

406337

PATENTE DE INVENCION

Le A 13 909-Sp.



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES Y AMIDAS DE ESTERES
DE ACIDOS QUINOXALIL-(TIONO-)FOSFO-RICOS(-NICOS).-

Solicitante BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente
en 509 Leversakusen-Bayerwerk, República Federal Ale-
mana.-

Y PROMOTORIA DE PATENTES Y
COMISIÓN CENTRAL DE PATENTES

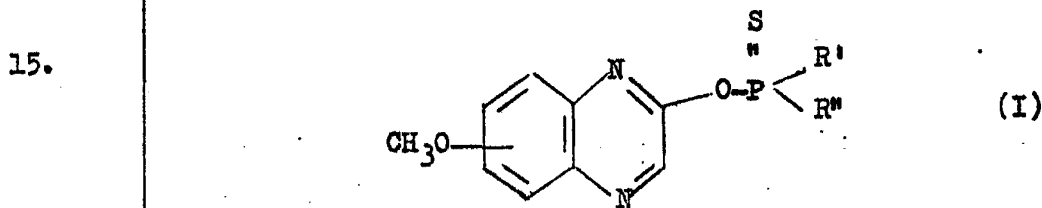
La presente invención se refiere a un procedi-
miento para la obtención de nuevos ésteres, respectiva-
mente amidas de ésteres de ácidos quinoxalil-fosfóricos,
-fosfónicos, -tionofosfóricos y -tionofosfónicos metoxi-
5. substituidos que tienen propiedades insecticidas y acari-



cidas, así como a un procedimiento para su producción.

Ya se ha dado a conocer, que ésteres de ácidos quinoxalil-fosfóricos, -fosfónicos, tionofosfóricos y -tionofosfónicos alquilo- o nitro-substituidos, tales como p.ej. ésteres de ácidos 0,0-dietil-0- $\overline{6}$ -nitro-respectivamente 5,7-dimetil-quinoxalil (2) $\overline{7}$ -tionofosfóricos o los ésteres de ácidos 0-etil-0- $\overline{5}$ - y 6-metil-quinoxalil(2) $\overline{7}$ -tiono-etanofosfónicos, tienen propiedades insecticidas y acaricidas (compárese: Patente belga No. 702.672).

10. Ahora se ha encontrado que los nuevos ésteres respectivamente amidas de ésteres de ácidos quinoxalil-fosfóricos, -fosfónicos, -tionofosfóricos y -tionofosfónicos de la fórmula

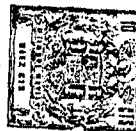


20. en la cual representan R' alcoxi lineal o ramificado con hasta 10 átomos de carbono o dialquilamino con hasta 4 átomos de carbono por radical alquilo, R'' alquilo o alcoxi lineal o ramificado con hasta 6 átomos de carbono, fenilo o dialquilamino con hasta 4 átomos de carbono por radical alquilo y

25. el grupo metoxi puede estar tanto en la posición 6 como en la posición 7 y X un átomo de oxígeno o de azufre, se distinguen por una fuerte eficacia insecticida y acaricida.

Además, se ha encontrado ahora que se obtienen los nuevos ésteres, respectivamente amidas de ésteres, de

30. ácidos quinoxalil-fosfóricos, -fosfónicos, -tionofosfóricos



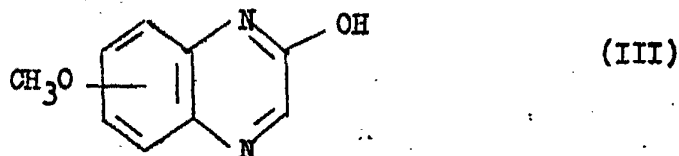
y -tionofosfónicos metoxi-substituidos de la fórmula (I), de tal manera que ésteres, respectivamente halogenuros de amidas de ésteres, respectivamente halogenuros de amidas de ácidos fosfóricos, fosfónicos, tionofosfóricos y tionofosfónicos de la fórmula

5.



en la cual R', R'' y X tienen los significados arriba definidos y Hal representa un átomo de halógeno, preferiblemente de cloro, se hacen reaccionar con derivados de 2-hidroxi-quinoxalina de la fórmula

10.



15.

en la cual CH₃O puede estar tanto en la posición 6, como también en la posición 7, en forma de sus sales alcalinas o alcalino-térreas o de amonio o en presencia de un agente ligador de ácidos.

20.

Sorprendentemente, los ésteres, respectivamente amidas de ésteres, de ácidos quinoxalil-fosfóricos, -fosfónicos, -tionofosfóricos y -tionofosfónicos tienen además de un efecto fungicida, un efecto insecticida, especialmente contra insectos del suelo, y acaricida mayor que aquél de los compuestos anteriormente conocidos. Por consiguiente, las sustancias según el invento representan un verdadero enriquecimiento de la técnica.

25.

30.

Los compuestos según la invención representan un



enriquecimiento de la técnica también en tal sentido que contribuyen a la satisfacción de la gran necesidad de sustancias activas siempre nuevas en la tarea de la lucha contra las plagas. Esta necesidad proviene del hecho de que a los productos que se encuentran en el comercio, se imponen exigencias cada día más elevadas justamente también en atención a cuestiones de la protección del medio ambiente, que pueden conducir a la prohibición de la aplicación de ciertos productos. Tales exigencias se refieren, p.ej. a la baja fitotoxicidad y toxicidad para animales, a la rápida descomposición en y sobre las plantas al objeto de permitir breves tiempos de carencia, a la eficacia contra parásitos resistentes, etc.

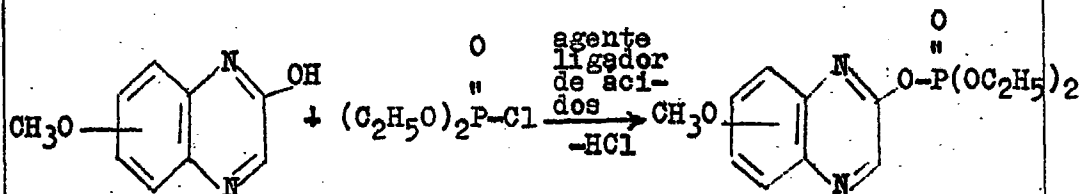
5.

10.

15.

Si se emplean, como materiales de partida, 2-hidroxil-6- o -7-metoxiquinolina y cloruro de éster de ácido O,O-dietilfosfónico, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas

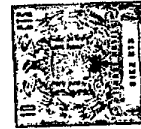
20.



25.

Las sustancias de partida a aplicar están definidas terminantemente por las fórmulas (II) y (III). R' representa preferiblemente alcoxi lineal o ramificado con 1 a 8 átomos de carbono o dimetil- o dietilamina, R'' significa preferiblemente fenilo, dimetil- o dietilamina o alquilo o alcoxi lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono.

30.



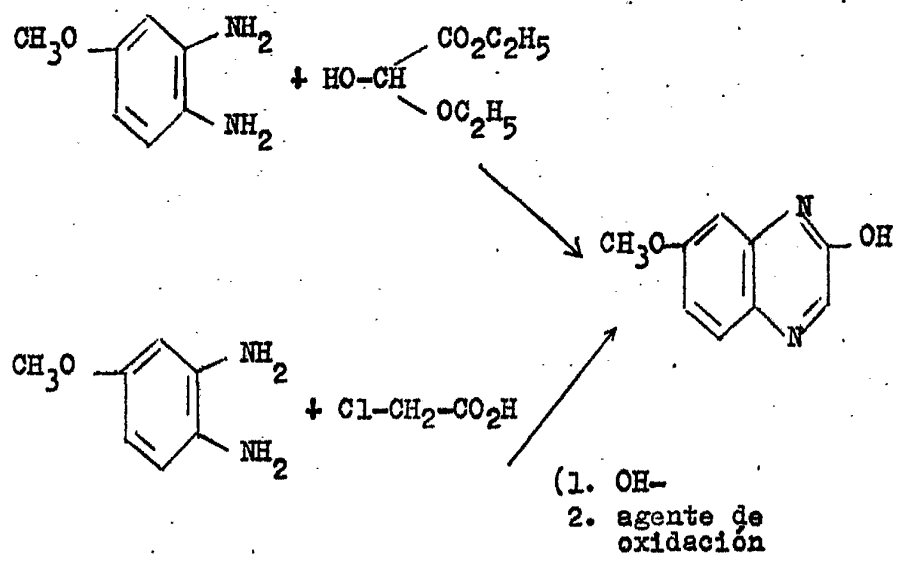
La 2-hidroxi-6- o -7-metoxiquinoxalina necesitada como sustancia de partida de la fórmula (III) puede ser preparada como sigue: Ya sea se hace reaccionar 5-metoxi-o-fenilendiamina con semiacetal de éster gloxilico o sea se trata con ácido cloroacético en presencia de una base y subsiguientemente se oxida. Asi se obtiene una mezcla de los isómeros 2-hidroxi-6-metoxiquinoxalina y 2-hidroxi-7-metoxiquinoxalina:

5.

10.

15.

20.



25.

30.

Como ejemplos de los ésteres, respectivamente halogenuros de amidas de ésteres, respectivamente halogenuros de amidas de ácidos fosfóricos, fosfónicos, tionofosfóricos y tionofosfónicos, en detalle, sean mencionados: los halogenuros de diamidas de ácidos N,N,N',N'-tetrametilfosfórico y N,N,N',N'-tetraetilfosfórico y los correspondientes tiono-aná-



- logos; además, los halogenuros de ésteres de amidas de los ácidos N,N-dimetil-O-metil-fosfórico, N,N-dimetil-O-etil-fosfórico, N,N-dimetil-O-n-propil-fosfórico, N,N-dimetil-O-isopropil-fosfórico, N,N-dimetil-O-n-butyl-fosfórico, N,N-dimetil-O-sec-butyl-fosfórico, N,N-dimetil-O-ter-butyl-fosfórico, N,N-dimetil-O-iso-butyl-fosfórico, N,N-dimetil-O-(3-etilhexil)-fosfórico, N,N-dimetil-O-hexil-fosfórico y los correspondientes tiono-análogos; además, halogenuros de ésteres de los ácidos O,O-dimetilfosfórico, O,O-diethylfosfórico, O,O-di-n-propilfosfórico, O,O-di-isopropilfosfórico, O,O-di-n-butylfosfórico, O,O-di-sec-butylfosfórico, O,O-di-ter-butylfosfórico, O,O-di-iso-butyl-fosfórico y los correspondientes tiono-análogos; además, halogenuros de ésteres de los ácidos O-metilfosfónico, O-etilfosfónico, O-n-propilfosfónico, O-iso-propilfosfónico, O-n-butylfosfónico, O-iso-butylfosfónico, O-ter-butylfosfónico, O-sec-butylfosfónico, O-pentilfosfónico, O-2-metil-butyl-fosfónico, O-hexilfosfónico, O-2-metil-pentil(4)-fosfónico, O-2-etil-butyl(1)-fosfónico, O-2,2-dimetil-butyl(1)-fosfónico, O-octilfosfónico, O-2-etil-hexil-fosfónico, O-2,2-dimetil-hexilbenbenceno-fosfónico, O-2,2-dimetil-metanfosfónico, O,22-dimetil-etano-fosfónico, O-2,2-dimetil-propanofosfónico, O-2,2-dimetil-butanofosfónico y los correspondientes tiono-análogos.

- El procedimiento de preparación es llevado a cabo preferiblemente con el empleo concomitante de disolventes o diluyentes apropiados. Como tales entran en consideración prácticamente todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen principalmente hidrocarburos alifáticos y aromáticos eventualmente clorados, tales como benceno, tolueno, xileno, bencina, cloruro de metileno, cloroformo, tetraclo-



5. ruro de carbono, clorobenceno; éteres, tales como p.ej. éter dietílico, éter dibutílico, dioxano, además, cetonas, p.ej. acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona y metilisobutylcetona; además, nitrilos, tales como acetonitrilo y propionitrilo.

10. Como agentes aceptores de ácidos pueden encontrar aplicación todos los usuales agentes ligadores de ácidos. Comprobaron ser particularmente eficaces carbonatos y alcoholatos alcalinos, tales como carbonato de sodio, carbonato de potasio, metilatos y etilatos de sodio y de potasio; además, aminas alifáticas, aromáticas y heterocíclicas, p.ej. trietilamina, dimetilamina, dimetilanilina, dimetilbencilamina y piridina.

15. La temperatura de reacción puede variar dentro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja entre 0° y 120°C, preferiblemente entre 20° y 75°C.

Por lo general, la reacción es llevada a cabo a la presión normal.

20. Para la realización del procedimiento, se hacen reaccionar las sustancias de partida en una relación molar en un disolvente apropiado en presencia de un agente ligador de ácidos. Después de una agitación posterior durante una hasta varias horas, se elabora en forma usual, recogándose la mezcla de reacción con un disolvente orgánico, p.ej. benceno, eliminándose los componentes solubles por lavado con agua y lejía de sosa, secándose la fase bencénica y concentrándose la misma.

25. Si se presentan los compuestos en forma cristalina, para su caracterización sirve el punto de fusión.

30. Si los compuestos se presenta en forma de aceites



5. incoloros hasta débilmente coloreado, en la mayoría de los casos pueden ser purificados por destilación o, en el caso de que se descomponen fácilmente, por la llamada "destilación de comienzo", vale decir, por calentamiento prolongado bajo presión reducida a temperaturas moderadamente elevadas son liberados de los últimos componentes volátiles y así purificados. Para su caracterización sirve sobre todo el índice de refracción.

10. Como ya se ha mencionado varias veces, los nuevos ésteres, respectivamente amidas de ésteres, de ácidos quinoxalilfosfóricos, -fosfónicos, -tionofosfóricos y -tionofosfónicos se distinguen por una sobresaliente eficacia insecticida, particularmente contra insectos en el suelo, y acaricida contra parásitos de plantas, de provisiones y antihigiénicos.

15. Tienen un buen efecto contra insectos tanto chupadores como mordedores y contra ácaros (Acarina). Al mismo tiempo muestran una baja fitotoxicidad y, en parte, también propiedades fungicidas.

20. A los insectos chupadores pertenecen esencialmente pulgones (Aphidae), tales como el pulgón verde del duraznero (*Myzus persicae*), el pulgón negro de las habichuelas (*Doralis fabae*), el pulgón de la avena (*Rhopalosiphum padi*), el pulgón de las arvejas (*Macrosiphum pisi*), el pulgón de las papas (*Macrosiphum solanifolii*); además, el pulgón de agalla del grosellero (*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 (*Coccina*), por ejemplo, la cochinilla de la hiedra (*Aspidiotus hederæ*) la cochinilla de los agrinos (*Lecanium hesperidum*), así como el pulgón pegajoso

25.

30.



(*Pseudococcus maritimus*); tisanópteros (*Thysanoptera*), tales como *Hercinothrips femoralis*, y chinches, por ejemplo, la chinche de las remolachas (*Piesma quadrata*), la chincha del algodón (*Dysdercus intermedium*), la chinche de cama (*Cimex lectularius*), la chinche ferez (*Rhodnius prolixus*) y la chinche de Chagas (*Triatoma infestans*); además, cigarras, tales como *Euscelis bilobatus* y *Nephotettix bipunctatus*.

En cuanto a los insectos mordedores, principalmente han de mencionarse las orugas de mariposas (*Lepidoptera*), tales como la palomilla de las coles (*Plutella maculipennis*), la lagarta peluda (*Lymantria dispar*), la esfinge ano de oro (*Euproctis chryorrhoea*), la oruga de librea (*Malacosoma neustria*); además, la noctuela de las coles (*Mamestra brassicae*) y la noctuela de los sembrados (*Agrotis segetum*), la gran piéride de las coles (*Pieris brassicae*), la pequeña falena invernal (*Cheimatobia Brumata*), la lagarta pequeña de la encina (*Tortrix viridana*), la oruga negra de antiope (*Laphygma frugiperda*) y la rosquilla negra del algodón egipcio (*Prudenia litura*); además, la polilla de textiles (*Hyponomeuta padella*), la polilla de la harina (*Ephestia Kühniella*) y la gran polilla de la cera (*Galleria melonella*).

Además, a los insectos mordedores pertenecen los coleópteros (*Coleoptera*), p.ej. el gorgojo (*Sitophilus granarius*)=(*Calandra granaria*), la dorifora (*Leptinotarsa decemlineata*), la crisomela de la romaza (*Gastrophysa viridula*), la crisomela del rábano picante (*Phaedon cochleariae*), el escarabajo brillante de la colza (*Meligethes aeneus*), el coleóptero del frambueso (*Byturus tomentosus*), el gorgojo de las habichuelas (*Bruchidius = Acanthoscelides obtectus*), el dermesto (*Dermestes frischi*), el escarabajo de Khapra (*Trogo-*



- derma granarium), el gorgojo pardo rojizo de la harina de arroz o tribolio castaño (*Tribolium castaneum*), el gorgojo del maíz (Calandra o *Sitophilus zeamais*), el anobio de pán (*Stegobium paniceum*), el tenobrio común (*Tenebrio molitor*)
5. y la carcoma dentada de los cereales (*Oryzaephilus surinamensis*), pero también las especies que habitan en la tierra, p.ej. larvas de eláteros (*Agriotes spec.*) y larvas de abejorros (*Melolontha melolontha*); cucarachas, tales como la cucaracha alemana (*Blattella germanica*), la cucaracha americana (*Periplaneta americana*), la cucaracha de Madeira (*Leucophaea o Rhyparobia madeirae*), la cucaracha negra de las cocinas (*Blatta orientalis*), la cucaracha gigante (*Blaberus giganteus*) y la cucaracha gigante negra (*Blaberus fuscus*), así como *Henschoutedia flexivitta*; además, ortópteros, p.ej. el grillo
10. (*Acheta domesticus*); comejenes tales como los comejenes de tierra (*Reticulitermes flavipes*) e himenópteros, tales como las hormigas, la hormiga de la pradera (*Lasius niger*).
- 15.

- Los dípteros comprenden esencialmente las moscas, tales como las drosófilas (*Drosophila melanogaster*), la mosca de frutas del Mediterráneo (*Ceratitis capitata*), la mosca doméstica (*Musca doméstica*), la pequeña mosca doméstica (*Fannia canicularis*), la mosca brillante (*Phormia aegina*) y el moscón azul de la carne (*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*).
- 20.
- 25.

- A los ácaros (*Acari*) pertenecen particularmente los ácaros hiladores (*Tetranychidae*), tales como el ácaro hilador de habichuelas (*Tetranychus telarius* = *Tetranychus althaeae* o
- 30.



5. Tetranychus urticae) y el ácaro hilador de los frutales (Paratetranychus pilosus = Panonychus ulmi), ácaros de agallas, p.ej. el ácaro de agalla del grosellero (Eriophyes ribis) y tarsonemidos, p.ej. el ácaro amarillo o de la punta de brotes (Hemitarsonemus latus) y el ácaro del fresal o de ciclámenes (Tarsonemus pallidus); finalmente el arador del cuero (Ornithodoros moubata).

10. En la aplicación contra insectos nocivos para la higiene y provisiones, particularmente moscas y mosquitos, los productos del procedimiento se distinguen, además, por un excelente efecto residual sobre madera y arcilla, así como por una buena resistencia a álcalis sobre bases encaladas.

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

20. 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, polvos rociables, pastas, polvos solubles, agentes de espolvoreo y granulados. La aplicación es efectuada en la forma usual, p.ej. por rociada, pulverización, nebulización, espolvoreo, esparcimiento, fumigación, gasificación, riego, desinfección o incrustación.

25. Las concentraciones de la sustancia activa en las preparaciones listas para aplicar, pueden variar dentro de límites amplios. Por lo general, están entre 0,0001 y 10 %, preferiblemente entre 0,01 y 1 %.

30. Las sustancias activas pueden ser aplicadas también con buen resultado en el procedimiento de volumen ultra-bajo,



donde es posible aplicar formulaciones de hasta un 95 % o hasta de un 100 %.

- Según su finalidad de aplicación, las nuevas sustancias activas pueden ser elaboradas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas formulaciones son producidas en forma conocida, p.ej. mezclándose las sustancias activas con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos y/o sustancias de vehículo, eventualmente con el empleo de agentes tensioactivos, vale decir, emulsivos y/o agentes dispersantes, pudiendo emplearse, p.ej. en el caso de la utilización del agua como diluyente, eventualmente disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Entran en consideración esencialmente, como disolventes auxiliares. Entran en consideración esencialmente, como disolventes líquidos: hidrocarburos aromáticos (p.ej. xileno, benceno), hidrocarburos aromáticos clorados (p.ej. clorobencenos), parafinas (p.ej. fracciones de aceite mineral), alcoholes (p.ej. metanol, butanol), disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo, así como agua; como sustancias sólidas de vehículo: minerales naturales molidos (p.ej. caolines, arcillas, talco, creta) y minerales sintéticos molidos (p.ej. 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, p.ej. éteres alquilarilpoliglicólicos, sulfonatos alquílicos y arílicos; como agentes dispersantes: p.ej. lignina, lejías de desecho de sulfito, metil-celulosa.

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



activas conocidas.

Ejemplo A.

Ensayo con *Plutella*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

5. Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

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

10.

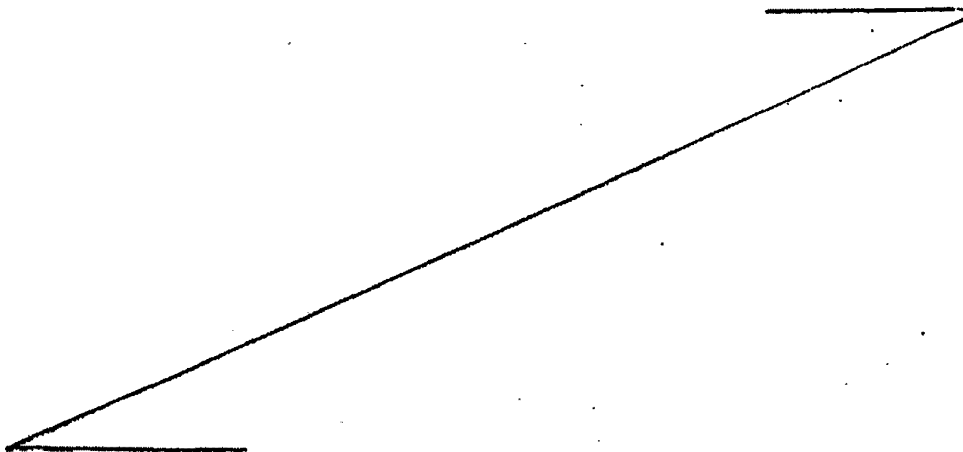
Se pulveriza la preparación de sustancia activa sobre hojas de col (*Brassica oleracea*) hasta su mojadura al grado de rocío, y sobre las hojas se colocan orugas de la palomilla de las coles (*Plutella maculipennis*).

15.

Al cabo de los tiempos indicados, se determina en % el grado de destrucción, significando 100 % que fueron matadas todas las orugas, mientras que 0 % significa que no fué matada ninguna oruga.

20.

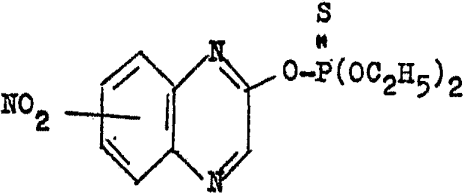
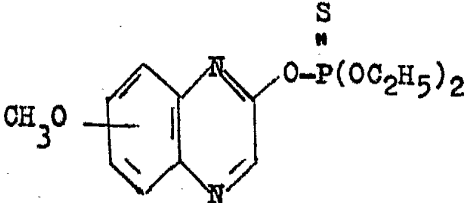
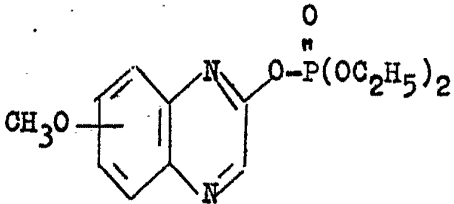
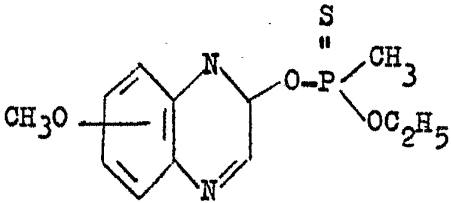
Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de la evaluación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla.





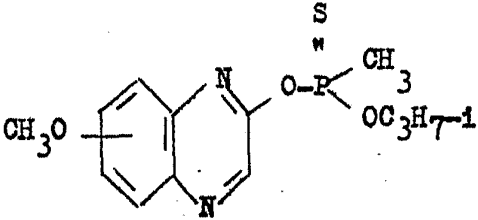
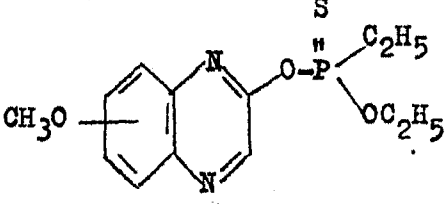
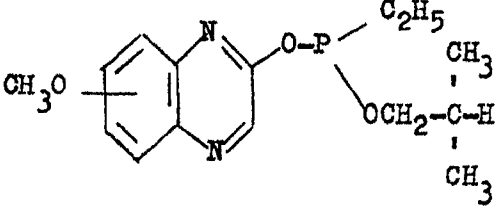
T A B L A 1
(Insectos nocivos para plantas)

Ensayo con *Plutella*

Sustancias activas	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
 <p>(conocido)</p>	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 30</p>
	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 30</p>
	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 50</p>
	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 100</p>



T A B L A 1 (Continuación)
 (Insectos nocivos para plantas)
 Ensayo con Plutella

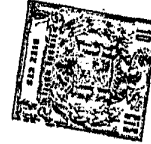
Sustancias activas	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 95</p>
	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 90</p>
	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 30</p>



T A B L A 1 (Continuación)
(Insectos nocivos para plantas)

Ensayo con Plutella

Sustancias activas	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
<chem>CCOP(=S)(CC)CCc1nc2c(ncn2C)c1OC</chem>	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 80 30</p>
<chem>COP(=S)(OC)c1nc2c(ncn2C)c1OC</chem>	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 95 50</p>
<chem>CCOP(=S)CCc1nc2c(ncn2C)c1OC</chem>	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 60</p>



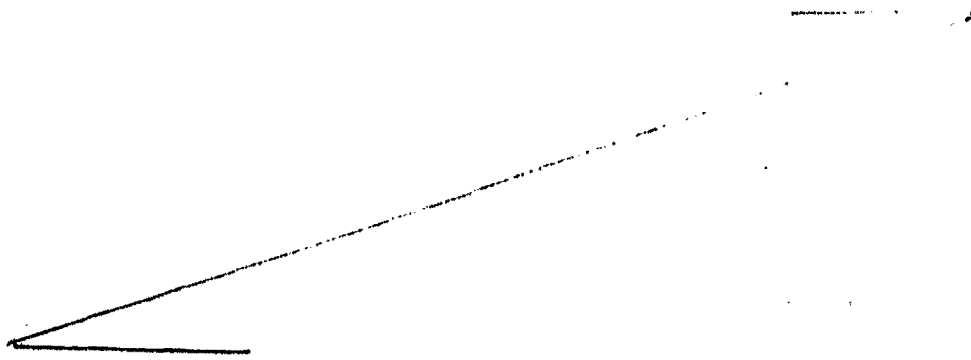
Ejemplo B.

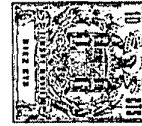
Ensayo con Myzus (efecto sistemático)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

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 del disolvente que contiene la cantidad indicada del emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.
10. Con la preparación de sustancia activa se riegan plantas de col (*Brassica oleracea*) fuertemente atacadas por el pulgón del duraznero (*Myzus persicae*), en forma tal que la preparación de sustancia activa penetra en el suelo, sin mojar las hojas de las plantas de col. La sustancia activa es absorbida por las plantas de col desde el suelo y así llega a las hojas atacadas.
15. Al cabo de los tiempos indicados; se determina en % el grado de destrucción, significando 100 % que fueron matados todos los pulgones, mientras que 0 % significa, que no fué matado ningún pulgón.
20. Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla:

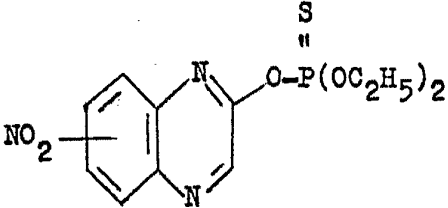
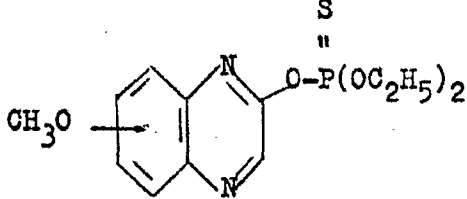
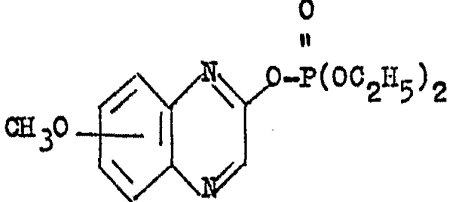




T A B L A 2

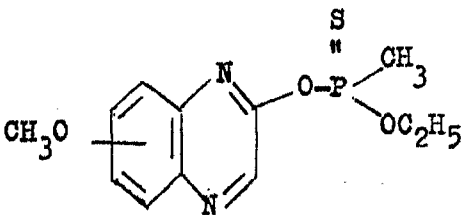
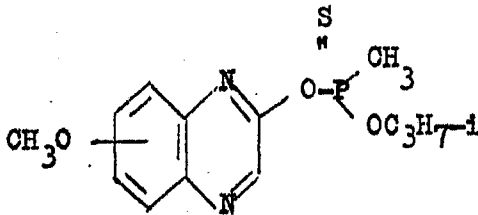
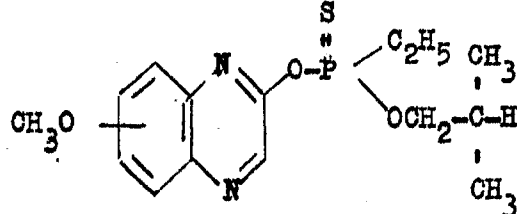
(Insectos nocivos para plantas)

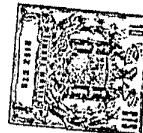
Ensayo con Myzus

Sustancias activas	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
 <p>(conocido)</p>	<p>0,1 0,01</p>	<p>98 40</p>
	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 100</p>
	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 50</p>



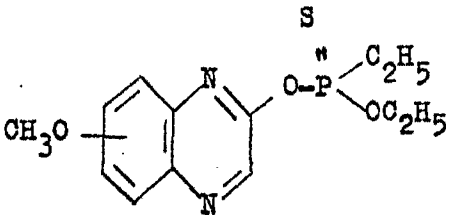
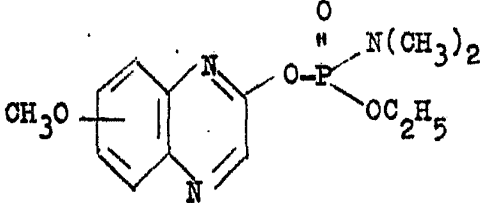
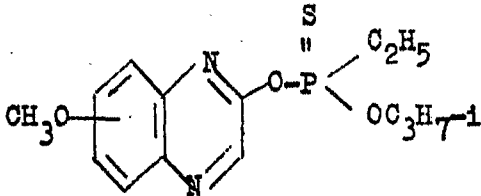
T A B L A 2 (Continuación)
(Insectos nocivos para plantas)
Ensayo con Myzus

Sustancias activas	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
	<p style="text-align: center;">0,1 0,01 0,001</p>	<p style="text-align: center;">100 100 98</p>
	<p style="text-align: center;">0,1 0,01 0,001 0,0001</p>	<p style="text-align: center;">100 100 100 50</p>
	<p style="text-align: center;">0,1 0,01 0,001 0,0001</p>	<p style="text-align: center;">100 100 75 30</p>



T A B L A 2 (Continuación)
(Insectos nocivos para plantas)

Ensayo con Myzus

Sustancias activas	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
	<p>0,1 0,01 0,001 0,0001</p>	<p>100 100 99 80</p>
	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 98</p>
	<p>0,1 0,01 0,001 0,0001</p>	<p>100 100 100 98</p>



Ejemplo C.

Ensayo con *Tetranychus* (resistente)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

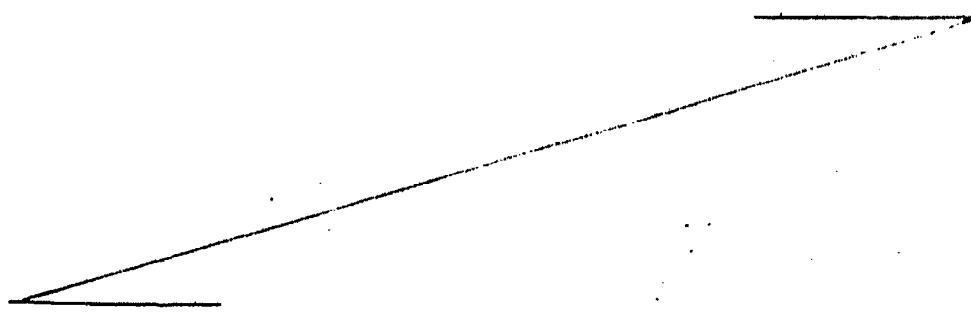
Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

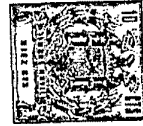
5. Para la producción de una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente que contiene la cantidad indicada del emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

10. La preparación de sustancia activa es pulverizada sobre plantas de habichuela (*Phaseolus vulgaris*) de una altura de 10 a 30 cm, hasta su mojadura al grado de formación de gotas. Estas plantas de habichuela están fuertemente atacadas por ácaros hiladores comunes (*Tetranychus urticae*) en todos sus estados de desarrollo.

15. Al cabo de los tiempos indicados, se determina la eficacia de la preparación de sustancia activa, contando los ácaros muertos. El grado de destrucción así obtenido es indicado en %, significando 100 % que fueron matados todos los ácaros hiladores, mientras que 0 % significa que no fué matado ningún ácaro hilador.

20. Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla:

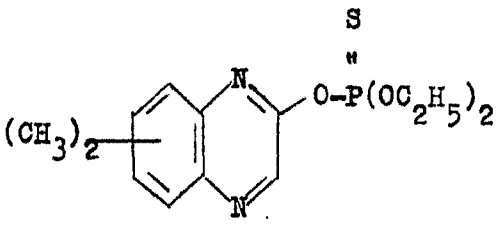
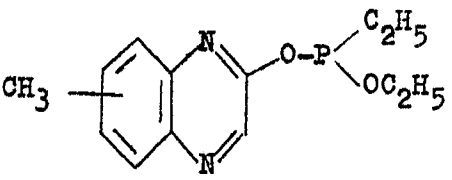
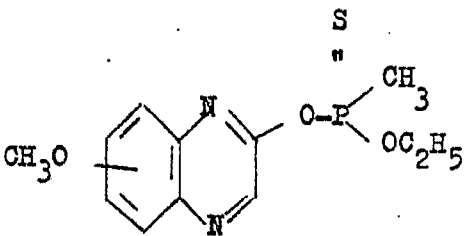




T A B L A 3

(Acaros nocivos para plantas)

Ensayo con Tetranychus (resistente)

Sustancias activas	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 2 días
<p style="text-align: center;"></p> <p style="text-align: center;">(conocido)</p>	0,1	0
<p style="text-align: center;"></p> <p style="text-align: center;">(conocido)</p>	0,1	20
<p style="text-align: center;"></p>	0,1	99



Ejemplo D.

Ensayo de concentración límite/insectos que habitan en el suelo.

Insecto de ensayo: *Phorbia brassicae*-cresas en el suelo.

5. Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

10. 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, se agrega la cantidad indicada de emulsivo y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

15. Se mezcla la preparación de sustancia activa íntimamente con tierra. En ésto, la concentración de la sustancia activa en preparación es prácticamente sin importancia, decisiva es tan solo la cantidad en peso de la sustancia activa por unidad de volumen de tierra, cuya cantidad de sustancia activa se indica en ppm (por ejemplo mg/l). Se introduce la tierra en macetas y se guardan las macetas a la temperatura ambiente. Al cabo de 24 horas, se introducen los animales de ensayo en la tierra tratada y al cabo de 20. otras 48 horas se determina el grado de efecto de la sustancia activa en %, contándose los insectos de ensayo muertos y vivos. El grado de efecto es de 100 %, si fueron matados todos los insectos de ensayo, y es de 0 %, si vive un número de insectos de ensayo exactamente igual a aquél en la 25. tierra testigo no tratada.

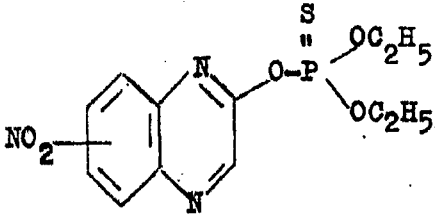
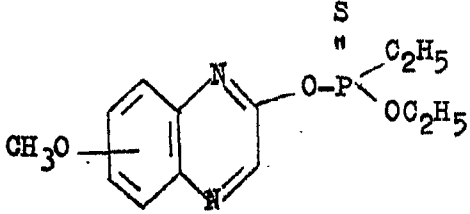
Las sustancias activas, las cantidades de aplicación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla 4:



T A B L A 4

(Insecticidas contra insectos habitantes en el suelo)

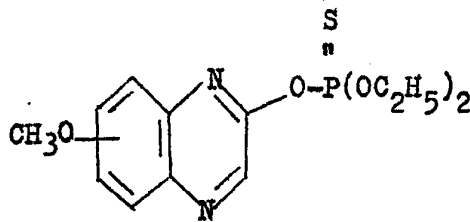
Phorbia brassicae - cresas en el suelo

Sustancia activa (constitución)	concentración de la sustancia activa en ppm			grado de destrucción en %
	20	10	5	
 <p>(conocido)</p>				2,5.
	100	100	90	20

Ejemplos de Preparación

Ejemplo 1

25.



30.

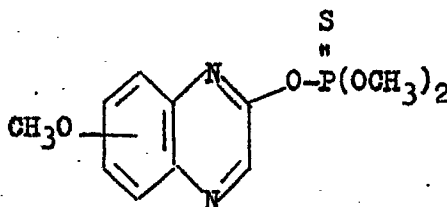
44 g (0,25 moles) de 2-hidroxi-6-(7)-metoxi-quinolina y 40 g de carbonato de potasio se calientan en 300 ml



5. de acetonitrilo a la temperatura de ebullición durante 30 minutos. A 70°C, se instilan en la mezcla de reacción 47 g (0,25 moles) de cloruro 0,0-dietiltiofosforílico y se sigue agitando durante 4 horas con reflujo. Se enfría, se recoge la mezcla con 300 ml de benceno, se lavan los componentes solubles con agua, luego con NaOH 1-normal y entonces nuevamente con agua, se seca la solución bencénica sobre sulfato de sodio y se la concentra por evaporación en vacío. Se disuelve el residuo cristalizante en alcohol y se enfría. Al
10. cabo de cierto tiempo de reposo, se precipitan cristales blancos que son aislados y secados al aire. Se obtienen 64 g (78 % de la teoría) de éster de ácido 0,0-dietil-0-6(7)-metoxi-quinoxalini(2)-tionofosfórico del P.f. = 60-61°C.

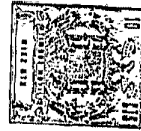
Ejemplo 2.

15.



20.

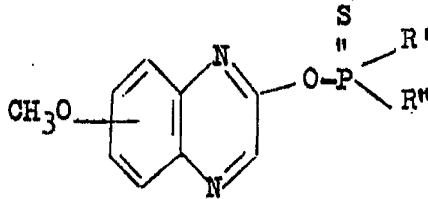
- 52 g (0,3 moles) de 2-hidroxi-6(7)-metoxi-quinoxalina se calienta con 45 g de carbonato de potasio en 300 ml de acetonitrilo a la temperatura de ebullición. Se enfría la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente y en la misma se distribuyen gota a gota 48 g (0,3 moles) de cloruro 0,0-dimetil-tiofosfórico, manteniéndose la temperatura a
25. 20°C. Se agita durante la noche, se calienta todavía durante una hora a 35-40°C y se elabora la mezcla de reacción análogamente al Ejemplo 1. Se obtienen 38 g (42 % de la teoría) de éster de ácido 0,0-dimetil-0-6(7)-metoxiquinoxalini
- 30.




(2)-tionofosfórico del P.f. = 64°C.

En forma análoga a los ejemplos arriba descriptos, pueden prepararse los siguientes compuestos:

5.



10.

Compuesto No.	X	R ⁿ	R ⁱ	rendimiento en %	datos físicos (punto de fusión, índice de refracción)
3	O	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	42	P.f. 49°C
4	O	OC ₃ H ₇ ⁱ	OC ₃ H ₇ ⁱ	53	P.f. 68°C
5	S	OC ₃ H ₇ ⁱ	OC ₃ H ₇ ⁱ	66	P.f. 58°C
6	S	CH ₃	OC ₂ H ₅	45	P.f. 60°C
7	S	CH ₃	OC ₃ H ₇ ⁱ	48	P.f. 70°C
8	S	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	65	P.f. 62°C
9	S	C ₂ H ₅	OC ₃ H ₇ ⁱ	44	P.f. 51°C
10	S	C ₂ H ₅	OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	74	n _D ²⁴ 1,5658
11	S	C ₂ H ₅	OCH ₂ CH(C ₂ H ₅) ₂	78	n _D ²⁴ 1,5505
12	S	C ₂ H ₅	OCH ₂ CH-C ₂ H ₅	84	n _D ²⁴ 1,5465
			C ₄ H ₉		
13	S		OC ₂ H ₅	75	P.f. 69°C
14	O	OC ₂ H ₅	N(CH ₃) ₂	40	n _D ²⁴ 1,5582
15	O	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	35	P.f. 93°C

25.



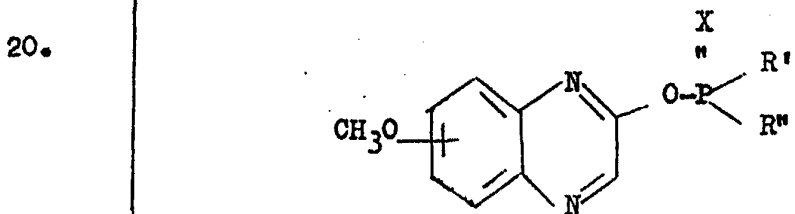
NOTA

5. 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 fecha 4 de septiembre de 1.971, bajo el número P 21 44 391.4; acogiéndose 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 solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:

10. PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES Y AMIDAS DE ESTERES DE ACIDOS QUINOXALIL-(TIONO-)FOSFO-RICOS(-NICOS); caracterizándose por lo siguiente:

15.

1.- Procedimiento para la obtención de ésteres y amidas de ésteres de ácidos quinoxalil-(tiono-)fosfo-vicos(-nicos) de fórmula:



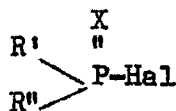
25. en la cual representan R' alcoxi lineal o ramificado con hasta 10 átomos de carbono o dialquilamino con hasta 4 átomos de carbono por radical alquilo, R'' alquilo o alcoxi lineal o ramificado con hasta 6 átomos de carbono, fenilo o dialquil-

30. amino con hasta 4 átomos de carbono por radical alquilo y



CH₃O puede estar tanto en la posición 6, como también en la posición 7, y X representa oxígeno o un átomo de azufre, caracterizado porque ésteres, respectivamente halogenuros de amidas de ésteres, respectivamente halogenuros de amidas de ácidos fosfóricos, fosfónicos, tionofosfóricos y tionofosfónicos de la fórmula

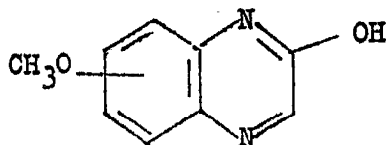
5.



10.

en la cual R', R'' y X tienen los significados arriba indicados y Hal representa un átomo de halógeno, preferiblemente de cloro, se hacen reaccionar con derivados de 2-hidroxiquinaxalina de la fórmula

15.



20.

en la cual CH₃O puede estar tanto en la posición 6, como también en la posición 7, en forma de sus sales alcalinas o alcalino-térreas o de amonio o en presencia de un agente ligador de ácidos, en presencia de disolventes orgánicos inertes, a temperaturas comprendidas entre 0 y 120°C, preferentemente comprendidas entre 20 y 75°C.-

25.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como disolventes orgánicos se emplean benceno, tolueno o xileno.

30.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de un



aceptor de ácido.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como aceptor de ácido se emplea hidróxido sódico o potásico, carbonato sódico o potásico.

5.

5.- Procedimiento para la obtención de ésteres y amidas de ésteres de ácidos quinoxalil-(tiono-)fosfo-ricos(-nicos), tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10.

Esta Memoria consta de 29 hojas escritas a máquina por una sola cara.

- 2 SET. 1972

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.-

J. GOMEZ ACEBO Y MUJER
p. p. Firmados L. Goela Fernández