

27-12-77



PATENTE DE INVENCIÓN N.º <u>382819</u> SUBCLASE <u>C</u>	PATENTE DE INVENCIÓN Le A 12 396-Sp.
--	---

382819

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES DE ACIDOS
TRIAZOLO- TIAZOL(TIONO)-FOSFORICOS, - FOSFONICOS Y FOS-
FINICOS.

=====

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

=====



1970

1

La presente invención se refiere a nuevos ésteres de ácidos triazolo-tiazol (tiono)-fosfóricos, -fosfónicos y -fosfínicos que tienen propiedades insecticidas y acaricidas, así como a un procedimiento para su producción. -

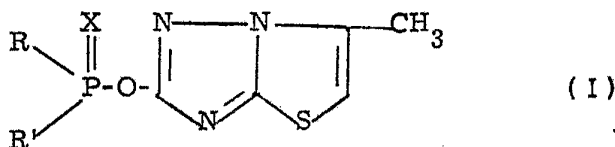
5

En la Patente norte-americana No. 2.754.244, se describen, entre otros, ésteres de ácidos metilpirazolo (tiono)-fosfóricos, por ejemplo el éster de ácido O, O-dietil-O-[3-metilpirazolil-(5)]-tionofosfórico, que ejercen una acción insecticida y acaricida. -

10

Ahora se ha encontrado que tienen fuertes propiedades insecticidas y acaricidas los nuevos ésteres de ácidos triazolo-tiazol-(tiono)-fosfóricos, -fosfónicos y -fosfínicos de la fórmula (I)

15



en la cual

20

R y R' representan, independientemente uno de otro, miembros del grupo consistente en radicales alquilo, alcoxi y alquilamino de cadena recta y ramificados con 1 a 6 átomos de carbono y grupos fenilo, y

X significa un miembro del grupo consistente en un átomo de oxígeno y un átomo de azufre. -

25

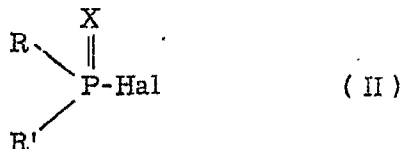
Como, además, se ha encontrado, los ésteres

382819



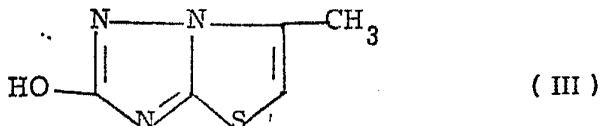
1 de ácidos triazolo-tiazol (tiono)-fosfóricos, -fosfónicos y -fosfínicos
 de la constitución (I) son obtenidos, si halogenuros de ácidos fosfó-
 ricos, fosfónicos y fosfínicos, tionofosfóricos, tionofosfónicos y
 tionofosfínicos de la fórmula (II)

5



se hacen reaccionar con 3-metil-6-hidroxi-1, 2, 4-triazolo-(2, 3-b)-
 tiazol de la estructura (III)

10



en cuyas fórmulas

15

R, R' y X tienen los significados arriba definidos y

Hal representa un átomo de halógeno,

en presencia de agentes aceptores de ácidos o en forma de las co-
 rrespondientes sales del oxi-tiazolo-tiazol. -

20

Sorprendentemente, los derivados de ácidos
 triazolo-tiazol (tiono)-fosfóricos, -fosfónicos y -fosfínicos tienen,
 en comparación con los conocidos ésteres de ácidos metilpirazolo-
 (tiono)-fosfóricos de una constitución análoga y de igual campo de
 acción, un efecto pesticida, particularmente insecticida y acaricida
 considerablemente mayor. Por consiguiente, las sustancias según
 el invento representan un verdadero enriquecimiento de la técnica. -

25

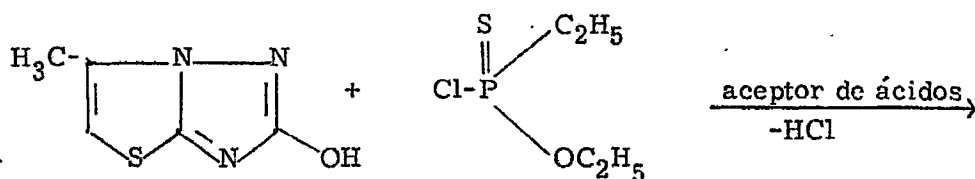
382819



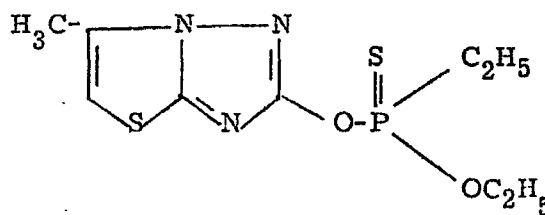
1

Si, como materiales de partida, se utilizan 3-metil-6-hidroxi-1,2,4-triazolo-(2,3-b)-tiazol y el cloruro de ácido-O-etil-etantiono-fosfónico, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmula

5



10



15

Las sustancias de partida a utilizar están definidas generalmente por las fórmulas (II) y (III). Sin embargo, R representa preferiblemente un radical alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, R' significa preferiblemente uno de los radicales alcoxi y alquilamino, cada uno con 1 a 4 átomos de carbono, así como uno de los radicales fenilo y alquilo, cada uno con 1 a 2 átomos de carbono, y Hal es preferiblemente un átomo de cloro. -

20

Como ejemplos de halogenuros de ácidos fosfóricos, fosfónicos, fosfínicos, tionofosfóricos, tionofosfónicos y tionofosfínicos, sean mencionados en detalle:

Cloruros, respectivamente bromuros, de

25



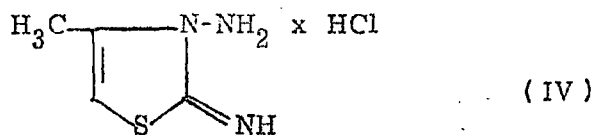
1 ésteres de ácidos O, O-dimetil-fosfórico, O, O-dietil-fosfórico,
O, O-di-isopropil-fosfórico, O, O-dibutil-fosfórico, O-metil-O-etil-
fosfórico, O-etil-O-isopropil-fosfórico y O-metil-O-isopropil-fos-
fórico y los correspondientes análogos tionofosfóricos; los cloruros,
5 respectivamente bromuros, de ésteres de ácidos O-metil-metan-fos-
fónico, O-metil-etan-fosfónico, O-metil-fenil-fosfónico, O-etil-me-
tan-fosfónico, O-etil-etan-fosfónico, O-etil-fenil-fosfónico, O-iso-
propil-metan-fosfónico, O-isopropil-etan-fosfónico, O-isopropil-fe-
nil-fosfónico, O-butil-metan-fosfónico, O-butil-etan-fosfónico, O-bu-
10 til-fenil-fosfónico y los correspondientes análogos tionofosfónicos;
los cloruros, respectivamente bromuros, de amidas de ácidos
N-metil-metan-fosfónico, N-metil-etan-fosfónico, N-metil-fenil-fos-
fónico, N-etil-metan-fosfónico, N-etil-etan-fosfónico, N-etil-fenil-
fosfónico, N-isopropil-metan-fosfónico, N-isopropil-etan-fosfónico,
15 N-isopropil-fenil-fosfónico, N-butil-metan-fosfónico, N-butil-etan-
fosfónico, N-butil-fenil-fosfónico y sus análogos tionofosfónicos. -

Los halogenuros de ácidos fosfóricos, fosfóni-
cos, fosfínicos, tionofosfóricos, tionofosfónicos y tionofosfínicos de la
constitución (II), aplicados como sustancias de partida, se encuentran
20 descriptos en la literatura y pueden ser obtenidos según métodos en
sí conocidos. -

Los 3-metil-6-hidroxi-1, 2, 4-triazolo-(2, 3-b)-
tiazoles (III) que, además, se necesitan, pueden ser preparados por
reacción del compuesto (IV)

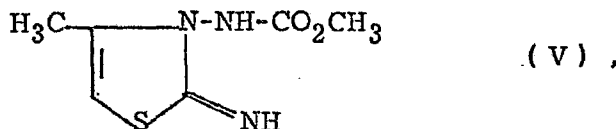


1



5

con éster metílico de ácido clorocarbónico en presencia de lejía sódica para dar el compuesto (V)



10

que por la acción de metilato de sodio, dá la sal sódica del deseado derivado de triazolo-tiazol de la constitución (III).-

15

El procedimiento para la producción de los nuevos ésteres de ácidos triazolo-tiazol-(tiono)-fosfóricos, fosfónicos y fosfínicos de la fórmula (I) es realizado preferiblemente en presencia de disolventes o diluyentes.-

20

Como tales entran en consideración prácticamente todos los disolventes orgánicos inertes, tales como hidrocarburos alifáticos y aromáticos, eventualmente clorados, por ejemplo benceno, tolueno, xileno, nafta, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno; éteres, por ejemplo éter dietílico o dibutílico, dioxano; además, cetonas, por ejemplo acetona, metil-etilcetona, metil-isobutilcetona y metil-isopropilcetona; además, nitrilos, por ejemplo acetonitrilo.-

25

Además, como arriba ya se ha mencionado,

382819



1 se lleva a cabo la reacción en presencia de agentes aceptores de áci-
dos. Como tales pueden encontrar aplicación todos los agentes ligado-
res usuales de ácidos. Sin embargo, comprobaron ser particularmen-
te apropiados los carbonatos y alcoholatos de álcalis, tales como los
5 carbonatos, metilatos o etilatos de sodio y de potasio; además, las
aminas alifáticas, aromáticas y heterocíclicas, por ejemplo, trietil-
amina, dimetilamina, dimetilanilina, dimetilbencilamina y piridina. -

En vez de trabajar en presencia de agentes li-
gadores de ácidos, también es posible preparar primeramente sales,
10 preferiblemente sales alcalinas y de amonio de los derivados de oxi-
triazolo-tiazol (III) en substancia y subsiguientemente hacer reaccio-
nar éstas ulteriormente con los halogénuros de ácidos fosfóricos, fos-
fónicos, fosfínicos, tionofosfóricos, tionofosfónicos y tionofosfínicos
(II). -

15 En la realización de la reacción, la temperatu-
ra puede variar dentro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja
entre 0 y 80°C, preferiblemente entre 40 y 50°C. -

Generalmente, se lleva a cabo la reacción a la
presión normal. -

20 Para la realización de la reacción según el in-
vento, en la mayoría de los casos, se aplican las substancias de parti-
da en relaciones equimolares. Un exceso de uno u otro de los compo-
nentes de reacción no aporta ventajas esenciales. La reacción conve-
nientemente es llevada a cabo en uno de los disolventes o diluyentes
25 arriba mencionados en presencia de un agente aceptor de ácidos a las

382819



1970

1 temperaturas indicadas, subsiguientemente la mezcla de reacción es
agitada todavía durante algunas horas y entonces es elaborada según
métodos usuales. -

5 Las nuevas sustancias según el invento, en
la mayoría de los casos, se presentan en forma de aceites viscosos
incoloros hasta debilmente amarillos insolubles en agua que no pueden
ser destilados sin descomposición, pero que, por la llamada "destila-
ción empezante", vale decir, por un calentamiento prolongado bajo
presión reducida a temperaturas moderadamente elevadas, pueden ser
10 liberados de los últimos componentes volátiles y de esta manera pue-
den ser purificados. Para su caracterización sirve sobre todo el índi-
ce de refracción. En parte, los compuestos constituyen también subs-
tancias cristalinas y, en este caso, pueden ser caracterizados por su
punto de fusión. -

15 Como ya se ha mencionado repetidas veces,
los nuevos productos se distinguen por un efecto insecticida y acarici-
da sobresaliente, particularmente contra insectos chupadores y mor-
dedores, así como contra ácaros. Además, tienen también propiedades
fungicidas y finalmente también una baja fitotoxicidad. El efecto pes-
20 ticida comienza rapidamente y es de larga duración. -

Por estas razones, los compuestos según la
invención son aplicados con éxito para combatir parásitos de plantas,
de higiene y de provisiones, particularmente contra insectos nocivos
chupadores y mordedores, dípteros y ácaros (acarina). -

25 También es posible la aplicación en la medicina

382819



1 veterinaria contra ectoparásitos. -

A los insectos chupadores pertenecen esencialmente piojuelos o pulgones (Aphidae), tales como el pulgón verde de durazneros (*Myzus persicae*), el pulgón negro de habas (*Doralis fabae*),
5 el pulgón de avena (*Rhopalosiphum padi.*), el pulgón de arvejas (guisantes) (*Macrosiphum pisi*) y el pulgón de las papas (patatas) (*Macrosiphum solanifolii*); además, el pulgón de agalla de groselleros (*Cryptomyzus Korschelti*), el pulgón harinoso de manzanos (*Sappaphis mali*), el pulgón harinoso de ciruelos (*Hyalopterus arundinis*) y el pulgón negro de cerezos (*Myzus cerasi*); además, cochinillas y pulgones pegajosos (*Coccina*), por ejemplo la cochinilla de hiedra (*Aspidiotus hedera*) y la cochinilla de escudilla (*Lecanium hesperidum*), así como el pulgón pegajoso (*Pseudococcus maritimus*); tisanópteros (*Thysanoptera*), tales como *Hercinothrips femoralis* y chinches, por ejemplo la
10 chinche de remolacha (*Piesma quadrata*), la chinche de algodón (*Dysdercus intermedius*), la chinche de cama (*Cimex lectularius*), la chinche feroz (*Rhodnius prolixus*) y la chinche de Chagas (*Triatoma infestans*); además, cigarras, tales como *Euscelis bilobatus* y *Nephotettix bipunctatus*. -

20 En cuanto a los insectos mordedores, principalmente han de citarse orugas de mariposas (*Lepidoptera*), tales como, el arañuelo de las coles (*Plutella maculipennis*), la esfinge esponja (*Lymantria dispar*), la esfinge ano de oro (*Euproctis chrysorrhoea*) y la esfinge caracol (*Malacosoma neustria*); además, la noctuela de
25 las coles (*Mamestra brassicae*) y la noctuela de la siembra (*Agrotis*

382819



1 segetum), la gran piéride de las coles (*Pieris brassicae*), la pequeña
geómetra (*Cheimatobia brumata*), el bómbrice arrollador de las hojas
de encina (*Tortrix viridana*), el gusano de antiope (*Laphygma frugi-*
perda) y el gusano egipcio de algodón (*Prodenia litura*); además, la
5 polilla de textiles (*Hyponomeuta padella*), la polilla de harina (*Ephes-*
tia Kühniella) y la gran polilla de cera (*Gallería mellonella*). -

Además, a los insectos mordedores pertene-
cen los coleópteros (*Coleoptera*), por ejemplo el gorgojo (*Sitophilus*
granarius = *Calandra granaria*), la dorifora (*Leptinotarsa decemlinea-*
10 *ta*), el coleóptero de romaza (*Gastrophysa viridula*), la crisomela de
hojas de rábanos picantes (*Phaedon cochleariae*), el coleóptero bri-
llante de colza (*Meligethes aeneus*), el coleóptero de frambuesos
(*Byturus tomentosus*), el coleóptero de porotos (*Bruchidius* = *Acanthos-*
celides obtectus), el dermesto (*Dermestes frischi*), el coleóptero de
15 *Khapra* (*Trogoderma granarium*), el coleóptero pardo rojizo de hari-
na de arroz (*Tribelium castaneum*), el gorgojo de maíz (*Calandra* o
Sitophilus zeamais), el anobio de pan (*Stegobium paniceum*), el tene-
brion común (*Tenebrio molitor*) y la crisomela de cereales (*Oxy-*
zaepphilus surinamensis), pero también especies que habitan en la tie-
20 rra, por ejemplo larvas de eláteros (*Agriotes spec.*) y larvas de
abejorros (*Melolontha melolontha*); cucarachas, tales como la cuca-
racha alemana (*Blatella germanica*), la cucaracha americana
(*Periplaneta americana*), la cucaracha de Madeira (*Laucophaea* o
Rhyparobia madeirae), la cucaracha oriental (*Blatta orientalis*) la
25 cucaracha gigante (*Blaberus giganteus*) y la cucaracha gigante negra

382819



1 (Blaberus fuscus), así como Henschoutedenia flexivitta; además, or-
 tópteros por ejemplo el grillo (Acheta domesticus); comejenes, tales
 como los comejenes de tierra (Reticulitermes flavipes) e himenópte-
 ros, tales como las hormigas, por ejemplo la hormiga de pradera
 5 (Lasius niger). -

Los dípteros comprenden esencialmente las
 moscas, tales como la mosca de bagazo de manzanas (Drosophila
 melanogaster), la mosca de frutas del Mediterráneo (Ceratitis capita-
 ta), la mosca doméstica (Musca domestica), la pequeña mosca domés-
 10 tica (Fannia canicularis), la mosca brillante (Phormia aegina), la
 moscarda (Calliphora erythrocephala), así como el tábano (Stomoxys
 calcitrans); además, mosquitos, por ejemplo cénzalos, tales como el
 mosquito de la fiebre amarilla (Aedes aegypti), el mosquito doméstico
 (Culex pipiens) y el mosquito de la malaria (Anopheles stephensi). -

15 A los ácaros (Acari) pertenecen particularmen-
 te los ácaros hiladores (Tetranychidae), tales como los ácaros hilado-
 res de habas (Tetranychus telarius = Tetranychus altaeae o Tetrany-
 chus urticae) y los ácaros hiladores de frutales (Paratetranychus pilo-
 sus = Panonychus ulmi), ácaros de agallas por ejemplo el ácaro de
 20 agalla de groselleros (Eriophyes ribis) y tarsonemidos, por ejemplo
 el ácaro de las puntas de brotes (Hemitarsonemus latus) y el ácaro
 de ciclamenes (Tarsonemus pallidus); finalmente, aradores, tales co-
 mo el arador de cueros (Ornithodoros moubata). -

En la aplicación contra insectos nocivos para
 25 la higiene y provisiones, particularmente moscas y mosquitos, los pro-

382819



1 ductos del procedimiento se distinguen, además, por un excelente
efectó residual sobre madera y arcilla, así como por una buena re-
sistencia a álcalis sobre bases encaladas. -

Según su finalidad, las nuevas substancias ac-
5 tivas pueden ser elaboradas en las formulaciones usuales, tales como
soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados.
Estas formulaciones son producidas en forma conocida, por ejemplo
mezclándose las substancias activas con diluyentes, vale decir, di-
solventes líquidos y/o substancias de vehículo, eventualmente con el
10 empleo de agentes tensioactivos, vale decir, emulsivos y/o agentes
dispersantes, pudiendo emplearse eventualmente, por ejemplo en el
caso de la utilización del agua como diluyente, disolventes orgánicos
como disolventes auxiliares. Entran en consideración esencialmente,
como disolventes líquidos; hidrocarburos aromáticos (por ejemplo
15 xileno, benceno), hidrocarburos aromáticos clorados (por ejemplo
clorobencenos), parafinas, (por ejemplo fracciones de petróleo), al-
coholes (por ejemplo metanol, butanol), disolventes fuertemente pola-
res, tales como dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo, así como
agua; como substancias sólidas de vehículo: polvos minerales natura-
20 les (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 és-
teres de polioxietileno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno y al-
coholes grasos, por ejemplo éteres alquilaril-poliglicólicos, sulfona-
25 tos alquílicos y arílicos; como agentes dispersantes: por ejemplo lig-

382819



1

nina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa. -

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

5

Por lo general, las formulaciones contienen entre 0,1 % y 95 % en peso de sustancia activa, preferiblemente entre 0,5 % y 90 % en peso. -

10

Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, en forma de sus formulaciones o en las formas de aplicación de ellas preparadas, tales como soluciones listas para el uso, concentrados emulsionables, emulsiones, suspensiones, aerosoles, pastas, polvos solubles, preparados espolvoreables y granulados. La aplicación es efectuada en forma usual, por ejemplo por rociada, pulverización, nebulización, espolvoreo, esparcimiento, fumigación, gaseificación, riego, desinfección o incrustación. -

15

Las concentraciones en las preparaciones listas para el uso pueden variar dentro de límites amplios. Por lo general, están entre 0,0001 % y 10 %, preferiblemente entre 0,01 % y 1 %. -

20

Las sustancias activas pueden ser aplicadas con buen éxito en el procedimiento VUB (volumen ultra-bajo), donde es posible aplicar formulaciones solas de un contenido de sustancia activa de hasta 95 % o hasta de 100 %. -

25

382819



1

Ejemplo A.

Ensayo con *Plutella*.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona,

emulsivos: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico.

5

Para la producción de una preparación adecuada 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 pulverizada sobre hojas de repollo (*Brassica oleracea*) hasta su humectación al grado de rocío, y sobre las mismas se colocan orugas del arañuelo de las coles (*Plutella maculipennis*). -

15

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

20

Las sustancias activas, sus concentraciones, el tiempo de evaluación y los resultados aparecen en la siguiente Tabla 1:

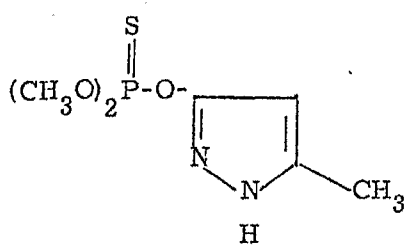
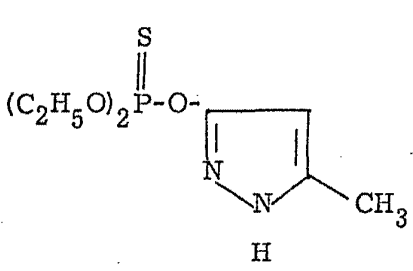
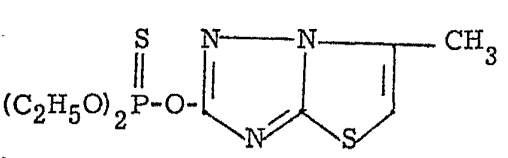
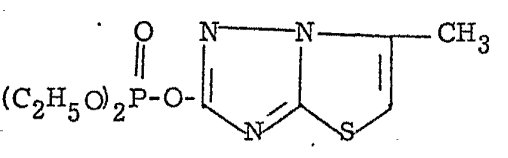
382819

25



Tabla 1.

(Ensayo con Plutella)

Substancia activa (constitucion)	concentración de subst.act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
 (conocida)	0,1	0
 (conocida)	0,1 0,01	100 0
	0,1 0,01 0,001	100 100 95
	0,1 0,01	100 100

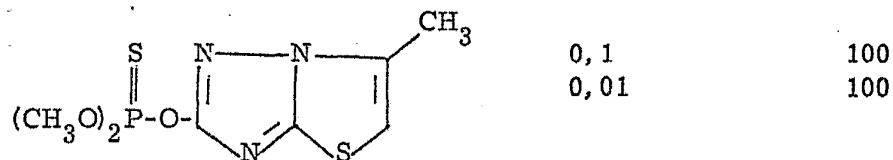
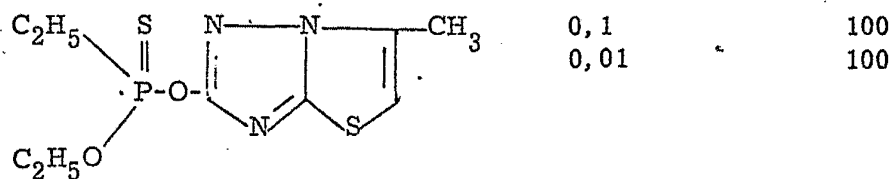
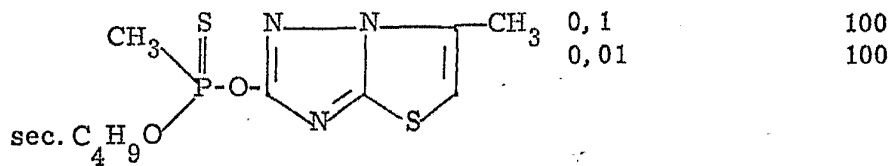
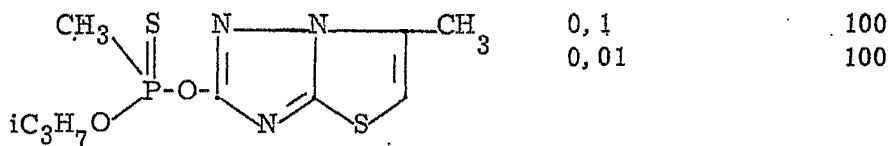
382819



Tabla 1. (continuación)

(Ensayo con Plutella)

Substancia activa (constitución)	concentración de subst. act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
-------------------------------------	--------------------------------------	--



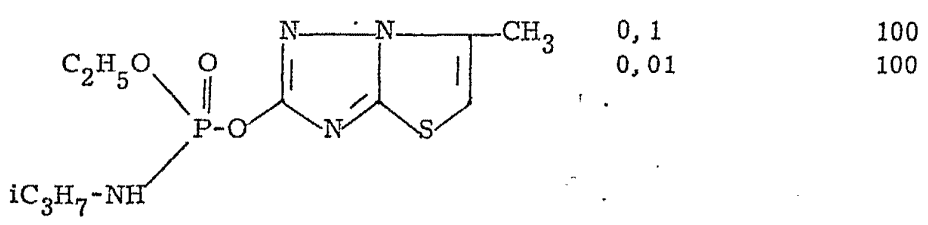
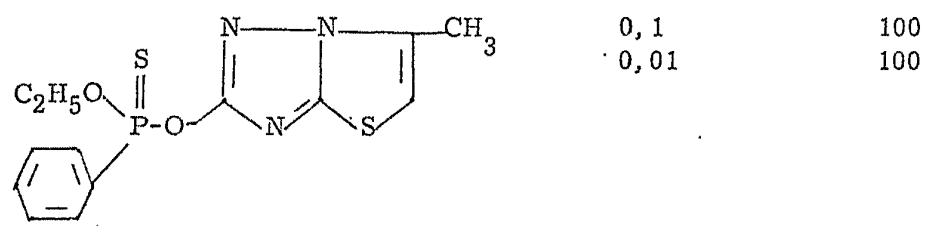
382819



Tabla 1. (continuación)

(Ensayo con Plutella)

Substancia activa (constitución)	concentración de subst. act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
-------------------------------------	-----------------------------------	---



382819

- 1 DIC. 1970



1

Ejemplo B.

Ensayo con Myzus (efecto de contacto)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona,

emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico. -

5

Para la producción de una preparación adecuada 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 pulverizada sobre plantas de repollo (*Brassica oleracea*) fuertemente atacadas por el pulgón de durazneros (*Myzus persicae*), hasta su mojadura al grado de formación de gotas. -

15

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

20

Las sustancias activas, sus concentraciones, el tiempo de evaluación y los resultados aparecen en la siguiente

Tabla 2:

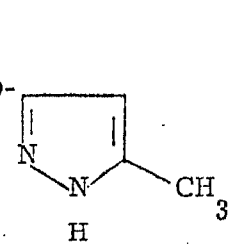
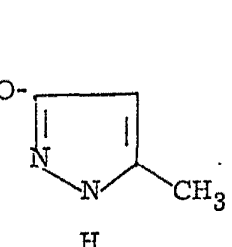
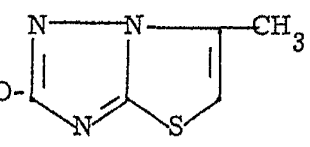
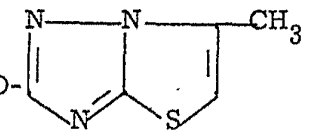
25

382819



Tabla 2.

(Ensayo con Myzus)

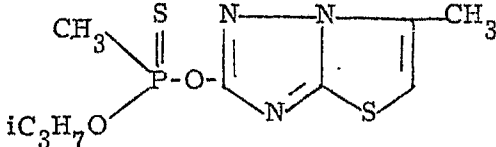
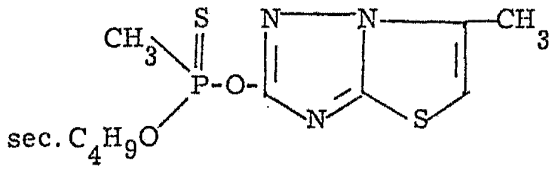
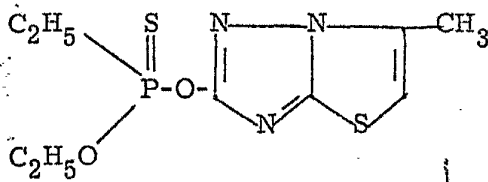
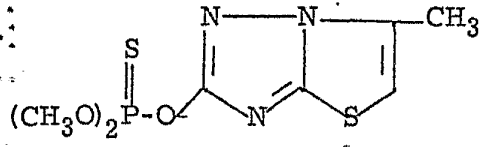
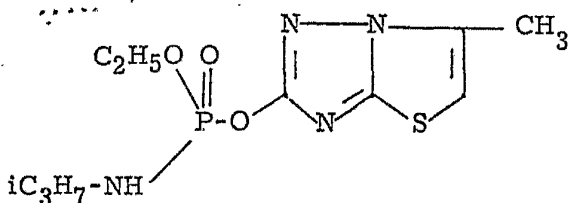
Substancia activa (constitución)	concentración de la subst. act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 24 horas
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(=\text{S})\text{O}-$  H	0,1	0
(conocida)		
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{S})\text{O}-$  H	0,1 0,01	100 30
(conocida)		
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{S})\text{O}-$ 	0,1 0,01 0,001 0,0001	100 100 100 40
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{O})\text{O}-$ 	0,1 0,01 0,001	100 100 85

382819



Tabla 2. (continuación)

(Ensayo con Myzus)

Substancia activa (constitución)	concentración de la subst. act- en %	grado de destrucción en % al cabo de 24 horas
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	98
	0,1	100
	0,01	100
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	98
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	90
	0,0001	40
	0,1	100
	0,01	100

382819



1

Ejemplo C.

Ensayo con Tetranychus.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona,

emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico. -

5

Para la producción de una preparación adecuada 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 pulverizada sobre plantas de habichuela (*Phaseolus vulgaris*) de una altura de unos 10 a 30 cm, su mojadura al grado de formación de gotas. Estas plantas de habichuela están fuertemente atacadas por el ácaro hilador común (*Tetranychus urticae*) en todos sus estados de desarrollo. -

15

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

20

Las sustancias activas, sus concentraciones, el tiempo de evaluación y los resultados aparecen en la siguiente Tabla 3:

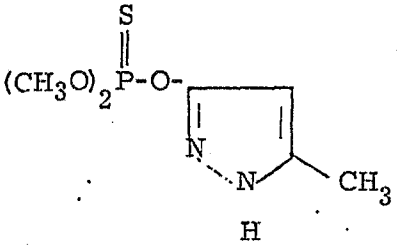
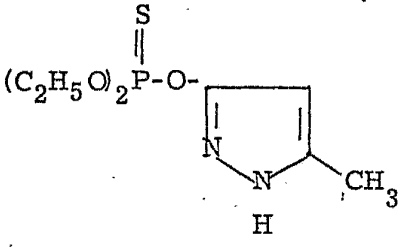
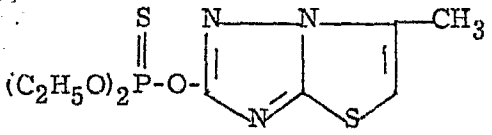
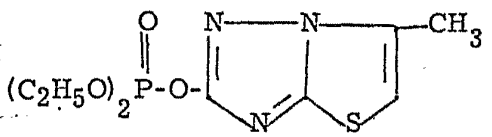
25

382819



Tabla 3.

(Ensayo con Tetranychus)

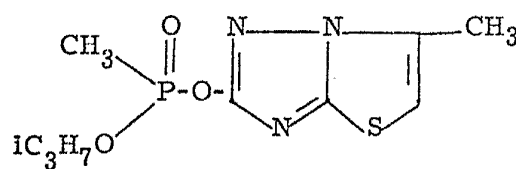
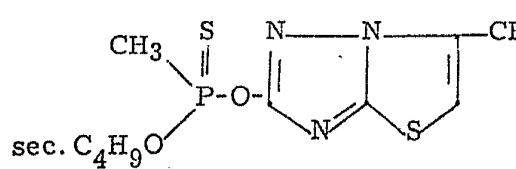
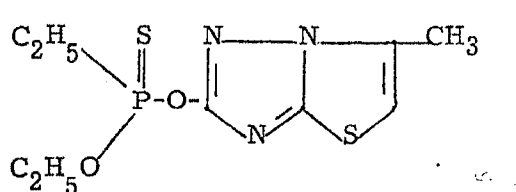
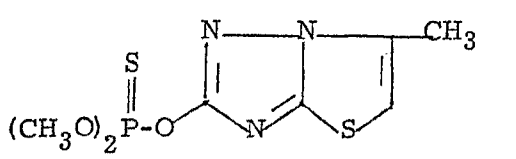
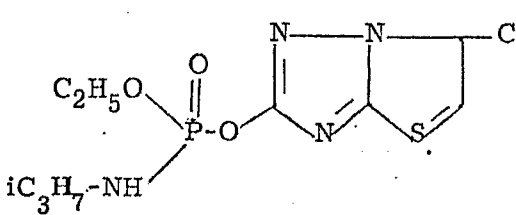
Substancia activa (constitución)	concentración de la subst. act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 2 días
 (conocida)	0,1	0
 (conocida)	0,1	0
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 95

382819



Tabla 3. (continuación)

(Ensayo con Tetranychus)

Substancia activa (constitución)	concentración de la subst. act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 2 días
	0,1 0,01	98 90
	0,1 0,01	100 98
	0,1 0,01	100 90
	0,1 0,01	100 99
	0,1	95

382819

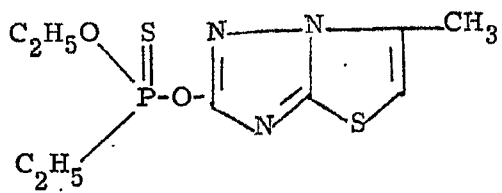


1

La preparación de los nuevos compuestos es explicada mediante el siguiente ejemplo.

Ejemplo.

5



10

47 g (0,3 moles) de 3-metil-6-hidroxi-1,2,4-triazolo-(2,3-b)-tiazol son agitados durante 3 horas a 40-50°C con 45 g de carbonato de potasio y 42 g de cloruro de éster de ácido O-etil-etan-tiono-fosfónico en 300 ml de acetonitrilo. Subsiguientemente se vierte la mezcla en agua, se la agita con benceno, se seca la fase bencénica, se elimina el disolvente por evaporación y se somete el residuo a una destilación empezante. El rendimiento asciende a 68 g (= 78 % de la teoría). El éster de ácido O-etil-etan-O-[3-metil-1,2,4-triazol-(6)-il-(2,3-b)-tiazolo]-tiono-fosfónico tiene el índice de refracción $n_D^{24} = 1,5610$.

15

Calculado para $C_9H_{14}O_2N_3S_2P$ (peso molecular 291)

20

	S 22 %
encontrado	S 22,12 %

El 3-metil-6-hidroxi-1,2,4-triazolo-(2,3-b)-tiazol requerido como material de partida, puede ser obtenido como sigue:

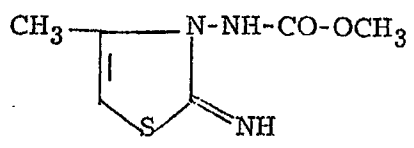
25

382819



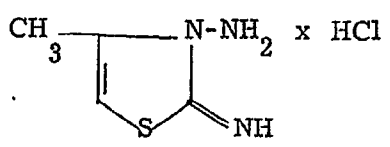
1

a)



5

Se disuelven 50 g (0,4 moles) del producto de la fórmula

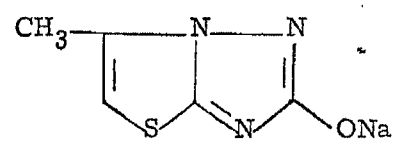


10

(preparado según "Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft", Tomo 87, página 1391) en 400 ml de lejía sódica 1-normal; en la solución se distribuyen a 20-30°C 40 g de éster metílico de ácido clorocarbónico y se la agita durante 2 horas. Subsiguientemente se recoge el producto de reacción por succión y se lo seca. El rendimiento asciende a 60 % de la teoría. P.f. = 150°C.-

15

b)



20

Se agitan 80 g del producto obtenido según a), en 400 ml de benceno conjuntamente con 0,4 moles de metilato de sodio durante 12 horas a 50°C. Subsiguientemente se enfría la mezcla y se la mezcla con éter. Los cristalés precipitados son recogidos por reacción y secados. El rendimiento asciende a 64 g (= 90 % de la teoría).
 Calculado para C₅H₄ON₃SNa (peso molecular 177) : Na 13 %
 encontrado Na 13,04 %

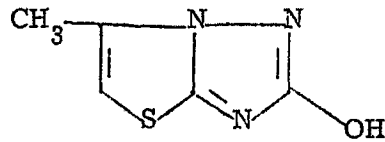
25

382819



1

c)



5

Se disuelven 36 g (0,2 moles) del producto según b) en 50 ml de agua y se precipita el compuesto de hidroxili-bre con 12 g de ácido acético glacial. Después de un reposo del precipitado durante 2 horas a 0°C, se lo recoge por succión y se lo recristaliza en una mezcla de metanol y acetona. El rendimiento asciende a 50 % de la teoría. El 3-metil-6-hidroxi-1,2,4-triazolo-(2,3-b)-tiazol funde a 181°C. -

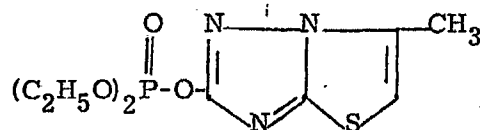
10

En forma análoga a la arriba descripta pueden prepararse los siguientes compuestos

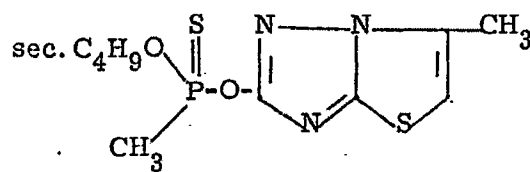
Constitución

propiedades físicas

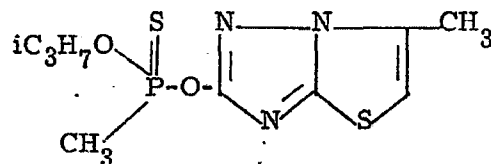
15



20



$$n_D^{21} = 1,5570$$



$$n_D^{21} = 1,5567$$

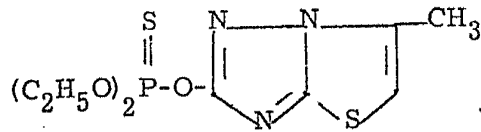
25

382819

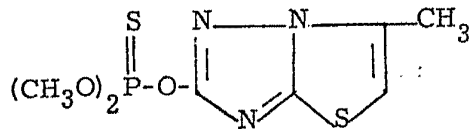


Constitución

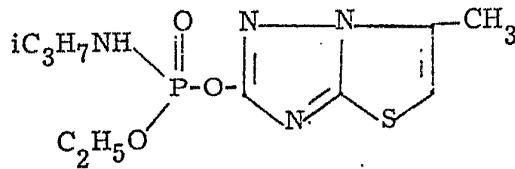
Propiedades físicas



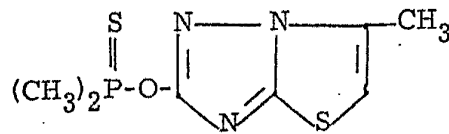
$n_D^{20} = 1,5476$



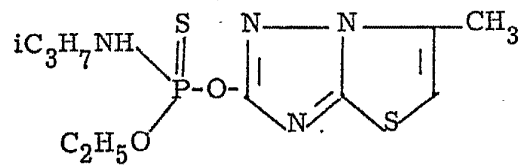
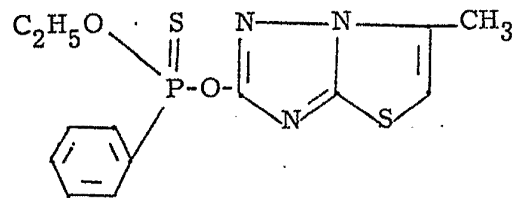
$n_D^{20} = 1,5562$



P.f. = 70 a 72°C



P.f. = 104°C



P-f. = 98 a 102°C

382819

- 1 DIC. 1970

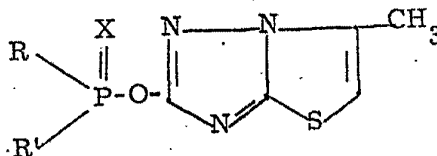


NOTA

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

5. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania con el número y fecha siguiente: P 19 42 015.6 de 19 de agosto de 1969; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los
10. 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:
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE ESTERES DE ÁCIDOS TRIAZOLO-TIAZOL (TIONO)-FOSFORICOS, -FOSFONICOS Y -FOSFINICOS; caracterizándose por lo siguiente:
- 15.

1.- Procedimiento para la obtención de ésteres de ácidos triazolo-tiazol (tiono)-fosfóricos, -fosfónicos y -fosfínicos, de la fórmula



382819

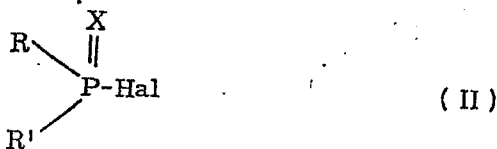


en la cual

R y R' representan, independientemente uno de otro, miembros del grupo consistente en radicales alquilo, alcoxi y alquilemino de cadena recta y ramificados con 1 a 6 átomos de carbono y grupos fenilo, y

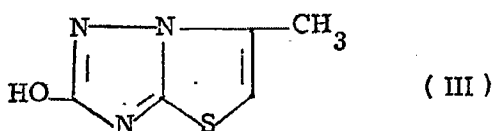
5.

X significa un miembro del grupo consistente en un átomo de oxígeno y un átomo de azufre, caracterizado porque se hacen reaccionar halogenuros de ácidos fosfóricos, fosfónicos y fosfínicos, tionofosfóricos, tionofosfónicos y tionofosfínicos de la fórmula (II)



10.

con 3-metil-6-hidroxi-1,2,4-triazolo-(2,3-b)-tiazol de la estructura (III)



en cuyas fórmulas

R, R' y X tienen los significados definidos en la reivindicación 1 y Hal representa un átomo de halógeno, en presencia de agentes aceptores de ácidos o en forma de las correspondientes sales del oxi-triazolo-tiazol.

15.

382819



10. 1970

2.- Procedimiento para la obtención de ésteres de ácidos triazolotiazol(tion)-fosfónicos, -fosfónicos y -fosfínicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria conste de 30 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10. 1970

Madrid,

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

L. GOMEZ ACEBO Y MODEY
- o. Firmador: F. Hernández Rub