

372763

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE <u>C-07</u>	<u>A-01</u>
SUBCLASE <u>F</u>	<u>N</u>

2200



PATENTE DE INVENCIÓN

Le A 11 790-Sp.

Memoria Descriptiva 372763

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES DE ACIDOS
(TIONO-)FOSFORICOS(-FOSFONICOS).

Solicitante:

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad
alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

372763

22

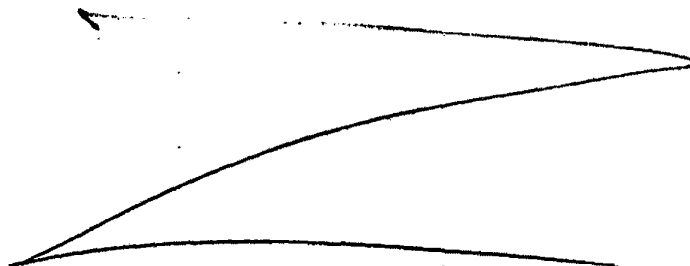


La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos ésteres de ácidos (tiono-)fosfóricos(-fosfónicos) de 3-oxibenzotriacinas sustituidas en el núcleo, con propiedades insecticidas y acaricidas.

En la Patente alemana No. 1.115.738, ya se describieron ésteres de ácidos quinoxalino-2,3-tiofosfóricos de cadena abierta y cíclicos, en la Patente belga No. 707.672, se describieron ésteres de ácidos fosfóricos y tionofosfóricos de 2-hidroxi-
10 quinoxalinas sustituidas en el núcleo, cuyos compuestos se distinguen de aquéllos según la invención, por el hecho de que tienen tan solo dos átomos de nitrógeno en el anillo heterocíclico. Esos compuestos conocidos de constitución análoga, sin embargo, en comparación con los productos según la invención, presentan la desventaja de que son me-
15 nos eficaces con ácaros hiladores resistentes o de que su producción técnica causa dificultades. -

Ahora se ha encontrado que, en una reacción que se desarrolla lisa y llanamente y con buenos rendimientos, se obtienen ésteres de ácidos fosfóricos, fosfónicos, respectivamente tiono-
20 fosfóricos y tionofosfónicos de 3-oxi-benzo-1,2,4-triacinas sustituidas en el núcleo de la constitución general (I)

25



372763

22

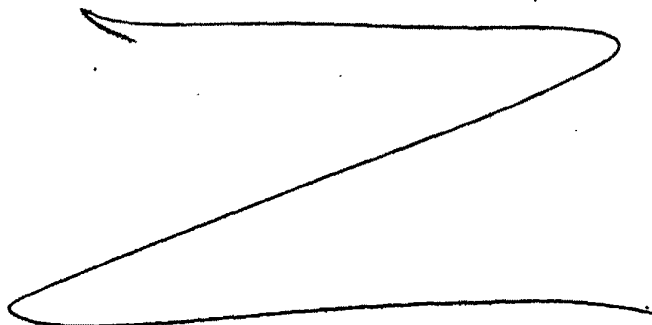


- 1 R un radical alquilo de bajo peso molecular con 1 a 4 átomos de carbono,
bono,
R¹ un radical alquilo de bajo peso molecular con 1 a 4 átomos de carbono, un radical alcoxi de bajo peso molecular o un radical arilo,
5 X un átomo de oxígeno o de azufre,
Hal un átomo de halógeno,
R² átomos de halógeno, grupos alquilo o alcoxi de bajo peso molecular y
n uno de los valores 1 y 2. -

10 Como, además, se ha encontrado, los productos de la fórmula (I) tienen fuertes propiedades insecticidas y acaricidas. Tienen un efecto excelente contra insectos mordedores y chupadores, aradores y ácaros hiladores resistentes. A ese respecto, los compuestos según la invención son superiores a los productos conocidos de una constitución y de un campo de acción comparable y,
15 por consiguiente, representan un verdadero enriquecimiento de la técnica. -

El procedimiento de preparación puede ser ilustrado por el siguiente esquema de reacción:

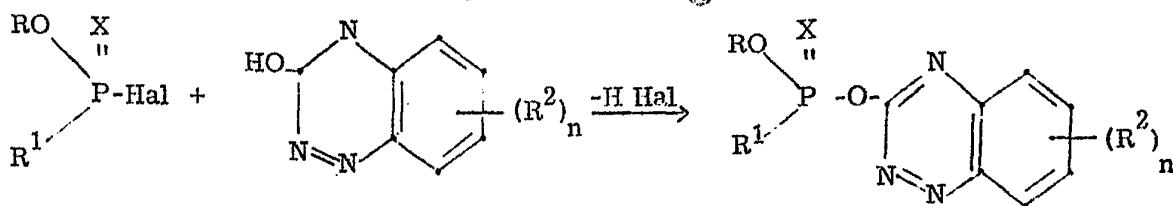
20



25

372763

22



en el cual los símbolos R, R¹, R², Hal y n tienen los significados arriba definidos. -

10

Sin embargo, R representa preferiblemente grupos alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, tales como los radicales metilo, etilo, n-propilo e isopropilo; R¹ es preferiblemente igual a RO o significa metilo, etilo o fenilo. Hal representa preferiblemente un átomo de cloro o bromo. R² representa preferiblemente metilo o metoxi, respectivamente un átomo de cloro. -

15

El procedimiento de acuerdo con la invención es realizado preferiblemente con el empleo concomitante de disolventes o diluyentes apropiados. Como tales entran en consideración prácticamente todos los disolventes orgánicos inertes o mezclas de los mismos, tales como hidrocarburos, por ejemplo nafta, benceno, tolueno, clorobenceno, xileno; éteres, por ejemplo éter dietílico o dibutílico, dioxano; además, cetonas, por ejemplo acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona y metilisobutilcetona. Sin embargo, comprobaron ser particularmente apropiados para el fin indicado los alcoholes alifáticos de bajo punto de ebullición, por ejemplo metanol, etanol, así

25

372763



22 OCT. 1969

1 como principalmente todos los nitrilos, por ejemplo acetonitrilo y propionitrilo; además, dimetilformamida, -

5 Además, se lleva a cabo la reacción según el procedimiento preferiblemente en presencia de agentes aceptores de ácidos. Para ello pueden encontrar aplicación prácticamente todos los agentes ligadores de ácidos usuales. Comprobaron ser particularmente apropiados los alcoholatos y carbonatos de álcalis, tales como metilato de potasio y de sodio, etilato de potasio y de sodio, carbonato de sodio y de potasio; además, aminas terciarias alifáticas aromáticas o heterocíclicas, por ejemplo trietilamina, dimetilanilina o piridina. -

10 La temperatura de reaccionar puede variar dentro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja entre 20° y 120°C (respectivamente el punto de ebullición de la mezcla), preferiblemente entre 40° y 80°C. Los materiales de partida a reaccionar según el invento, así como las sustancias auxiliares (agentes ligadores de ácidos), por lo general, son aplicadas en cantidades estequiométricas. Una vez reunidos los componentes de partida, es ventajoso calentar la mezcla, al objeto de completar la reacción, todavía durante un tiempo prolongado (aproximadamente 30 minutos hasta 4 horas) eventualmente bajo agitación. Con este modo operativo, se obtienen los productos del procedimiento con rendimientos sobresalientes, así como de una pureza excelente. -

20 Los compuestos preparables del esquema de reacción arriba indicado, se presentan como aceites cristalizables que pueden ser obtenidos en forma pura por recristalización en etanol.

25

372763



22 OCT 1969

1 Sin embargo, para la aplicación práctica, la pureza de los productos en bruto es suficiente para la mayoría de los casos. -

5 Las 3-hidroxi-benzo-1,2,4-triacinas sustituidas, requeridas como materiales de partida para la realización del procedimiento, son en parte conocidas de la literatura. Comprobaron ser apropiados, por ejemplo los siguientes compuestos:

	P. f. °C
3-hidroxi-5-metil-benzo-1,2,4-triacina	186
3-hidroxi-7-metil-benzo-1,2,4-triacina	187
10 3-hidroxi-5,7-dimetil-benzo-1,2,4-triacina	219
3-hidroxi-6-metoxi-benzo-1,2,4-triacina	
3-hidroxi-7-metoxi-benzo-1,2,4-triacina	184
3-hidroxi-7-cloro-benzo-1,2,4-triacina	210

15 Como ya se ha mencionado, a una baja fitotoxicidad, los nuevos productos se distinguen por una eficacia insecticida y acaricida sobresaliente. El efecto comienza rápidamente y es de larga duración. Por esta razón, los compuestos según la invención pueden ser aplicados con éxito para combatir insectos nocivos chupadores y mordedores y dípteros, así como ácaros (Acarina), particularmente en la protección de plantas.

20 En cuanto a los ácaros, son particularmente importantes los ácaros hiladores (Tetranychidae), tales como el ácaro hilador común (Tetranychus urticae), el ácaro hilador de frutales (Paratetranychus pilosus); ácaros de agallas, tales como el ácaro de agalla de groselleros (Eriophyes ribis) y tarsonemidos, tales como

25

372763

22 OCT 1964



1 Tarsonemus pallidus, así como aradores, tales como el arador de
cueros (*Ornithodoros moubata*) y *Boophilus microplus*. -

Además, a los insectos mordedores pertenecen
los coleópteros (Coleoptera), por ejemplo el gorgojo (*Sitophilus gra-*
5 *narius* = *Calandra granaria*), la dorifora (*Leptinotarsa decemlineata*),
el coleóptero de romaza (*Gastrophysa viridula*), la crisomela de hojas
de rábanos picantes (*Phaedon cochleariae*), el coleóptero brillante de
colza (*Meligethes aeneus*), el coleóptero de frambuesos (*Byturus to-*
mentosus), el coleóptero de porotos (*Bruchidius* = *Acanthoscelides ob-*
10 *tectus*), el dermesto (*Dermestes frischi*), el coleóptero de Khapra
(*Trogoderma granarium*), el coleóptero pardo rojizo de harina de arroz
(*Tribelium castaneum*), el gorgojo de maíz (*Calandra* o *Sitophilus zea-*
mais), el anobio de pan (*Stegobium paniceum*), el tenebrión común
(*Tenebrio molitor*) y la crisomela de cereales (*Oxyzaepphilus surina-*
15 *mensis*), pero también especies que habitan en la tierra, por ejemplo
larvas de eláteros (*Agriotes spec.*) y larvas de abejorros (*Melolontha*
melolontha); cucarachas, tales como la cucaracha alemana (*Blatella*
germanica), la cucaracha americana (*Periplaneta americana*), la cu-
caracha de Madeira (*Laucophaea* o *Rhyparobia madeirae*), la cucara-
20 *cha* oriental (*Blatta orientalis*) la cucaracha gigante (*Blaberus gigan-*
teus) y la cucaracha gigante negra (*Blaberus fuscus*), así como *Henschou-*
tedenia flexivitta; además, ortópteros por ejemplo el grillo (*Acheta do-*
mesticus); comejenes, tales como los comejenes de tierra (*Reticuli-*
termes flavipes) e himenópteros, tales como las hormigas, por ejem-
25 plo la hormiga de pradera (*Lasius niger*). -



1 Los dípteros comprenden esencialmente las
moscas, tales como la mosca de bagazo de manzanas (*Drosophila mela-*
nogaster), la mosca de frutas del Mediterráneo (*Ceratitis capitata*), la
mosca doméstica (*Musca domestica*), la pequeña mosca doméstica
5 (*Fannia canicularis*), la mosca brillante (*Phormia aegina*), la moscar-
da (*Calliphora erythrocephala*), así como el tábano (*Stomoxys calci-*
trans); además, mosquitos, por ejemplo cénzalos, tales como el mos-
quito de la fiebre amarilla (*Aedes aegypti*), el mosquito doméstico
(*Culex pipiens*) y el mosquito de la malaria (*Anopheles stephensi*). -

10 A los ácaros (*Acari*) pertenecen particularmente
los ácaros hiladores (*Tetranychidae*), tales como los ácaros hiladores
de habas (*Tetranychus telarius* = *Tetranychus altaeae* o *Tetranychus*
urticae) y los ácaros hiladores de frutales (*Paratetranychus pilosus*
= *Panonychus ulmi*), ácaros de agallas por ejemplo el ácaro de agalla
15 de groselleros (*Eriophyes ribis*) y tarsonemidos, por ejemplo el áca-
ro de las puntas de brotes (*Hemitarsonemus latus*) y el ácaro de cicla-
menes (*Tarsonemus pallidus*); finalmente, aradores, tales como el
arador de cueros (*Ornithodoros moubata*). -

20 - En la aplicación contra insectos nocivos para
la higiene y provisiones, particularmente moscas y mosquitos, los pro-
ductos del procedimiento se distinguen, además, por un excelente efec-
to residual sobre madera y arcilla, así como por una buena resisten-
cia a álcalis sobre bases encaladas. -

25 Según la finalidad de su aplicación, las substan-
cias activas pueden ser elaboradas en las formulaciones usuales, ta-

372763



1 les como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y gra-
nulos. Estas formulaciones son preparadas en forma conocida, por
ejemplo mezclándose las sustancias activas con diluyentes, vale de-
cir, disolventes líquidos y/o sustancias de vehículo, eventualmente
5 con el empleo de agentes superficialmente activos, vale decir, emul-
sivos y/o agentes dispersantes, pudiéndose, por ejemplo en el caso
de la utilización del agua como diluyente, emplear eventualmente disol-
ventes orgánicos como disolventes auxiliares. Entran en consideración
esencialmente, como disolventes líquidos: hidrocarburos aromáticos
10 (por ejemplo xileno, benceno), hidrocarburos aromáticos clorados
(por ejemplo clorobencenos), parafinas (por ejemplo fracciones de pe-
tróleo), alcoholes (por ejemplo metanol, butanol), disolventes fuerte-
mente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo,
así como agua; como sustancias sólidas de vehículo: polvos minera-
15 les naturales (por ejemplo caolines, arcillas, talco, creta) y polvos
minerales sintéticos (por ejemplo ácido silícico altamente disperso,
silicatos); como emulsivos: emulsivos no ionógenos y aniónicos, tales
como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno
y alcoholes grasos, por ejemplo éteres alquilarilpoliglicólicos, sulfo-
20 natos alquílicos y arílicos; como agentes dispersantes: por ejemplo
lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa. -

Las sustancias activas según el invento pueden
estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias
activas conocidas. -

25

Por lo general, las formulaciones contienen en-

372763

2209



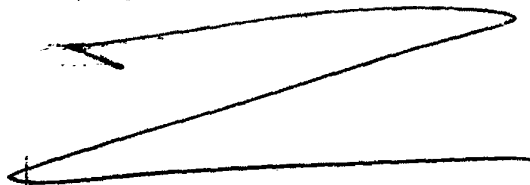
1 tre 0,1 % y 95 % en peso de substancia activa, preferiblemente entre
0,5 % y 90 % en peso. -

5 Las concentraciones de las substancias activas
pueden variar dentro de límites amplios. Por lo general, se emplean
concentraciones de 0,00001 % hasta 20 %, preferiblemente de 0,01 %
hasta 5 %. -

10 Las substancias activas pueden ser aplicadas
como tales, como formulaciones o como formas de aplicación prepa-
radas de las mismas, tales como soluciones listas para el uso, con-
centrados emulsionables, emulsiones, suspensiones, preparados ro-
ciables, pastas, polvos solubles, preparados para empolverar y gra-
nulos. La aplicación es efectuada en forma usual, por ejemplo por
riego, rociada o pulverización, vaporización, gasificación, fumigación,
distribución, espolvoreo, etc. -

15 En comparación con substancias activas de una
constitución análoga y de igual campo de acción hasta ahora conocidas
de la literatura, los productos del presente procedimiento se distin-
guen sorprendentemente por una eficacia substancialmente mayor y
una toxicidad considerablemente más baja para animales de sangre
20 caliente. Por consiguiente, constituyen un verdadero enriquecimiento
de la técnica. Esta inesperada superioridad, así como el efecto sobre-
saliente de los compuestos preparables según el procedimiento, surgen
de los siguientes ejemplos:

25



372763

Ejemplo A.



22 OCT. 1968

1

Ensayo con *Plutella*.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico

5

Para la obtención de una preparación apropiada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad indicada de emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada. -

10

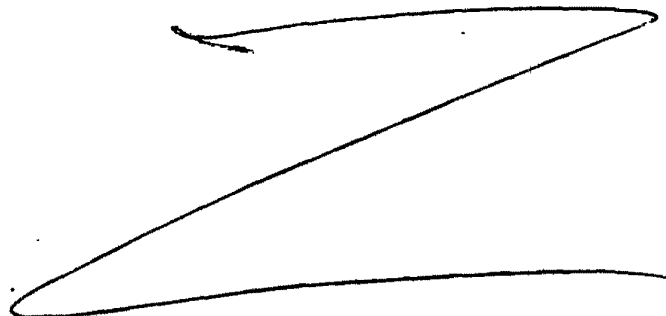
La preparación de sustancia activa es pulverizada sobre hojas de repollo (*Brassica oleracea*) hasta su mojadura al grado de rocío y sobre las hojas se colocan orugas del arañuelo de las coles (*Plutella maculipennis*). -

15

Al cabo del tiempo indicado se determina el grado de destrucción en %, significando 100 % que fueron matadas todas las orugas, mientras que 0 % significa que no fue matada ninguna oruga. -

Las sustancias activas, las concentraciones de las sustancias activas, el tiempo de evaluación y los resultados surgen de la siguiente tabla 1:

20

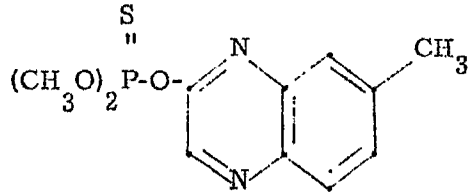


25

(Ensayo con Plutella)

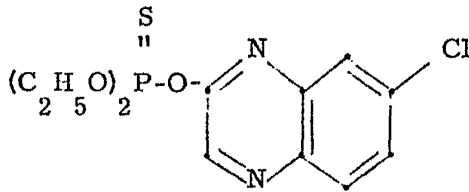
372763

Substancia activa (constitución)	concentración de la sust. act. en %	grado de destruc- ción en % al cabo de 3 días
-------------------------------------	--	---



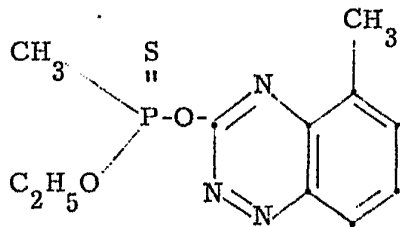
0,01  30

(preparado de comparación conocida de la Patente belga No. 702.672)

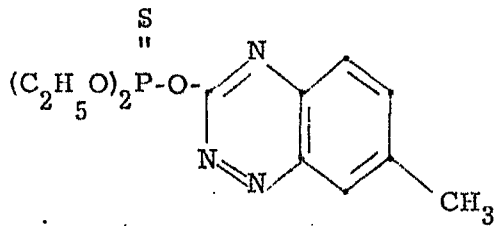


0,01 100
0,001 0

(preparado de comparación conocida de la Patente belga No. 702.672)



0,01 100
0,001 100



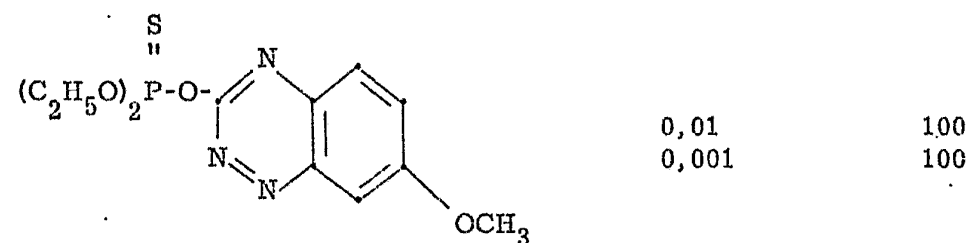
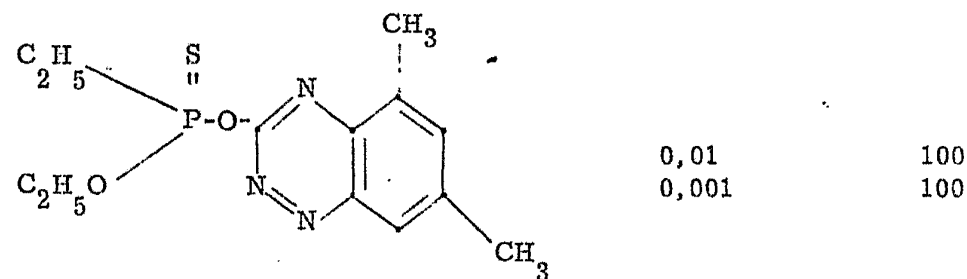
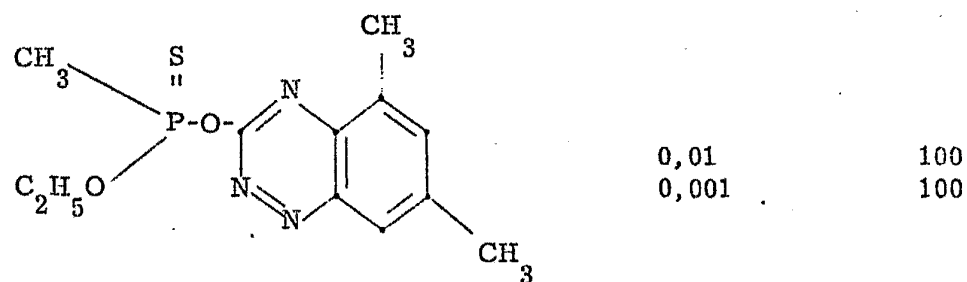
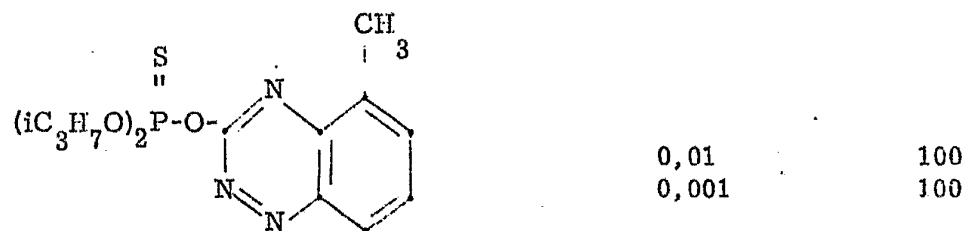
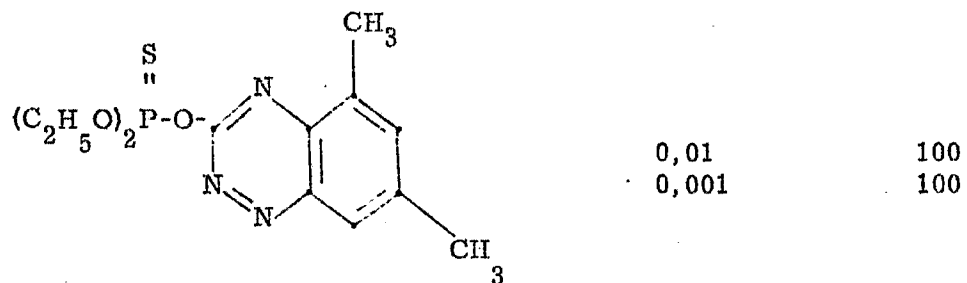
0,01 100
0,001 100

Substancia activa
(constitución)

372763

concentración de
la sust. act. en %

grado de destruc-
ción en % al cabo
de 3 días

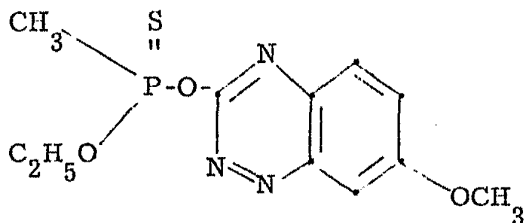


Substancia activa
(constitución)

372763

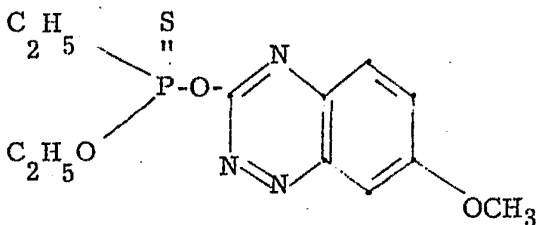
concentración de
la subst. act. en %

grado de destruc-
ción en % al cabo
de 3 días



2200 

0,01	100
0,001	100
0,0001	100



0,01	100
0,001	100
0,0001	85

372763



22 OCT. 1969

1

Ejemplo B.

Ensayo con Myzus (efecto por contacto)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona,

emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico

5

Para la obtención de una preparación apropiada de substancia activa, se mezcla 1 parte en peso de substancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad indicada de emulsivo y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada. -

10

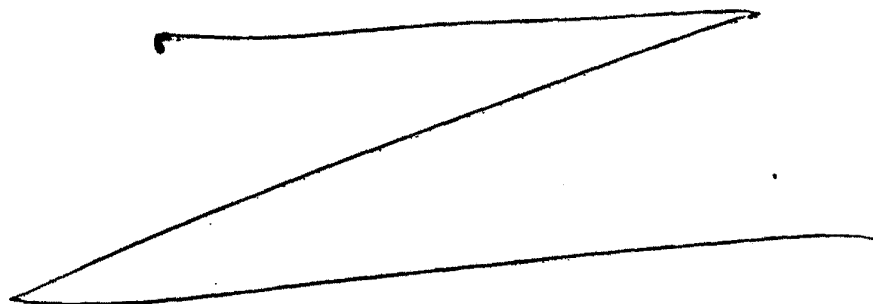
La preparación de substancia activa es rociada sobre plantas de repollo (*Brassica oleracea*) fuertemente atacadas por pulgones de durazneros (*Myzus persicae*), hasta su mojadura a un grado tal que el líquido gotea de las mismas. -

15

Al cabo del tiempo indicado se determina el grado de destrucción en %, significando 100 % que fueron matados todos los pulgones; 0 % significa que no fue matado ningún pulgón. -

Las substancias activas, las concentraciones de las substancias activas, el tiempo de evaluación y los resultados surgen de la siguiente tabla 2:

20



25

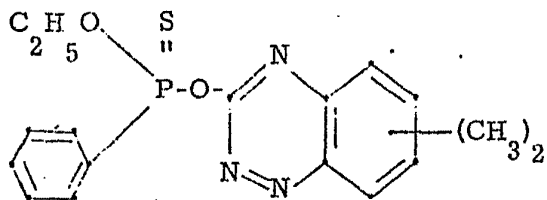
Tabla 2.
(Ensayo con Myzus)

372763

Substancia activa
(constitución)

concentración de
la subst. act. en %

grado de destrucción
en % al cabo de
24 horas

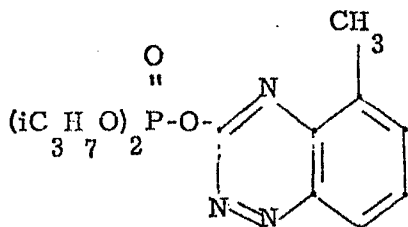


0,1



40

preparado de comparación
conocida de la Patente belga
No. 702.672



0,1

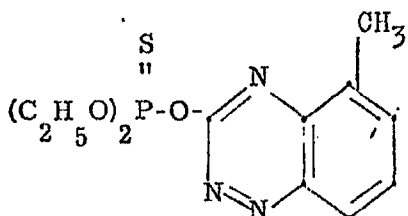
100

0,01

100

0,001

99



0,1

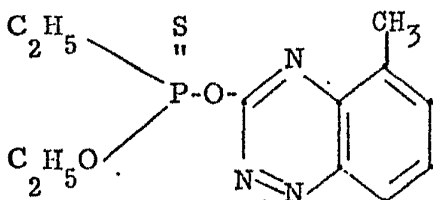
100

0,01

100

0,001

80



0,1

100

0,01

100

0,001

100

0,0001

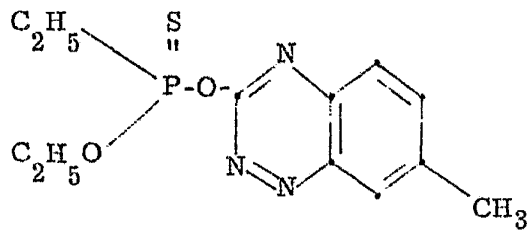
75

Substancia activa
(constitución)

372763

concentración de
la subst. act. en %

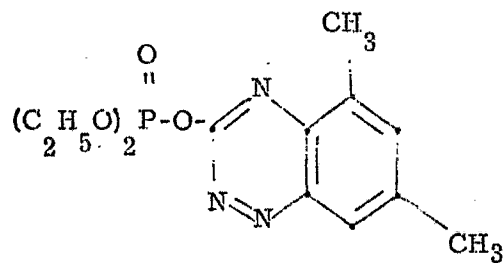
grado de destruc-
ción en % al cabo
de 24 horas



0,1
0,01

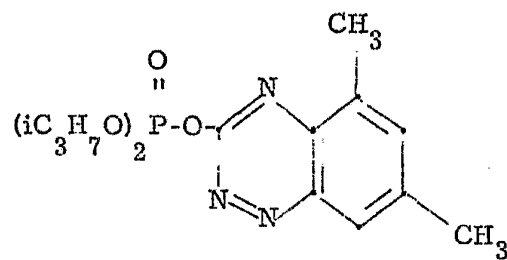


100
100



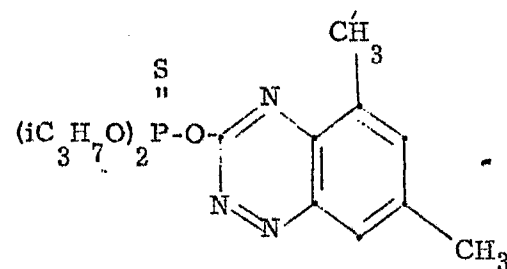
0,1
0,01
0,001

100
100
90



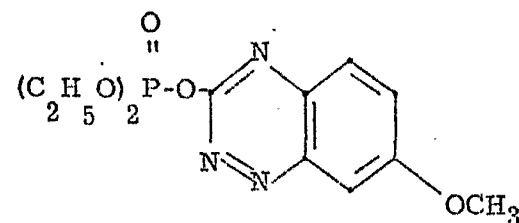
0,1
0,01
0,001

100
100
98



0,1
0,01

99
55



0,1
0,01

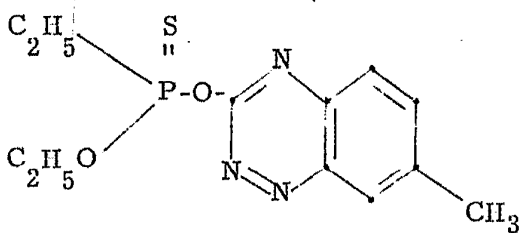
100
99

Substancia activa
(constitución)

372763

concentración de
la subst. act. en %

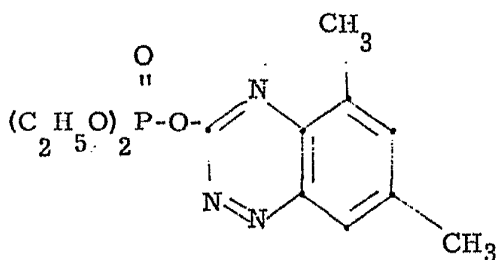
grado de destruc-
ción en % al cabo
de 24 horas



0,1
0,01

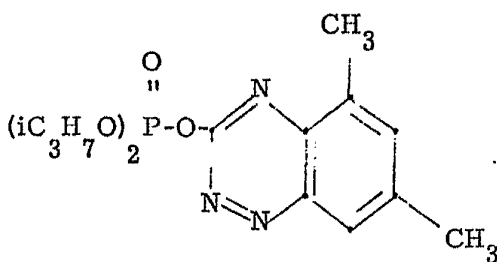


100
100



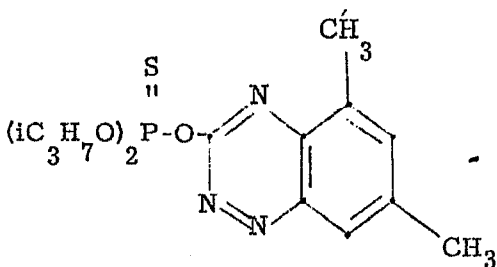
0,1
0,01
0,001

100
100
90



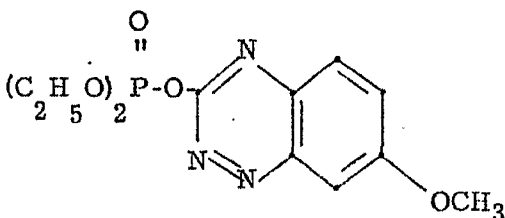
0,1
0,01
0,001

100
100
98



0,1
0,01

99
55



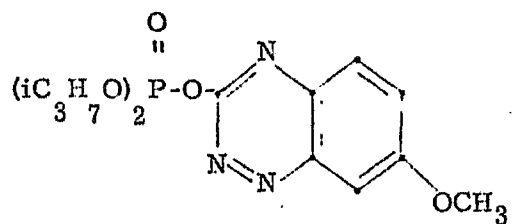
0,1
0,01

100
99

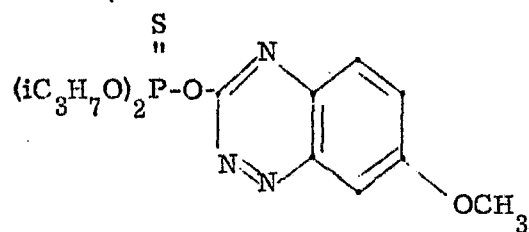
22



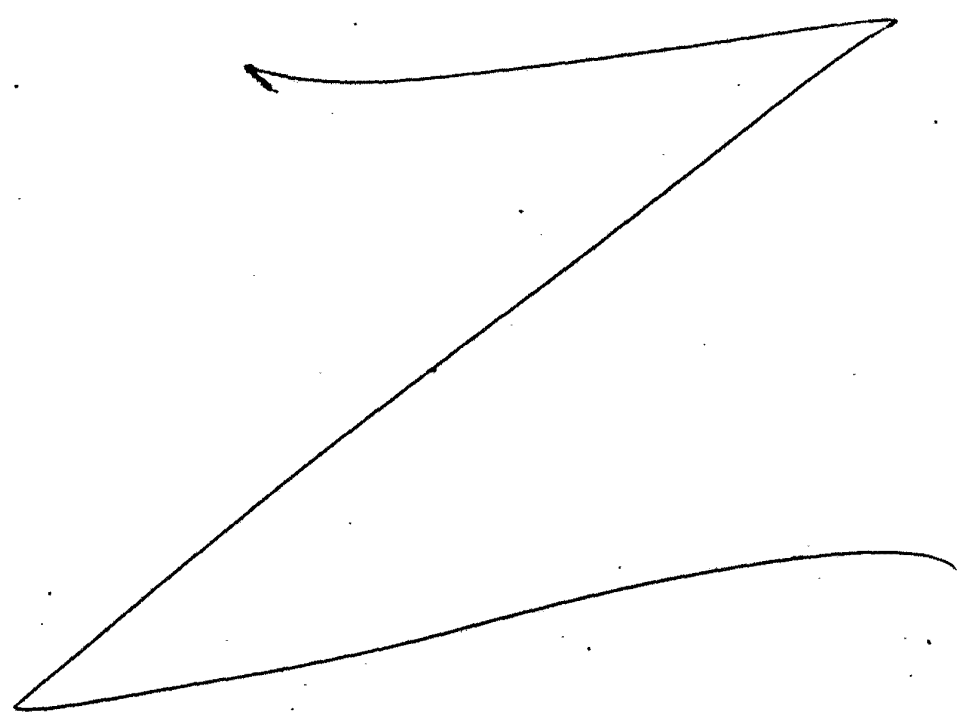
Substancia activa (constitución)	372763	concentración de la subst. act. en %	grado de destruc- ción en % al cabo de 24 horas
-------------------------------------	--------	---	---



0,1	100
0,01	100



0,1	99
0,01	75



1

Ejemplo C.

Ensayo con Tetranychus.

372763



Disolvente: 3 partes en peso de acetona,

emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico

5

Para la obtención de una preparación apropiada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad indicada de emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada. -

10

La preparación de sustancia activa es rociada sobre plantas de habas (chauchas) (*Phaseolus vulgaris*) de una altura de aproximadamente 10 a 30 cm, hasta su mojadura a un grado que el líquido gotea de las mismas. Estas plantas de habas están fuertemente atacadas por ácaros hiladores de habas (*Tetranychus telarius*) en todos sus estados de desarrollo. -

15.

Al cabo del tiempo indicado se determina la eficacia de la preparación de sustancia activa, contándose los ácaros muertos. El grado de destrucción así obtenido es expresado en %. 100 % significa que fueron matados todos los ácaros hiladores, 0 % significa que no fue matado ningún ácaro hilador. -

20

Las sustancias activas, las concentraciones de las sustancias activas, el tiempo de evaluación y los resultados surgen de la siguiente tabla 3:

25

Tabla 3.

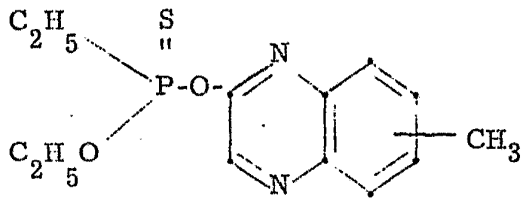
372763



(Ensayo con Tetraenosis)

22 Oct. 1958

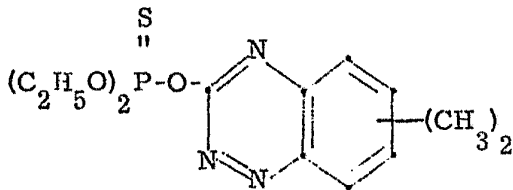
Substancia activa (constitución)	concentración de la subst. act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 24 días
-------------------------------------	---	--



0,1

20

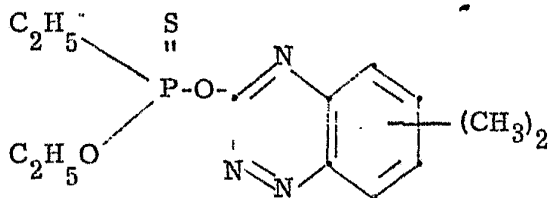
preparado de comparación conocida de la Patente belga
No. 702.672



0,1

0

preparado de comparación conocida de la Patente belga
No. 702.672



0,1

20

preparado de comparación conocida de la Patente belga
No. 702.672

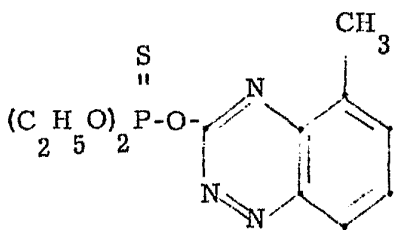
372763



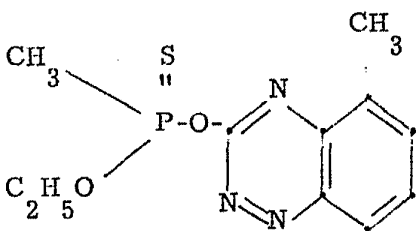
22 Oct. 1960

Substancia activa
(constitución)

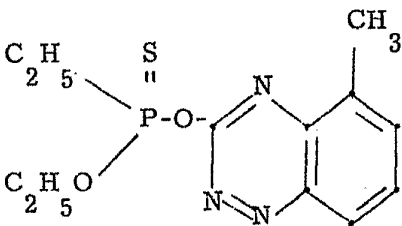
concentración de la subst. act. en % grado de destrucción en % al cabo de 24 días



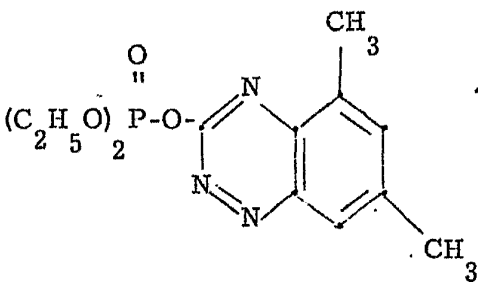
0,1 100
0,01 99



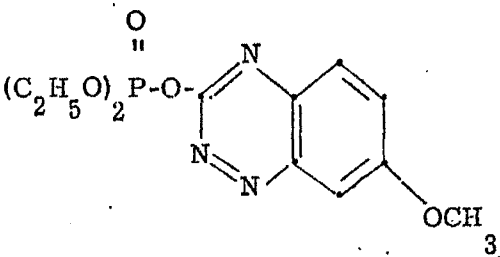
0,1 100
0,01 99



0,1 100
0,01 95



0,1 100



0,1 100

372763

22 OCT. 1969



1

Ejemplo D.

Ensayo con larvas de mosquitos

Insectos de ensayo: *Aedes aegypti* (quinto estado de larva)

Disolvente: 99 partes en peso de acetona,

5

emulsivo: 1 parte en peso de éter bencilhidroxidifenil-poliglicólico

Para la obtención de una preparación apropiada de sustancia activa, se disuelven 2 partes en peso de sustancia activa en 1000 partes en volumen de disolvente que contiene el emulsivo en la cantidad arriba indicada. La solución así obtenida es diluída con agua hasta las concentraciones más bajas deseadas. -

10

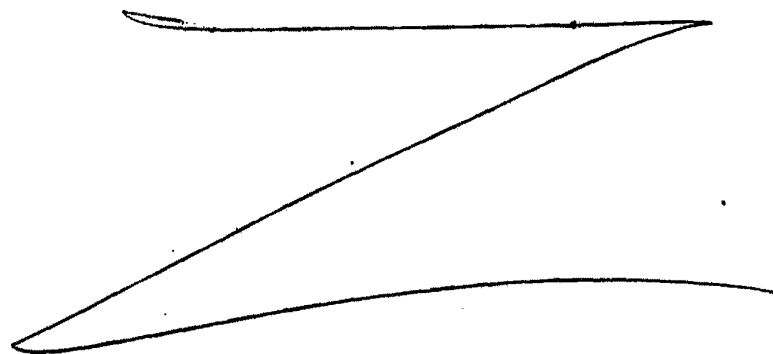
Se introducen las preparaciones acuosas de sustancias activas en vasos y subsiguientemente se colocan aproximadamente 25 larvas de mosquitos en cada vaso. -

Al cabo de 24 horas se determina el grado de destrucción en %, significando 100 % que fueron matadas todas las larvas. 0 % significa que no fue matada ninguna larva. -

15

Las sustancias activas, las concentraciones de las sustancias activas, los insectos de ensayo y los resultados surgen de la siguiente tabla 4:

20



25

Tabla 4. **372763**



(Ensayo con larvas de mosquitos)

2205

Substancia activa
(constitución)

concentración de
la subst. act. en
la solución en ppm

grado de destruc-
ción en %

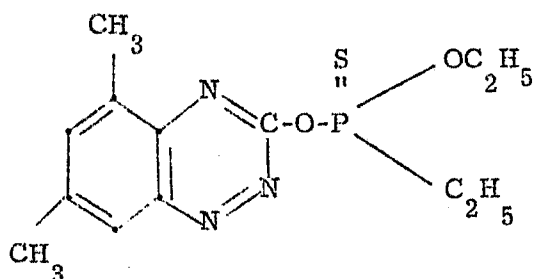
	1	100
	10 1	100 90
	1	100
	10 1	100 80

Substancia activa
(constitución)

372763

concentración de
la subst. act. en
la solución en ppm

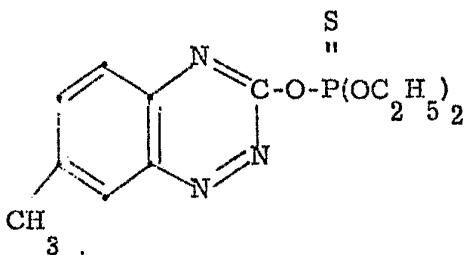
grado de destruc-
ción en %



0,1
0,01

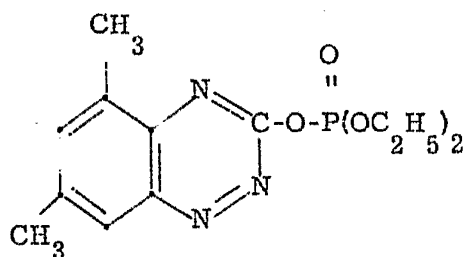


100
70



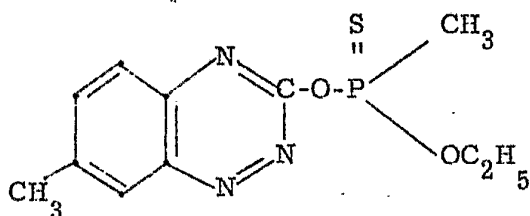
1
0,1

100
60



1

100



0,1

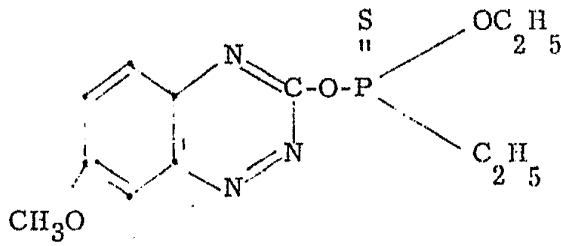
100

Substancia activa
(constitución)

372763

concentración de
la subst. act. en
la solución en ppm

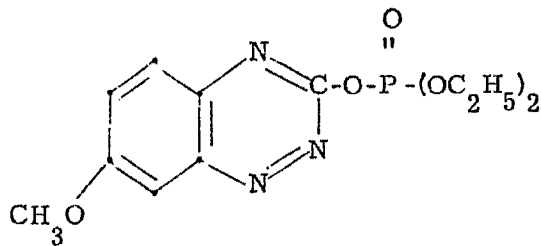
grado de destruc-
ción en %



1

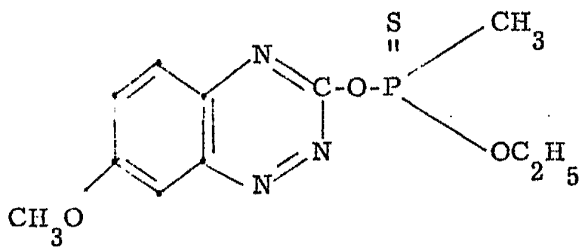


100



1

100

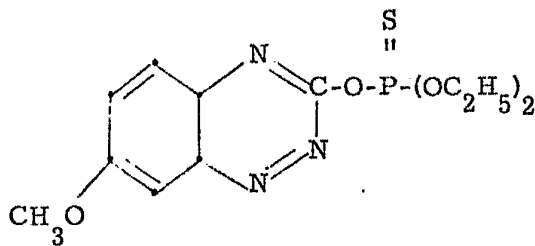


1

0,1

100

40



1

100

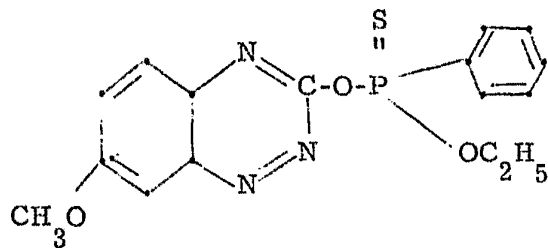


372763

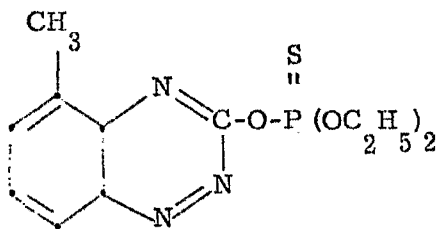
Substancia activa
(constitución)

concentración de
la subst. act. en
la solución en ppm

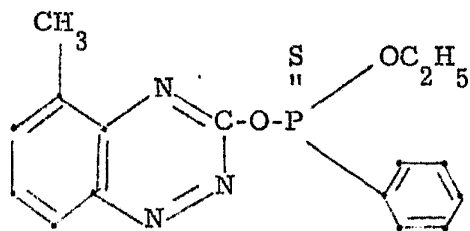
grado de destruc-
ción en %



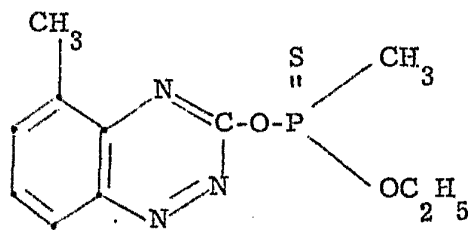
1
0,1 100
 30



0,1 100



1 100



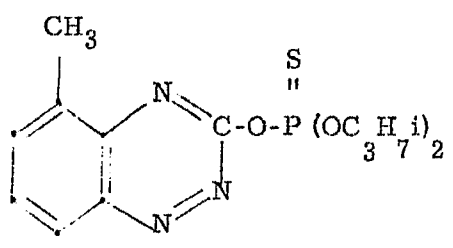
1
0,1 100
 90



Substancia activa
(constitución)

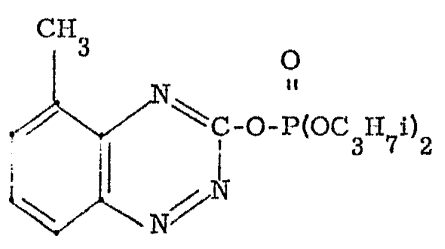
372763

concentración de la subst. act. en la solución en ppm
OCT. 1969
grado de destrucción en %



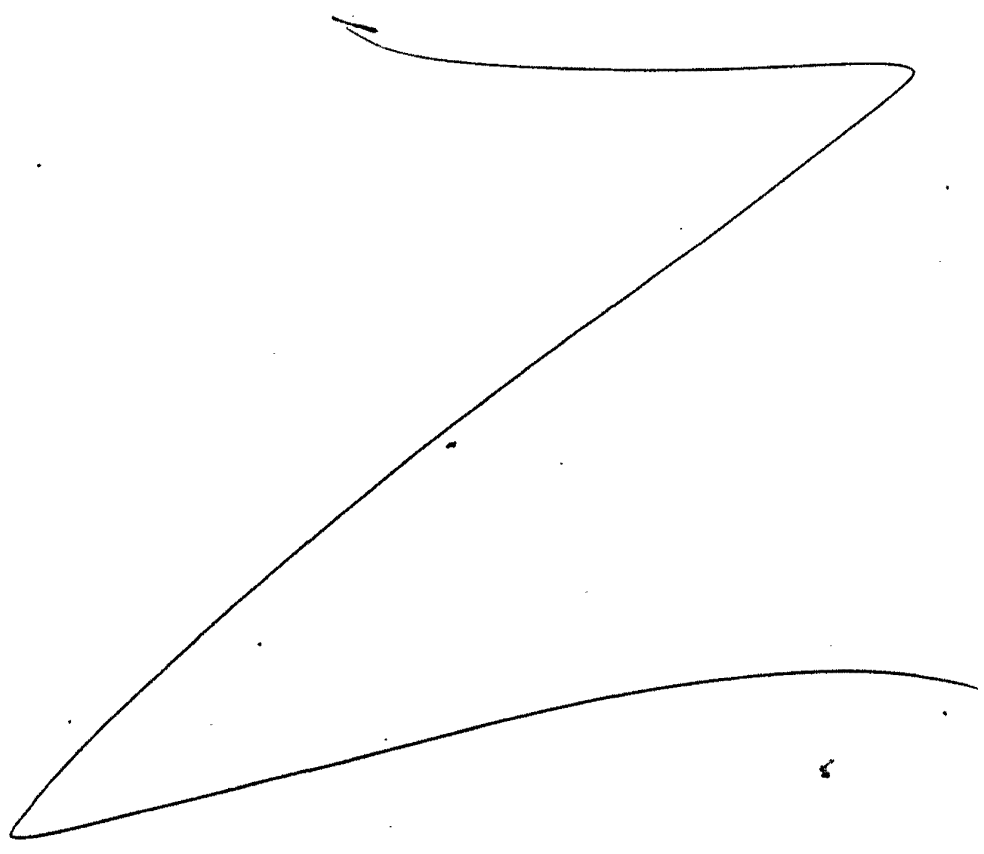
0,1

100

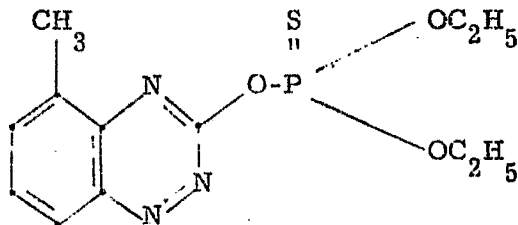


1

100



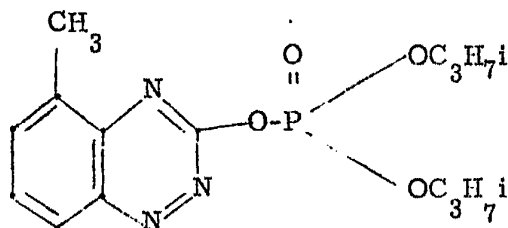
Ejemplo 1. 372763



Se agitan 48 g (0,3 moles) de 3-hidroxi-5-metil-benzo-1,2,4-triacina y 45 g de carbonato de potasio seco reducido a un polvo fino durante 30 minutos en 400 ml de acetonitrilo a 80°C. Subsiguientemente, a la mezcla se agregan gota a gota a 70°C 57 g de cloruro de éster de ácido O,O-dietil-tionofosfórico, se sigue agitando la mezcla durante otras 3 a 4 horas a 80°C, se la enfría y se la mezcla con 500 ml de benceno. Se lava la solución bencénica con agua, luego con lejía de potasa 1-normal y finalmente otra vez con agua, entonces se la seca sobre sulfato de sodio y se la concentra por evaporación bajo presión reducida y finalmente a 60-70°C y a 0,01 mm Hg. Se obtienen 78 g (83 % de la teoría) de cristales amarillos de éster de ácido O,O-dietil-O-[5-metil-benzo-1,2,4-triacinil-(3)]-tionofosfórico, que son recristalizables en etanol y funden a 45°C. -

Análisis:

	P	S
calculado para C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O ₃ PS (peso molecular 313,3):	9,89 %;	10,23 %;
encontrado:	9,89 %;	10,19 %.



10 48 g (0,3 moles) de 3-hidroxi-5-metil-benzo-
 1,2,4-triacina son agitados en 250 ml de dimetilformamida y subsi-
 guientemente mezclados con una solución metanólica de 0,3 moles
 de metilato de sodio. Se elimina el disolvente por destilación prime-
 ramente a 10 mm Hg y entonces a 0,1 - 0,01 mm Hg, se suspende
 la sal sódica seca de la hidroxitriacina en 300 ml de metiletilcetona
 15 y a esta suspensión a 70-80°C se agregan gota a gota 61 g de cloruro
 de éster de ácido O,O-diisopropil-fosfórico. Después de una agita-
 ción ulterior durante 2 horas a 70-80°C, se elimina el disolvente
 por destilación bajo presión reducida, se recoge el residuo en ben-
 ceno y se sigue operando según el Ejemplo 1. Después de la recrís-
 20 talización, se obtienen 40 g de éster de ácido O,O-diisopropil-O-
 [5-metil-benzo-1,2,4-triacinil-(3)]-fosfórico del P. f. = 55°C. -

Análisis:

	N	P
Calculado para C ₁₄ H ₂₀ N ₃ O ₄ P (peso molecular 325,3):	12,92 %;	9,52 %;
25 encontrado:	12,75 %;	9,49 %.

372763

22 OCT 1963



1

Según lo descrito en los Ejemplos 1 y 2,

pueden prepararse también los compuestos de la fórmula general

(I) especificados en la siguiente tabla:

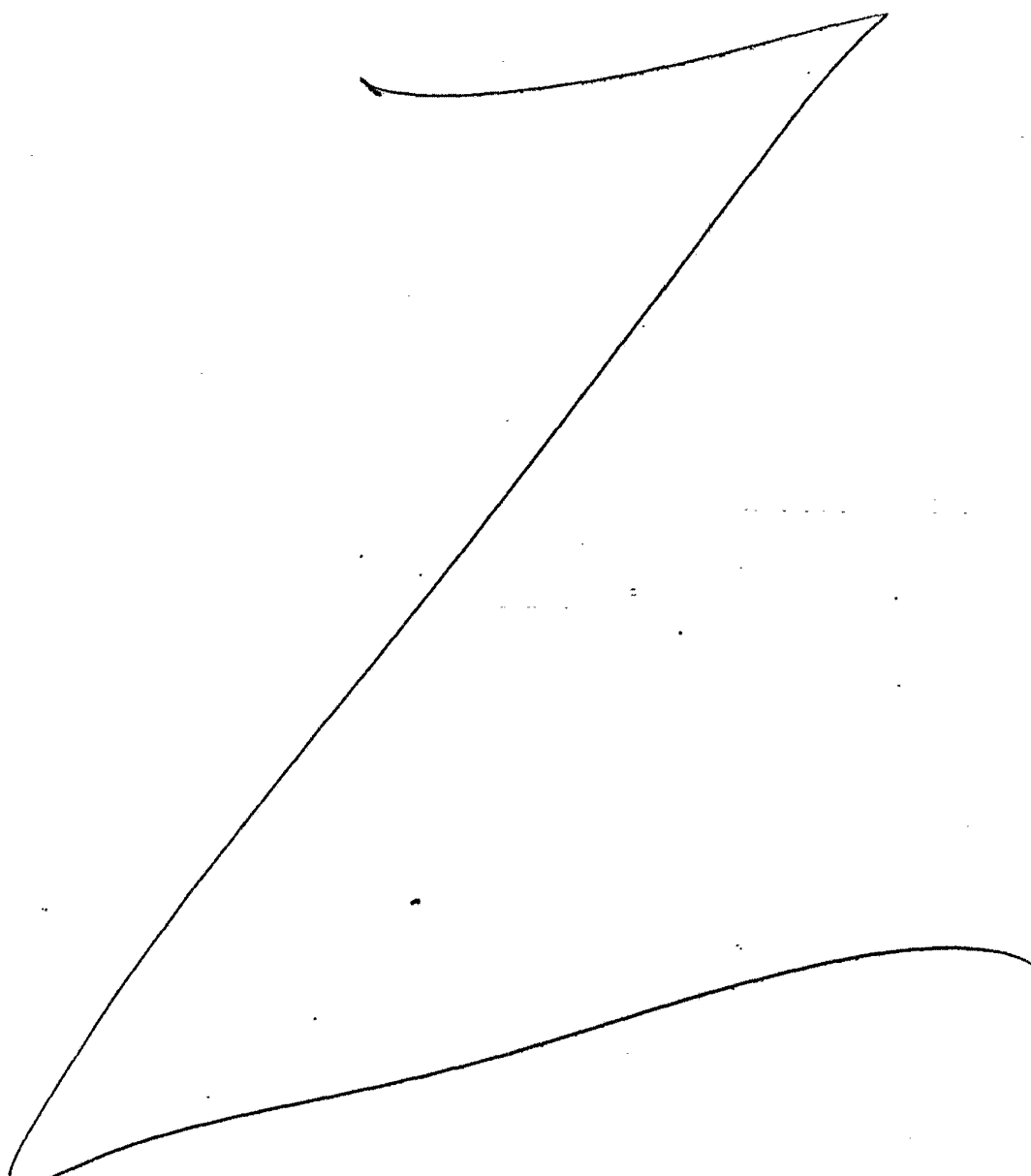
5

10

15



20

25



372763



R	R ¹	X	R ²	n
-C ₃ H ₇ -i	-OC ₃ H ₇ -i	S	5-CH ₃	1
-C ₂ H ₅	-CH ₃	S	5-CH ₃	1
-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	S	5-CH ₃	1
-C ₂ H ₅		S	5-CH ₃	1
-C ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	S	7-CH ₃	1
-OC ₃ H ₇ -i	-OC ₃ H ₇ -i	S	7-CH ₃	1
-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	S	7-CH ₃	1
-C ₂ H ₅		S	7-CH ₃	1

372763

22.00




rendimiento (% de la teoría)	P.f. °C	Análisis	
		calculado %	encontrado %
46	64	12,31 N	12,67 N
		9,07 P	9,15 P
		9,39 S	9,27 S
44	115	14,83 N	15,14 N
		10,94 P	10,83 P
		11,32 S	11,39 S
81	48	14,13 N	13,90 N
		10,44 P	10,34 P
56	82	12,17 N	11,73 N
		8,97 P	9,05 P
		9,28 S	9,46 S
25	52	13,41 N	12,85 N
		9,89 P	10,08 P
		10,23 S	10,32 S
42	106	12,31 N	12,30 N
		9,07 P	9,71 P
		9,39 S	9,59 S
51	42	14,13 N	14,06 N
		10,42 P	10,69 P
		10,79 S	10,78 S
58	152	12,17 N	12,46 N
		8,97 P	9,14 P
		9,28 S	9,59 S

-32- Bui



22 OCT. 1969

372763

R	R ¹	X	R ²	n
-C ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	O	5-CH ₃ 7-CH ₃	2
-C ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	S	5-CH ₃ 7-CH ₃	2
-C ₃ H ₇ -i	-OC ₃ H ₇ -i	O	5-CH ₃ 7-CH ₃	2
-C ₃ H ₇ -i	-OC ₃ H ₇ -i	S	5-CH ₃ 7-CH ₃	2
-C ₂ H ₅	-CH ₃	S	5-CH ₃	2
-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	S	5-CH ₃ 7-CH ₃	2
-C ₂ H ₅		S	5-CH ₃ 7-CH ₃	2

372763



1969

rendimiento (% de la teoría)	P. f. °C	Análisis	
		calculado %	encontrado %
22	68	13,50 N 9,95 P	13,90 N 10,05 P
46	68	12,84 N 4,46 P 9,80 S	12,99 N 9,41 P 9,66 S
16	75	12,39 N 9,12 P	11,78 S 9,29 S
44.	89	11,82 N 8,71 P 9,02 S	11,61 N 8,73 P 8,86 S
51	82	14,13 N 10,42 P 10,97 S	14,35 N 10,34 P 10,86 S
24	69	9,95 P 10,30 S	10,13 P 10,34 S
42	97	11,69 N 8,61 P 8,92 S	11,26 N 7,95 P 8,71 S




-33- Pri



22 OCT 1969

372763

R	R ¹	X	R ²	n
-C ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	O	7-OCH ₃	1
-C ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	S	7-OCH ₃	1
-C ₃ H ₇ -i	-OC ₃ H ₇ -i	O	7-OCH ₃	1
-C ₃ H ₇ -i	-OC ₃ H ₇ -i	S	7-OCH ₃	1
-C ₂ H ₅	-CH ₃	S	7-OCH ₃	1
-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	S	7-OCH ₃	1
-C ₂ H ₅		S	7-OCH ₃	1



22 OCT. 1969

372763

rendimiento (% de la teoría)	P.f. °C	Análisis	
		calculado %	encontrado %
65	70	13,42 N 9,89 P	12,82 N 9,76 P
36	57	9,40 P 9,74 S	N 9,25 P 9,52 S
50	69	9,07 P	9,02 P
29	73	8,66 P 8,97 S	8,68 P 8,68 S
76	97	10,35 P 10,71 S	10,44 P 10,56 S
89	77	13,41 N 9,89 P 10,23 S	13,93 N 10,27 P 10,24 S
42	101	11,63 N 8,57 P 8,87 S	11,77 N 8,55 P 8,57 S



22 OCT. 1969

372763

R	R ¹	X	R ²	n
$-C_2H_5$	$-OC_2H_5$	O	7-Cl	1
$-C_2H_5$	$-OC_2H_5$	S	7-Cl	1
$-C_3H_7-i$	$-OC_3H_7-i$	S	7-Cl	1
$-C_2H_5$	$-CH_3$	S	7-Cl	1
$-C_2H_5$	$-C_2H_5$	S	7-Cl	1

- 35 -

372763

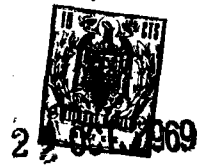


Análisis

rendimiento (% de la teoría)	P. f. °C	Análisis	
		calculado %	encontrado %
37	105	11,16 Cl 13,23 N 9,75 P	11,04 Cl 13,11 N 9,89 P
29	53	10,63 Cl 12,59 N 9,25 P 9,61 S	10,62 Cl 12,50 N 10,06 P 10,13 S
65	72	9,80 Cl 11,62 N 8,56 P	9,87 Cl 10,85 N 8,34 P
40	144	11,67 Cl 13,83 N 10,17 P 10,56 S	12,04 Cl 13,94 N 9,97 P 10,39 S
47	70	11,16 Cl 13,24 N 9,75 P 10,09 S	11,21 Cl 12,79 N 10,07 P 10,19 S

-35- Bi

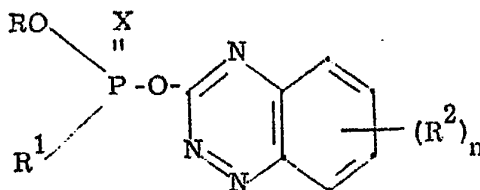
372763



NOTA

- 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. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania con el número y fecha siguiente: P 18 04 526.6 de 23 de octubre de 1.968, accogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicite una Patente de Invención por 20 años, sobre:
5. PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES DE ACIDOS (TIONO-) FOSFORICOS(-FOSFONICOS); caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.

1.- Procedimiento para preparar ésteres de ácidos (tiono-)fosfóricos(-fosfónicos), de fórmula general:

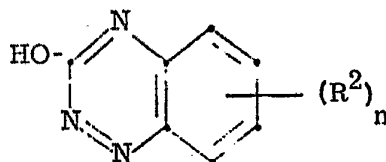


en la que R represente un radical alquilo de bajo peso

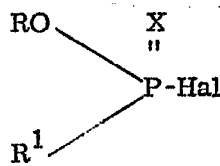
3727632 OCT



5. molecular con 1 a 4 átomos de carbono, R^1 un radical alquilo de bajo peso molecular con 1 a 4 átomos de carbono, un radical alcoxi de bajo peso molecular o un radical arilo, X un átomo de oxígeno o de azufre, R^2 átomos de helógeno, grupos alquilo o alcoxi de bajo peso molecular y n el valor 1 ó 2, caracterizado porque 3-hidroxi-benzo-1,2,4-triazinas de fórmula general:



se hacen reaccionar con halogenuros de ésteres de ácidos (tiono-)fosfóricos(-fosfónicos) de fórmula general:



10. en cuyas fórmulas R , R^1 , R^2 , X y n tienen los significados arriba indicados y Hal represente un átomo de helógeno, en presencia de disolventes orgánicos inertes, a temperaturas entre 0 y 100°C.

15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como disolventes orgánicos se emplean

372763



22 OCT. 1969

benceno, tolueno o xileno.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de un sceptor de ácido.

5.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque como sceptor de ácido se emplea hidróxido sódico o potásico, carbonato sódico o potásico.

10.

5.- Procedimiento para preparar ésteres de ácidos (tiano-)fosfóricos(-fosfónicos); tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Este Memoria consta de 38 hojas escritas a máquina por una sola cara.

22 OCT. 1969

Madrid,

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GOMEZ ACEBO Y MODRY
Firmado: F. Hernández Ruiz