksypirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-onu, 34 g węglanu potasu w 400 cm<sup>3</sup> acetonu i 39 cm<sup>3</sup> chlorotiofosforanu etylu. Otrzymaną zawiesinę miesza się 16 godzin w temperaturze otoczenia, a następnie przenosi na 5 godzin pod chłodnicę zwrotną. Po usunięciu soli mineralnych odparowuje się rozpuszczalnik do suchości. Otrzymany olej chromatografuje się na żelu krzemionkowym, eluując mieszaniną cykloheksanu, acetonu i chloroformu (1-1-1). Po odparowaniu eluenta otrzymuje się 19 g 2-(dwuetoksytiofosforyloksy)-pirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-onu w postaci białych kryształów topiących się w 82°C.

Analiza:  $C_{12}H_{13}N_3O_4PS$

Obliczono: C% 45,86 H% 4,81 N% 8,91 P% 9,85

Znaleziono: 46,0 4,8 8,7 10,1

Przykład II. Otrzymywanie 2-(dwumetoksytiofosforyloksy)-pirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-onu:

Miesza się 60 g 2-hydroksypirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-onu i 52 g węglanu potasu w 1000 cm<sup>3</sup> acetonu i utrzymuje się mieszaninę pod chłodnicą zwrotną w ciągu 30 minut. Następnie się szybko wprowadza 46 cm<sup>3</sup> chlorotiofosforanu 0,0-dwumetylu i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną w ciągu 4 godzin. Po ochłodzeniu usuwa się sole mineralne przez odwirowanie i odparowuje do sucha rozpuszczalnik. Otrzymuje się czerwony olej, który wlewa się do 300 cm<sup>3</sup> wody lodowej. Otrzymany osad odwirowuje się i przemycza metanolem. Osad następnie suszy się i rozpuszcza w chloroformie następnie sący na krzemianie magnezu i odparowuje do sucha. Otrzymuje się w ten sposób 9,5 g 2-(dwumetoksytiofosforyloksy)-pirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-onu w postaci białych kryształów topiących się w 125°C.

Analiza:  $C_{10}H_{11}N_3O_4PS$

Obliczono: C% 41,96 H% 3,88 N% 9,78 P% 10,82

Znaleziono: 41,9 4,1 9,6 11,0

Przykład III. Otrzymywanie 2-(N-metylo-O-etylotiofosforamidoksy)-pirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-onu:

Miesza się 12 g 2-hydroksypirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-onu i 10,3 g węglanu potasu w 500 cm<sup>3</sup> acetonu. Miesza się w temperaturze otoczenia w ciągu 30 minut, dodaje 13 g estru etylowego N-metyloamidu kwasu chlorotiofosforowego i utrzymuje się mieszaninę pod chłodnicą zwrotną w ciągu 24 godzin. Uzyskany osad odwirowuje się i zateża się rozpuszczalnik. Chromatografuje się na żelu krzemionkowym stosując jako eluent mieszaninę chloroformu, acetonu i cykloheksanu (1-1-1). Po odparowaniu eluentu otrzymuje się 1,5 g 2-(N-metylo-O-etylotiofosforamidoksy)-pirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-onu w postaci stałego osadu krystalicznego w kolorze kremowym, topiącego się w 95°C.

Analiza:  $C_{11}H_{13}N_3O_3PS$

Obliczono: C% 44,29 H% 4,39 N% 14,09 P% 10,38

Znaleziono: 44,2 4,8 13,8 10,3

Przykład IV. Otrzymywanie 2-(dwuetoksytiofosforyloksy)-8-metylopirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-onu:

Miesza się 17,6 g 2-hydroksy-8-metylopirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-onu i 13,8 g węglanu potasu w 400 cm<sup>3</sup> acetonu. Miesza się w ciągu 30 minut w temperaturze otoczenia i dodaje 18,8 g chlorotiofosforanu 0,0-dwumetylu. Miesza się 24 godziny w temperaturze otoczenia i następnie usuwa się sole mineralne przez odwirowanie. Zateża się rozpuszczalnik i chromatografuje otrzymany olej na żelu krzemionkowym eluując mieszaniną chloroformu, acetonu i cykloheksanu (1-1-1). Po odparowaniu eluentu otrzymuje się olej, który poddaje się krystalizacji w heksanie. Odwirowuje się i otrzymuje się 11,8 g 2-(dwuetoksytiofosforyloksy)-8-metylopirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-onu w postaci jasno żółtych kryształów, topiących się w 75°C.

Analiza:  $C_{18}H_{17}N_3O_4PS$

Obliczono: C% 47,56 H% 5,22 N% 8,53 P% 9,43

Znaleziono: 47,5 5,1 8,3 9,5

Przykład V. Otrzymywanie 2-(dwumetoksytiofosforyloksy)-8-metylopirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-onu:

Miesza się 17,6 g 2-hydroksy-8-metylopirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-onu i 13,6 g węglanu potasu w 400 cm<sup>3</sup> acetonu. Miesza się w ciągu 30 minut w temperaturze otoczenia i dodaje się 16 g chlorotiofosforanu 0,0-dwumetylu. Miesza się 24 godziny w temperaturze otoczenia i usuwa się sole mineralne przez odwirowanie. Zateża się rozpuszczalnik i chromatografuje pozostałość na żelu krzemionkowym eluując mieszaniną chloroformu, acetonu i cykloheksanu (1-1-1). Po odparowaniu eluenta otrzymuje się 6,2 g 2-(dwumetoksytiofosforyloksy)-8-metylopirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-onu w postaci żółtych kryształów, topiących się w 110°C.

Analiza:  $C_{11}H_{13}N_3O_4PS$

Obliczono: C% 44,00 H% 4,36 N% 9,33 P% 10,31

Znaleziono: 44,0 4,4 9,0 10,3

Przykład VI. Otrzymywanie 2-(dwuetoksytiofosforyloksy)-pirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-onu:

Miesza się 815 mg 2-hydroksypiryrido-(1,2a)-pirymidyno-4-onu i 690 mg węglanu potasu w 8 cm<sup>3</sup> acetonu. Miesza się 5 minut i dodaje 940 mg chlorotiofosforanu dwuetylu. Miesza się przez noc w temperaturze otoczenia i przenosi się na 2 godziny pod chłodnicę zwrotną. Sączy się i odparowuje rozpuszczalnik do sucha. Otrzymuje się 600 mg żółtego oleju, który chromatografuje się na żelu krzemionkowym eluując mieszaniną chloroformu, acetonu i cykloheksanu, (1-1-1). Po odparowaniu eluentu otrzymuje się 58 mg 2-(dwuetoksytiofosforyloksy)-pirymido-(1,2a)-pirymidyno-4-onu, w postaci oleju.

Analiza: C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> PS

Obliczono: C% 41,90 H% 4,48 N% 13,33 P% 9,82

Znaleziono: 42,1 4,7 13,0 9,6

Przykład VII. Otrzymywanie 2-(dwuetoksytiofosforyloksy)-3-metylopirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-onu:

Miesza się 35 g 2-hydroksy-3-metylopirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-onu, 31 cm<sup>3</sup> chlorotiofosforanu dwuetylu i 27 g węglanu potasu w 350 cm<sup>3</sup> acetonu. Miesza się w ciągu 16 godzin w temperaturze otoczenia. Sączy i odparowuje przesącz do suchości. Otrzymuje się czerwony olej, który chromatografuje się na żelu krzemionkowym, eluując mieszaniną cykloheksanu-octanu etylu (3—7). Po odparowaniu eluentu otrzymuje się 5 g 2-(dwuetoksytiofosforyloksy)-3-metylopirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-onu w postaci żółtych kryształów, topiących się w około 78—80°C.

Analiza: C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> PS

Obliczono: C% 47,56 H% 5,22 N% 8,53 P% 9,43

Znaleziono: 47,7 5,4 8,5 9,2

Przykład VIII. Otrzymywanie 2-(dwuetoksytiofosforyloksy)-3-karboetoksypirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-onu:

Etap A. Otrzymywanie 2-hydroksy-3-karboetoksypirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-onu:

Miesza się 9,4 g 2-aminopirydyny i 23,2 g trójkarboetoksymetanu. Ogrzewa się otrzymaną zawiesinę do 200°C do momentu ustania destylacji etanolu. Po ochłodzeniu do pozostałości dodaje się aceton i odwirowuje otrzymane kryształy. Otrzymuje się 15,5 g 2-hydroksy-3-karboetoksypirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-onu, topiącego się w 198°C.

Widmo w podczerwieni:

1712 cm<sup>-1</sup> C = O

1680 cm<sup>-1</sup> C = O ester sprzężony

1636 cm<sup>-1</sup> C = C sprzężone

Etap B. Otrzymywanie 2-(dwuetoksytiofosforyloksy)-3-karboetoksypirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-onu:

Miesza się 11,5 g produktu otrzymanego w etapie A, 9,4 g chlorotiofosforanu etylu i 7 g węglanu potasu w 115 cm<sup>3</sup> acetonu. Miesza się 16 godzin w temperaturze otoczenia i 3 godziny pod chłodnicą zwrotną. Po ochłodzeniu sączy się i odparowuje przesącz do sucha. Otrzymuje się olej, który chromatografuje się na żelu krzemionkowym, eluując mieszaniną cykloheksanu-octanu etylu (2—8). Po odparowaniu eluentu otrzymuje się 5 g 2-(dwuetoksytiofosforyloksy)-3-karboetoksypirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-onu w postaci żółtych kryształów topiących się w 105°C.

Analiza: C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> PS

Obliczono: C% 43,63 H% 4,96 N% 7,25 P% 8,01

Znaleziono: C% 46,7 H% 5,0 N% 7,3 P% 7,9

Przykład IX. Otrzymywanie 2-(dwuetoksytiofosforyloksy)-3-chloropirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-onu:

Etap A. Otrzymywanie 3-chloro-2-hydroksypirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-onu:

Ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 5 godzin zawiesinę 45 g 2-hydroksypirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-onu i 37 g N-chloroimidu kwasu burzynowego w 300 cm<sup>3</sup> kwasu octowego. Odwirowuje się na gorąco otrzymany stały osad, po czym przemywa się go eterem. Otrzymuje się 47 g 3-chloro-2-hydroksypirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-onu w postaci białych kryształów topiących się w 325°C.

Widmo w podczerwieni:

1700 cm<sup>-1</sup> C = O

1658 cm<sup>-1</sup>

1584 cm<sup>-1</sup>

1529 cm<sup>-1</sup>

C = C

Etap B. Otrzymywanie 2-(dwuetoksytiofosforyloksy)-3-chloropirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-onu:

Miesza się 30 g produktu otrzymanego w etapie A, 24 cm<sup>3</sup> chlorotiofosforanu etylu, 21,4 cm<sup>3</sup> trójetyleaminy i 400 cm<sup>3</sup> acetonitrylu. Miesza się 16 godzin w temperaturze otoczenia. Sączy się i odparowuje przesącz do sucha. Do otrzymanych kryształów dodaje się mieszaninę wody i benzenu. Oddziela się fazę organiczną, którą suszy się nad siarczanem sodu. Po odparowaniu benzenu otrzymuje się produkt krystaliczny, który rekrystalizuje się w 300 cm<sup>3</sup> mieszaniny eter izopropylowy-benzen (8—2). Otrzymuje się w ten sposób 19 g 2-(dwuetoksytiofosforyloksy)-3-chloropirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-onu w postaci białych kryształów topiących się w 130°C.

Analiza: C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> PS

Obliczono: C% 41,32 H% 4,05 N% 8,04 Cl% 10,17 P% 8,89

Znaleziono: C% 41,7 H% 4,1 N% 8,0 Cl% 10,3 P% 8,9

Przykład X. Otrzymywanie 2-(dwuetoksytiofosforyloksy)-7-nitropirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-onu:

Etap A. Otrzymywanie 2-hydroksy-7-nitropirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-onu:

Dodaje się, mieszając, 2,8 g 2-amino-5-nitropirydyny i 10 g malonianu trójklorofenylny i ogrzewa w 230°C w ciągu 15 minut. Całość pozostawia się do ochłodzenia i w temperaturze około 50°C dodaje się 40 cm<sup>3</sup> acetonu. Pozostawia się do ochłodzenia do temperatury otoczenia i odwirowuje się otrzymany osad. Otrzymuje się 3,2 g 2-hydroksy-7-nitropirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-onu w postaci brązowych kryształów topiących się w 320°C z rozkładem.

Analiza: C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Obliczono: C% 46,35 H% 2,43 N% 20,28

Znaleziono: 46,4 2,3 19,9

Etap B. Otrzymywanie 2-(dwuetoksytiofosforyloksy)-7-nitropirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-onu:

Miesza się 21 g produktu otrzymanego w etapie A i 12 g trzeciorzędowego butylanu potasu w 150 cm<sup>3</sup> metanolu. Miesza się 2 godziny w temperaturze otoczenia i odparowuje do sucha. Do otrzymanych kryształów dodaje się eter, odwirowuje kryształy, które następnie zawieszają się w 300 cm<sup>3</sup>

acetonitrylu. Do zawiesiny dodaje się 17 cm<sup>3</sup> chlorotiofosforanu 0,0-dwuetylu i ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 20 godzin. Po ochłodzeniu sączy się mieszaninę, przesącz odparowuje się do sucha i do pozostałości dodaje się 150 cm<sup>3</sup> mieszaniny cykloheksanu-octanu etylu 1,1. Osad odwirowuje się i przesącz chromatografuje się na krzemionce eluując mieszaniną cykloheksan-octan etylu (6—4). Otrzymuje się w ten sposób 3,9 g 2-(dwu-  
 5 etoksytiofosforyloksy)-7-nitropirydo-(1,2a)-pirymidyno-4-onu w postaci brązowych kryształów topiących się w 94°C.

Analiza: C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> PS

Obliczono: C% 40,12 H% 3,93 N% 11,69 P% 8,63

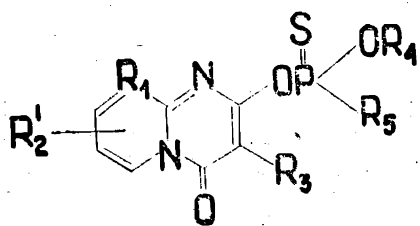
Znaleziono: 40,4 3,9 11,9 8,6

### Zastrzeżenia patentowe

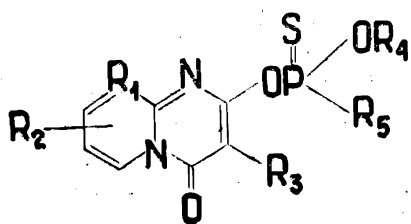
1. Sposób wytwarzania nowych pochodnych fosforoorganicznych o wzorze ogólnym 1, w którym R<sub>1</sub> oznacza grupę metinową (=CH-) lub atom azotu, R'<sub>2</sub> oznacza atom wodoru, rod-  
 20 nik alkilowy o 1—5 atomach węgla, R<sub>3</sub> oznacza atom wodoru, rod-  
 nik alkilowy prosty lub rozgałęziony o 1—3 atomach węgla, atom chloru lub bromu, grupę alkiloksykarbonylową, w której rod-  
 25 nik alkilowy zawiera 1—3 atomów węgla, rod-  
 nik fenyłowy lub grupę tioalkilową, w której rod-  
 nik alkilowy zawiera 1—4 atomów węgla, R<sub>4</sub> oznacza rod-  
 30 nik alkilowy prosty lub rozgałęziony, zawierający 1—3 atomów węgla, R<sub>5</sub> oznacza rod-  
 nik alkilowy, prosty lub rozgałęziony, zawierający 1—3 atomów węgla, rod-  
 nik alkoksylowy o 1—3 atomach węgla lub grupę ami-

nową o wzorze 4, w którym R i R' są takie same lub różne i oznaczają albo atom wodoru albo rod-  
 5 nik alkilowy prosty lub rozgałęziony o 1—3 atomach węgla, **znamienny tym**, że poddaje się reakcji związków o wzorze 2, w którym R<sub>1</sub>, R'<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> mają  
 10 wyżej podane znaczenie, z chlorowcofosforanem o wzorze 3, w którym Hal oznacza atom chloru lub bromu, a R<sub>4</sub> i R<sub>5</sub> mają wyżej podane znaczenie, w obecności środka wiążącego kwas bez-  
 15 tlenowy.

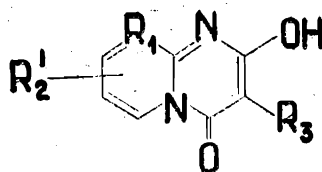
2. Sposób wytwarzania nowych pochodnych fosforoorganicznych o wzorze ogólnym 1, w którym R<sub>1</sub> oznacza grupę metinową (=CH-) lub atom azotu, R'<sub>2</sub> oznacza grupę -NO<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> oznacza atom wodoru, rod-  
 20 nik alkilowy prosty lub rozgałęziony o 1—3 atomach węgla, atom chloru lub bromu, grupę alkiloksykarbonylową, w której rod-  
 nik alkilowy zawiera 1—3 atomów węgla, rod-  
 25 nik fenyłowy lub grupę tioalkilową, w której rod-  
 nik alkilowy zawiera 1—4 atomów węgla, R<sub>4</sub> oznacza rod-  
 30 nik alkilowy prosty lub rozgałęziony, zawierający 1—3 atomów węgla, R<sub>5</sub> oznacza rod-  
 nik alkilowy, prosty lub rozgałęziony, zawierający 1—3 atomów węgla, rod-  
 nik alkoksylowy o 1—3 atomach węgla lub grupę aminową o wzorze 4, w którym R i R'  
 są takie same lub różne i oznaczają albo atom wodoru albo rod-  
 35 nik alkilowy prosty lub rozgałęziony o 1—3 atomach węgla, **znamienny tym**, że poddaje się reakcji związków o wzorze 2, w którym R<sub>1</sub>, R'<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> mają wyżej podane znaczenie, z chlorowcofosforanem o wzorze 3, w którym Hal oznacza atom chloru lub bromu, a R<sub>4</sub> i R<sub>5</sub> mają wyżej podane znaczenie, w obecności środka wiążącego kwas beztlenowy.



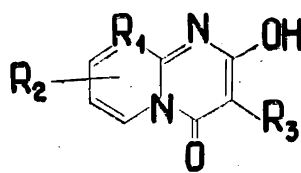
Wzór 1



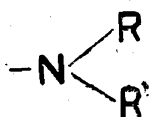
Wzór 1a



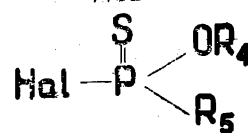
Wzór 2



Wzór 2a



Wzór 4



Wzór 3