

422212

PATENTE DE INVENCIÓN

Le A 14 760-Sp.



Int. Cl. ² : C07F//A01N

422212

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES Y AMIDAS DE ESTERES DE
ACIDOS O-TRIAZOLILITIONOFOSFORICOS Y O-TRIAZOLILITIONOFOSFONICOS

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos ésteres y amidas de ésteres de ácidos O-triazolilitionofosfóricos y O-triazolilitionofosfónicos que tienen propiedades insecticidas y acaricidas.

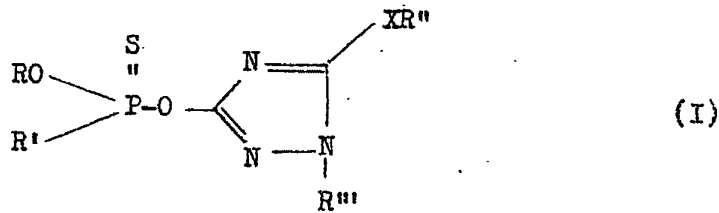
5. Ya es conocido que ésteres de ácidos pirazoltionofosfóricos



fosfóricos, por ejemplo el éster O,O-dimetil- u O,O-diethyl-O- β -metilpirazol(5)il7-tionofosfórico, tienen propiedades insecticidas y acaricidas (compárese: Patente norteamericana No. 2.754.244).

5.

Ahora se ha encontrado que los nuevos ésteres y amidas de ésteres de ácidos O-triazoliltionofosfóricos y O-triazoliltionofosfónicos de la fórmula:



10.

en la que R y R''' son cada uno alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, R' es alquilo, alcoxi o alquilamino cada uno con 1 a 6 átomos de carbono o fenilo, R'' es alquilo o cianoalquilo cada uno con 1 a 4 átomos de carbono o alqueno con 3 a 4 átomos de carbono y X es oxígeno o azufre, tienen fuertes propiedades insecticidas y acaricidas.

15.

Además, se ha encontrado que los nuevos ésteres y amidas de ésteres y amidas de ésteres de ácidos O-triazoliltionofosfóricos y O-triazoliltionofosfónicos de la constitución (I) son obtenidos de tal manera que halogenuros de ésteres, respectivamente de amidas de ésteres, de ácidos tionofosfóricos, respectivamente tionofosfónicos, de la fórmula:

20.



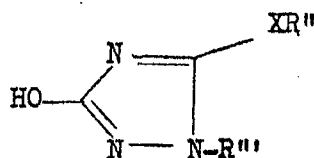
en la cual R y R' tienen los significados arriba definidos y Hal representa un átomo de halógeno, preferiblemente un átomo de cloro, se hacen reaccionar con derivados de tri-

25.

422212



azolilo de la fórmula



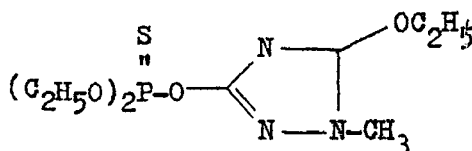
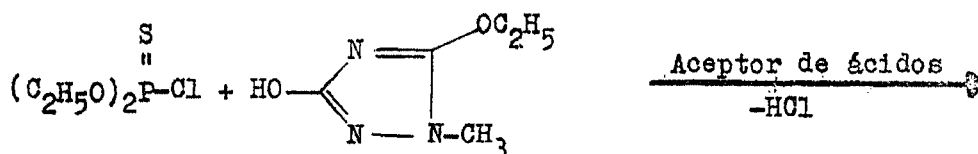
(III)

5. en la cual X, R'' y R''' tienen los significados arriba indicados, en presencia de un aceptor de ácidos o en forma de las correspondientes sales alcalinas, alcalinotérreas o de amonio.
10. Sorprendentemente, los ésteres y amidas de ésteres de ácidos O-triazoliltionofosfóricos y O-triazolilfosfónicos según la invención muestran un efecto insecticida, particularmente contra insectos habitantes en el suelo, y acaricida superior a aquel de los compuestos anteriormente conocidos de una constitución análoga y de igual orientación de actividad. Los nuevos productos pueden ser aplicados no solamente contra insectos nocivos para plantas, sino también contra insectos nocivos para provisiones y antihigiénicos y/o en el sector de la veterinaria contra ectoparasitos, tales como por ejemplo garrapatas y larvas parasitarias de moscas. Por consiguiente, representan un verdadero enriquecimiento de la técnica. Además, las nuevas sustancias contribuyen a la reducción de la gran demanda de siempre nuevos preparados en el sector de la lucha contra las plagas. Esta demanda proviene del hecho de que a los insecticidas corrientes en el comercio se imponen, justamente también en atención a cuestiones de la protección del medio ambiente, exigencias cada vez más severas, tales como menor toxicidad para animales de sangre caliente y menor
- 15.
- 20.
- 25.



fitotoxicidad, descomposición rápida en y sobre las plantas en breves tiempos de carencia, eficacia contra parásitos resistentes, etc.

5. Si, como materiales de partida se emplean, por ejemplo, el cloruro de diéster del ácido O,O-dietiltionofosfórico y el 1-metil-3-hidroxi-5-etoxitriazol-(1,2,4), el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:



10. Las sustancias de partida a emplear están terminantemente definidas en forma general por las fórmulas (II) y (III). De preferencia, sin embargo, R representa alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono; R' representa preferiblemente alquilamino o alquilo lineal o ramificado cada uno con 1 a 4 átomos de carbono o fenilo, mientras R'' representa preferiblemente alquilo lineal o ramificado con 1 a 3 átomos de carbono.
- 15.

20. Los derivados de ácidos tionofosfórico y tionofosfónico (II) a emplear como sustancias de partida, son conocidos de la literatura y pueden ser preparados según procedimientos conocidos.

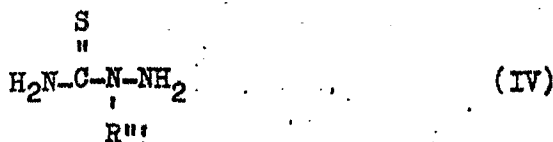
Como ejemplos de estos derivados, en detalle, sean mencionados: cloro de éster de ácido O,O-dimetil-



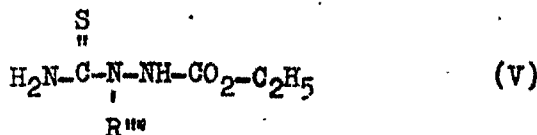
5. O,O-dietil-, O,O-di-n-propil-, O,O-di-isopropil-, O,O-di-n-butil-, O,O-di-ter-butil-, O-etil-O-n-propil-, O-etil-O-isopropil- u O-etil-n-butiltionofosfórico; además, cloruro de éster de ácido O-metil-, O-etil-, O-n-propil-, O-isopropil-, O-n-butil-, O-isobutil-, O-sec-butil-, O-ter-butilmetano o -etano-, -propano- o -fenil-tionofosfónico, así como cloruro de éster de amida de ácido O-metil-N-metil-, O-etil-N-metil-, O-n-propil-N-metil-, O-isopropil-N-metil-, O-n-butil-N-metil-, O-metil-N-etil-, O-etil-N-n-propil-, 10. O-etil-N-isopropil-, O-n-propil-N-etil-, O-isopropil-N-etil- u O-n-propil-N-etiltionofosfórico.

Los triazoles en parte nuevos de la fórmula (III) pueden ser producidos según procedimientos en principio conocidos y es decir:

15. a) en el caso de que X representa un átomo de azufre, los derivados conocidos de tiosemicarbazidas de la fórmula



20. se hacen reaccionar por ejemplo con éster dietílico de ácido pirocarbónico a formar productos intermedios de la siguiente fórmula:

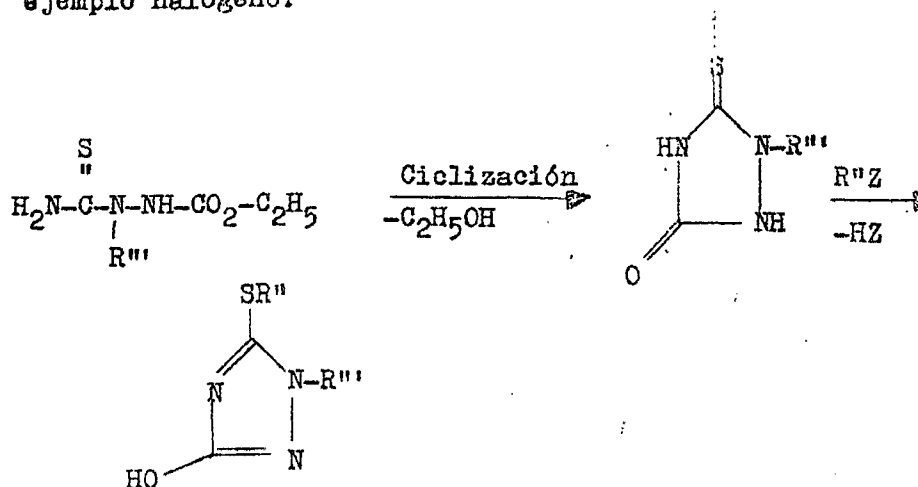


25. teniendo en estas fórmulas R''' el significado arriba indicado, sometiéndose los compuestos de la fórmula (V) a la ciclización y haciéndose reaccionar los mismos, por ejemplo según el siguiente esquema, con un componente de la fórmula

422212



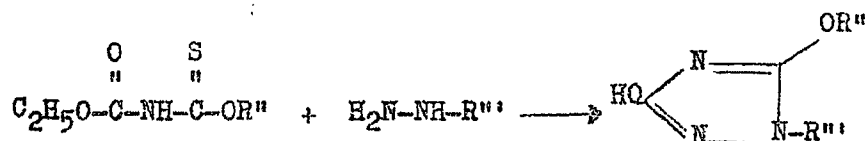
R^mZ, en la cual Z es un radical fácilmente saliente, por ejemplo halógeno:



5. b) en el caso de que X representa un átomo de oxígeno, éster etílico de ácido clorofórmico se hace reaccionar con sulfocianuro potásico y subsiguientemente con alcohol a formar compuestos de la fórmula:



10. en la cual Rⁿ tiene el significado arriba indicado, y éstos productos intermedios entonces se someten, en presencia de derivados de hidrazina, a la ciclización según el siguiente esquema:



15. Como ejemplos de los derivados de triazolilo (III) a reaccionar según el procedimiento, sean detallados:

1-metil-, 1-etil-, 1-n-propil-, 1-isopropil-3-hidroxi-5-metoxitriazolilo-(1,2,4); además, los correspondientes -5-etoxi-, -5-n-propoxi-, -5-isopropoxi-, -5-metil-

422212



tio-, -5-etiltio-, -5-n-propiltio-, -5-isopropiltio-, -5-aliloxi-, -5-aliltio-, -5-cianometiloxi- y -5-cianometiltio-derivados.

5. El procedimiento de producción es realizado preferiblemente con el empleo concomitante de disolventes y diluyentes apropiados. Como tales entran en consideración prácticamente todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen particularmente hidrocarburos alifáticos y aromáticos eventualmente clorados, tales como benceno, 10. tolueno, xileno, bencina (nafta), cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno; éteres, por ejemplo, éter dietílico, éter dibutilico, dioxano; además, cetonas, por ejemplo acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona y metilisobutilcetona; además, nitrilos, tales como 15. acetonitrilo y propionitrilo.

- Como aceptores de ácidos pueden encontrar aplicación todos los usuales agentes ligadores de ácidos. Comprobaron ser particularmente eficaces carbonatos y alcoholatos de álcalis, tales como carbonatos, metilatos y etilatos de 20. sodio y potasio; además, aminas alifáticas, aromáticas o heterocíclicas, por ejemplo, trietilamina, dimetilamina, dimetilanilina, dimetilbencilamina y piridina.

- La temperatura de reacción puede variar dentro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja entre 0° y 25. 120°C, preferiblemente entre 20° y 70°C, y se deja proceder la reacción generalmente a la presión normal.

- Para la realización del procedimiento, se aplican las sustancias de partida, por lo general, en relaciones equimolares, un exceso de uno u otro de los componentes generalmente no aporta ninguna ventaja esencial. La reacción es 30.



- llevada a cabo preferiblemente en presencia de uno de los disolventes arriba citados eventualmente en presencia de un aceptor de ácidos a las temperaturas indicadas. Después de un tiempo de reacción de una a varias horas a temperaturas elevadas,
5. se enfría la preparación, se vierte la mezcla de reacción en agua y se la recoge en un disolvente orgánico, por ejemplo benceno. Subsiguientemente se elabora la mezcla en forma usual por secamiento de la fase orgánica, por evaporación del disolvente y eventualmente por destilación del residuo.
10. En la mayoría de los casos, los nuevos compuestos se presentan en forma de aceites que, en parte, no pueden ser destilados sin descomposición, pero pueden ser liberados de los últimos componentes volátiles y así purificados por la llamada "destilación inicial", vale decir, por calentamiento prolongado bajo presión reducida a temperaturas moderadamente elevadas. Para su caracterización sirve, sobre todo, el índice de refracción.
15. Como ya se ha mencionado repetidas veces, los ésteres y amidas de ésteres de ácidos O-triazoliltionofosfóricos y O-triazoliltionofosfónicos se distinguen por una sobresaliente
20. eficacia insecticida, especialmente contra insectos habitantes en el suelo, y acaricida contra insectos nocivos para plantas y provisiones y antihigiénicos, así como en el sector de la veterinaria contra ectoparásitos de animales, tales como garrapatas y larvas parasitarias de moscas. A una baja fitotoxici-
25. dad ejercen un buen efecto contra insectos tanto chupadores como mordedores.
30. Por esta razón, los compuestos según la invención pueden ser aplicados con buen resultado, como agentes para la lucha contra las plagas, en la tarea de la protección de plantas, así como en la tarea de la protección de provisiones, así como en los sectores de la higiene y de la veterinaria.

792212



Entre los insectos chupadores se encuentran esencialmente los pulgones y piojuelos (aphidae), tales como el pulgón verde del duraznero (*Myzus persicae*), el pulgón negro de las habas (*Doralis Fabae*), el pulgón de la avena (*Rhopalosiphum padi*), el pulgón de guisantes (*Macrosiphum silanifolii*); 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, las cochinillas y los pulgones pegajosos (*Coccina*), por ejemplo, el pulgón de hiedra (*Aspidiotus hederæ*) y las especies *Lecanium hesperidum* y *Pseudococcus maritimus*, los tinasópteros, tales como *Hercinothrips femoralis* y las chinches, por ejemplo, la chinche de remolacha (*Piesma quadrata*), la chinche de algodón (*Dysdercus intermedius*), la chinche de cama (*Cimex lectularius*), la chinche fiera (*Rhodnius prolixus*), la chinche de Chagas (*Triatoma infestans*); además las cigarras, tales como *Euscelis bilobatus* y *Nephotettix bipunctatus*.

En cuanto a los insectos mordedores, se han de mencionar principalmente, las 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 (*Melipotoma neustria*); además la noctuela de las coles (*amestra brassicae*) y la noctuela de la siembra (*Agrotis segetum*), la gran piéride de las coles (*Pieris brassicae*), la pequeña géometra (*Cheimatobia brumata*), el gusano de algodón egipcio (*Prodenia litura*), la tor-

422212



cedora de hojas de encina (*Tortrix viridana*) y el gusano de antiope (*Laphygma frugiperda*); además, la polilla de hilados (*Hiponomeuta padella*), la polilla de harina (*Ephestia Hübnella*) y la gran polilla de cera (*Galleria mellonella*).

5. Además, pertenecen a los insectos mordedores los coleópteros, por ejemplo, el gorgojo (*Sitophilus granarius* = *Calandra granaria*), la dorifora (*Leptinotarsa decamlineata*) el coleóptero de romaza (*Gastrophysa viridula*), la crisomela de hojas de rábanos picantes (10. *Phaedon cochlearias*), el coleóptero brillante de colza (*Meligethes seneus*), el coleóptero de frambuesos (*Byturus tomentosus*), el coleóptero de habichuelas (*Bruchitis* = *Acanthoscelides obtectus*), el desmesto (*Dermestes frischii*), el coleóptero de Krapra (*Trogoderma granarium*), el coleóptero pardo rojizo de la harina de arroz (15. *Tribolium castaneum*), el coleóptero de maíz (*Glendra* o *Sitophilus zeamais*), el anobio de pan (*Stegobium paniceum*), el tenebrión común (*Tenebrio molitor*) y el gorgojo chato (*Oxyzaophilus surinamensis*), pero también las especies que habitan en la tierra, por ejemplo las larvas de los elá- (20. teros (*Agriotes spec.*) y las larvas de los abejorros (*Mololontha mololontha*), las cucarachas, tales como la cucaracha alemana (*Blatella germanica*), la cucaracha americana (*Periplaneta americana*), la cucaracha de Ma- (25. deira (*Leucophaea* o *Rhyparobia madeiroe*), la cucaracha oriental (*Blatta orientalis*), la cucaracha gigante (*Blaberus giganteus*) y la cucaracha negra (*Blaberus fuscus*), así como *Hanschoutedenia flexivitta*, además, los ortópteros, por ejemplo, el grillo (*Gryllus domesti-* (30. *cus*), las termitas, tales como la termita blanca de la



422212

tierra (*Reticulitermes flavipes*) y los himenópteros, tales como las hormigas, por ejemplo, la hormiga de las praderas (*Lasius niger*).

5. Los dípteros comprenden esencialmente las moscas, tales como la mosca de bagazo de manzanos (*Drosophila melanogaster*), la mosca de las frutas del Mediterráneo (*Ceratitis capitata*), la mosca doméstica (*Musca domestica*), la pequeña mosca doméstica (*Fannia canicularis*), la mosca brillante (*Phormia aegina*) y la moscarda
10. (*Calliphora erithrocephala*), así como el tábano (*Stomoxys calcitrans*) además los mosquitos, por ejemplo, los 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 (*Acarí*) pertenecen particularmente los ácaros hiladores (*Tetranychidae*), tales como el ácaro hilador de habichuelas (*Tetranychus telarius* = *Tetranychus urticae*), el ácaro hilador de frutales (*Paratetranychus pilosus* = *Panonychus ulmi*), los ácaros de agallas, por ejemplo, el ácaro de agalla de groselleros
20. (*Eriophyes ribis*) y los tarsonemidos, por ejemplo, el ácaro de las puntas de brotes (*Hemitarsonemus latua*) y el ácaro de ciclámenes (*Tarsonemus pallidus*), finalmente los aradores, tales como el arador de cuero (*Ornithodoros moubata*).
- 25.

- 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
30. como por una buena resistencia a álcalis sobre bases enca-



ladas.

- Las sustancias activas según la invención pueden ser llevadas a las siguientes formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas se preparan en forma en sí conocida por ejemplo por mezclado de las sustancias activas con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos, gases licuados que se encuentran bajo presión y/o sustancias portadoras sólidas, eventualmente bajo utilización de agentes tensioactivos, vale decir emulsionantes y/o dispersantes. En caso de utilización de agua como diluyente, pueden utilizarse, como disolventes auxiliares por ejemplo también solventes orgánicos. Como disolventes líquidos entran basicamente en consideración hidrocarburos aromáticos tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos, hidrocarburos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano, parafinas por ejemplo fracciones de petróleo, alcoholes tales como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres, cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, solventes polares fuertes tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua, bajo agentes diluyentes o portadores gaseosos licuados, se entienden aquellos líquidos que son gaseosos a temperatura normal y bajo presión normal, por ejemplo gases propulsores de aerosol, tales como hidrocarburos halogenados por ejemplo, freón; como portadores sólidos entran en consideración minerales naturales molidos tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulguita, montmorillonita o tierra de diatomeas, y mi-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

48 22 12



- nerales sintéticos molidos, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos, como agentes emulsionantes entran en consideración emulsionantes no iónicos y aniónicos, tales como ésteres polioxietilénicos de ácidos grasos, ésteres polioxietilénicos de alcoholes grasos,
5. por ejemplo éter alquilarilpoliglicólico, alquilsulfonatos, alquilsulfatos y arilsulfonatos; como agentes dispersantes por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.
10. Las sustancias activas según el invento pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas.
- Por lo general, las formulaciones contienen entre 0,1 y 95 % en peso de sustancia activa, preferiblemente entre 0,5 y 90 % en peso.
15. 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
20. espolvoreo y granulados. La aplicación es efectuada en la forma usual, por ejemplo 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 %.
- Las sustancias activas pueden ser aplicadas también con buen resultado en el procedimiento de volumen
- 30.



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

EJEMPLO A

Ensayo con larvas de *Phaedon*.

5. Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

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.

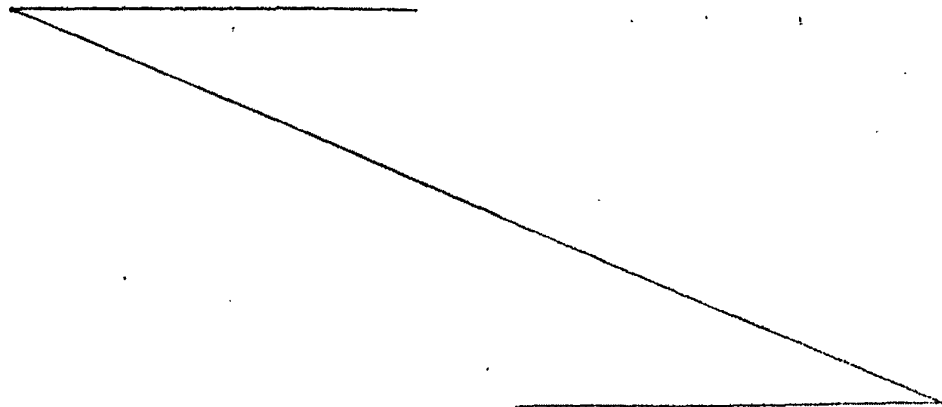
Se rocía la preparación de sustancia activa sobre hojas de col (*Brassica oleracea*) hasta su mojadura al grado de formación de gotas y sobre las hojas se colocan larvas de la crisomela del rábano picante (*Phaedon cochleariae*).

15.

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

20.

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



422212



T A B L A 1

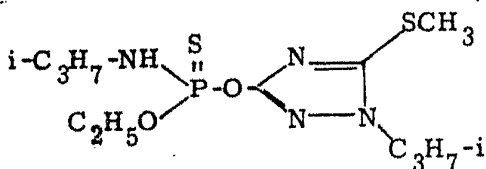
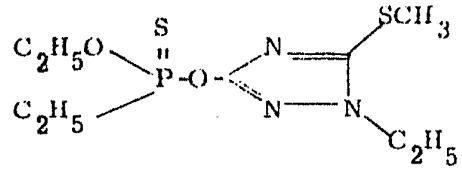
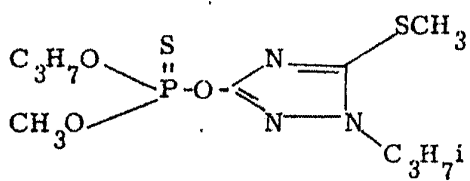
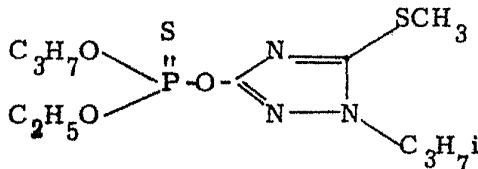
(Ensayo con larvas de Phaeton)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 3 días
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2 \\ \text{H} \end{array}$ <p>(conocido)</p>	0,1	0
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{SCH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0,1 0,01	100 100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{SCH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	0,1 0,01	100 100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{SCH}_3 \\ \text{C}_3\text{H}_7-i \end{array}$	0,1 0,01 0,001	100 100 100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{SCH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0,1 0,01	100 100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{SCH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	0,1 0,01 0,001	100 100 90



T A B L A 1 (Continuación)

(Ensayo con larvas de Phaedon)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 3 días
	0,1	100
	0,01	100
 <p>HOX 5787</p>	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
 <p>HOX 5794</p>	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
 <p>HOX 5793</p>	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100

- 422212



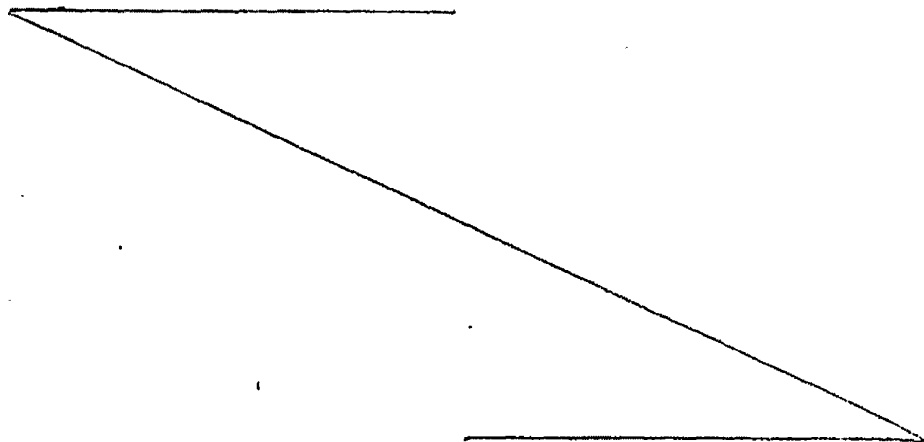
EJEMPLO B

Ensayo con *Plutella*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

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. 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:



422212

- 19 -



T A B L A 2

(Ensayo con Plutella)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 3 días
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(=\text{S})\text{O}-\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2$ (conocido)	0,1	0
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(=\text{S})\text{O}-\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2(\text{SCH}_3)(\text{CH}_3)$	0,1	100
	0,01	100
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(=\text{S})\text{O}-\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2(\text{SCH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$	0,1	100
	0,01	100
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(=\text{S})\text{O}-\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2(\text{SCH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7-i)$	0,001	95
	0,1	100
	0,01	100
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{S})\text{O}-\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2(\text{SCH}_3)(\text{CH}_3)$	0,001	95
	0,1	100
	0,01	100
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{S})\text{O}-\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2(\text{SCH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$	0,001	75
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100

422212



T A B L A 2 (Continuación)
(Ensayo con Plutella)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 3 días
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,1	100
	0,01	100
	0,1	100
	0,01	100
	0,1	100
	0,01	100
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	50
	0,1	100
	0,01	100

422212



T A B L A 2 (Continuación)

(Ensayo con Plutella)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 3 días
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	95
	0,1	100
	0,01	100
<p>HOX 5787</p>	0,1	100
	0,01	100
	0,001	50
<p>HOX 5794</p>	0,1	100
	0,01	100
	0,001	85
<p>HOX 5793</p>	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100



EJEMPLO C

Ensayo con Myzus (efecto por contacto)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

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 rociada sobre plantas de col (*Brassica oleracea*) fuertemente atacadas por el pulgón del duraznero (*Myzus persicae*), hasta su mojadura al grado de formación de gotas.

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:

422212



T A B L A 3

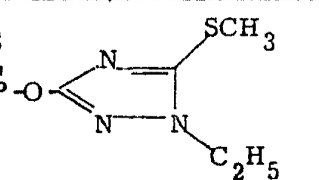
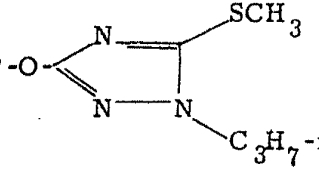
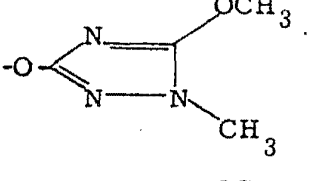
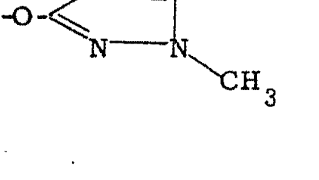
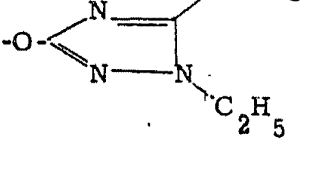
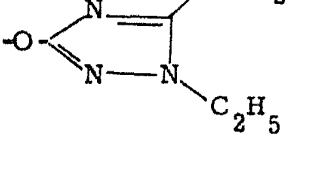
(Ensayo con Myzus)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 1 día
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(=\text{S})\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{CH}_3$ (conocido)	0,1	0
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{S})\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{CH}_3$ (conocido)	0,1	99
	0,01	40
	0,001	0
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(=\text{S})\text{O}-\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_2-\text{SCH}_3$ CH_3	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(=\text{S})\text{O}-\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_2-\text{SCH}_3$ C_2H_5	0,1	100
	0,01	100
	0,001	99
	0,0001	30
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(=\text{S})\text{O}-\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_2-\text{SCH}_3$ C_3H_7-i	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,0001	90
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{S})\text{O}-\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_2-\text{SCH}_3$ CH_3	0,1	100
	0,01	100
	0,001	98



T A B L A 3 (Continuación)

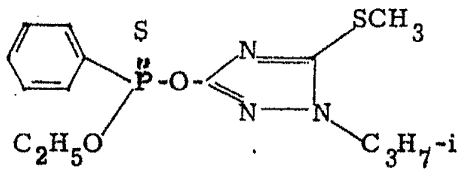
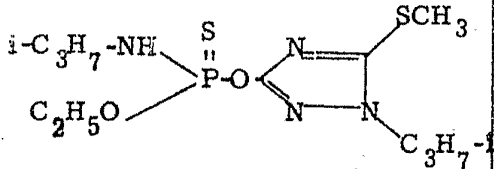
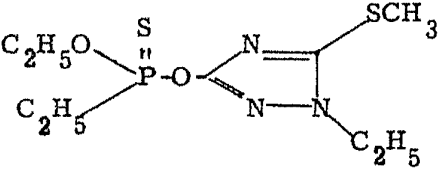
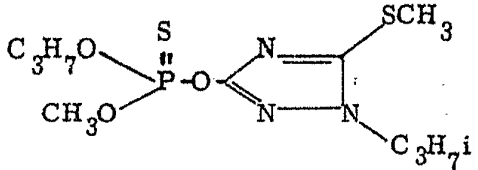
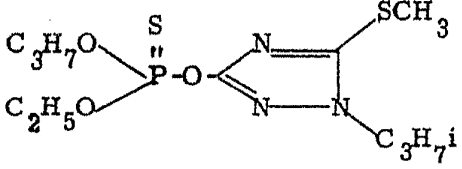
(Ensayo con Myzus)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 1 día
$(C_2H_5O)_2P(=S)-O-$ 	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,0001	80
$(C_2H_5O)_2P(=S)-O-$ 	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
$(C_2H_5O)_2P(=S)-O-$ 	0,1	100
	0,01	100
	0,001	97
$(C_2H_5O)_2P(=S)-O-$ 	0,1	100
	0,01	100
	0,001	45
$(C_2H_5O)_2P(=S)-O-$ 	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
$(C_2H_5O)_2P(=S)-O-$ 	0,1	100
	0,01	100
	0,001	99



T A B L A 3 (Continuación)

(Ensayo con Myzus)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 1 día
	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>99</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>99</p>
 <p>HOX 5787</p>	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>100</p>
 <p>HOX 5794</p>	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p> <p>0,0001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>100</p> <p>80</p>
 <p>HOX 5793</p>	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p> <p>0,0001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>100</p> <p>60</p>



EJEMPLO D

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

Insecto de ensayo: Tenebrio molitor

5. Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

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 esto, la concentración de la sustancia activa en la 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).

20. 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 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 aquel en la tierra testigo no tratada.

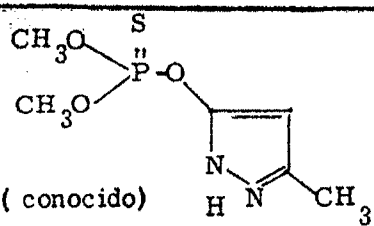
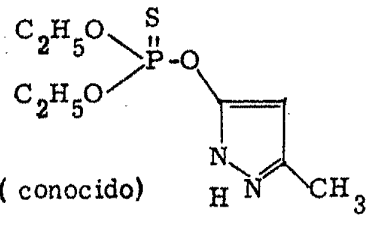
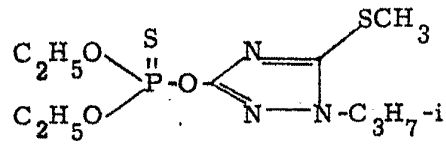
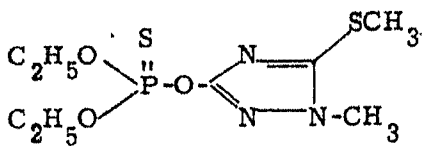
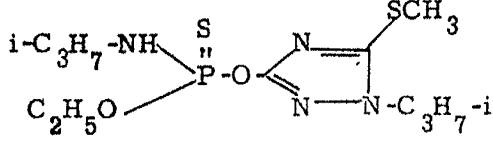
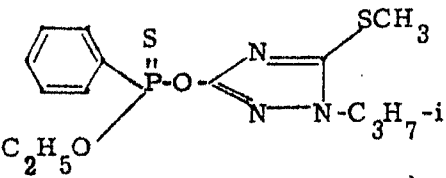
25. Las sustancias activas, las cantidades de aplicación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla:

30.



T A B L A 4

Ensayo de concentración límite/insectos habitantes en el suelo (*Tenebrio molitor*)

Sustancia activa	Grado de destrucción en % a una concentración de la sustancia activa de				
	20	10	5	2,5	1,25 ppm
 <p>(conocido)</p>	0				
 <p>(conocido)</p>	0				
	100	100	100	100	90
	100	100	100	95	50
	100	50	0		
	100	100	80		



T A B L A 4 (Continuación)

Ensayo de concentración límite/insectos habitantes en el suelo
(Tenebrio molitor)

Sustancia activa	Grado de destrucción en % a una concentración de la sustancia activa de				
	20	10	5	2,5	1,25 ppm
	100	100	100	95	20
	100	100	95	50	
	100	100	100	95	50
	100	100	50		

EJEMPLO E

Ensayo con Tetranychus

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoleter

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.

5. 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.

10.

Al cabo de los tiempos indicados, se determina la eficacia de la preparación de sustancia activa, contándose 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.

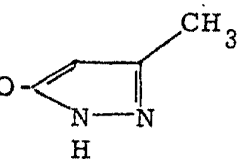
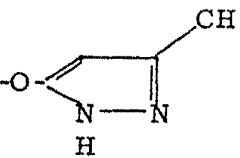
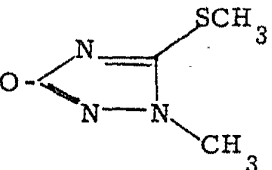
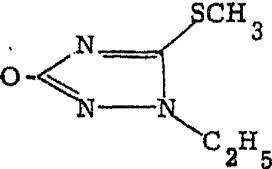
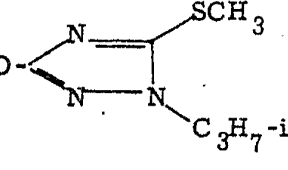
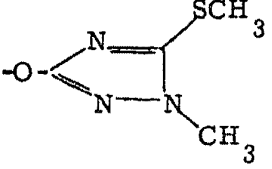
15.

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



T A B L A 5

(Ensayo con *Tetranychus*)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 2 días
$(\text{CH}_3\text{O})_2\overset{\text{S}}{\overset{\parallel}{\text{P}}}\text{-O}$  (conocido)	0,1	0
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\overset{\text{S}}{\overset{\parallel}{\text{P}}}\text{-O}$  (conocido)	0,1 0,01	50 0
$(\text{CH}_3\text{O})_2\overset{\text{S}}{\overset{\parallel}{\text{P}}}\text{-O}$ 	0,1 0,01	53 95
$(\text{CH}_3\text{O})_2\overset{\text{S}}{\overset{\parallel}{\text{P}}}\text{-O}$ 	0,1 0,01	100 100
$(\text{CH}_3\text{O})_2\overset{\text{S}}{\overset{\parallel}{\text{P}}}\text{-O}$ 	0,1 0,01 0,001	100 100 95
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\overset{\text{S}}{\overset{\parallel}{\text{P}}}\text{-O}$ 	0,1 0,01 0,001	100 98 95

422212



T A B L A 5 (Continuación)

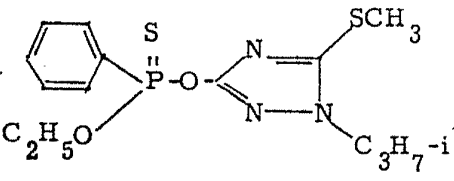
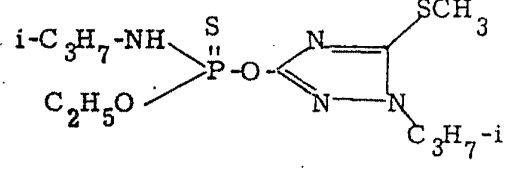
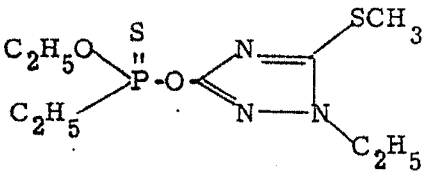
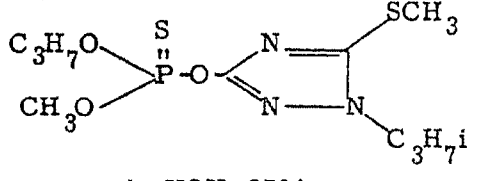
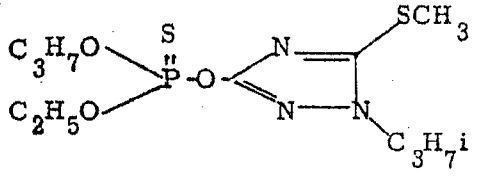
(Ensayo con Tetranychus)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 2 días
$(C_2H_5O)_2P(=S)-O-$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	50
$(C_2H_5O)_2P(=S)-O-$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	60
$(C_2H_5O)_2P(=S)-O-$	0,1	100
	0,01	99
	0,001	70
$(C_2H_5O)_2P(=S)-O-$	0,1	100
	0,01	50
$(C_2H_5O)_2P(=S)-O-$	0,1	100
	0,01	90
$(C_2H_5O)_2P(=S)-O-$	0,1	100
	0,01	100



T A B L A 5 (Continuación)

(Ensayo con *Tetranychus*).

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 2 días
	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>98</p> <p>65</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>30</p>
 <p>HOX 5787</p>	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>90</p>
 <p>HOX 5794</p>	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p> <p>0,0001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>99</p> <p>40</p>
 <p>HOX 5793</p>	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>75</p>

422212

- 33 -



EJEMPLO F

Ensayo de dosis letal DL_{100}

Insecto de ensayo: *Sitophilus granarius*

Disolvente: acetona.

5. Se recogen 2 partes en peso de la sustancia activa en 1000 partes en volumen de disolvente. Se diluye la solución así obtenida con disolvente ulterior hasta las concentraciones deseadas.

10. Con una pipeta se colocan 2,5 ml de la solución de sustancia activa en una placa de Petri. Sobre el fondo de la placa de Petri se encuentra un papel para filtrar de un diámetro de aproximadamente 9,5 cm. La placa de Petri queda abierta hasta que el disolvente se haya evaporado totalmente. Según la concentración de la solución de sustancia activa, resulta diferente la cantidad de sustancia activa por m^2 de papel para filtrar. Subsiguientemente se introducen unos 25 insectos de ensayo en la placa de Petri y se la cubre con una tapa de vidrio.

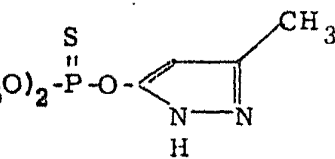
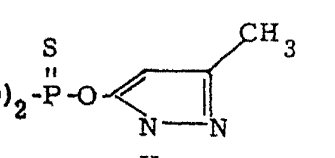
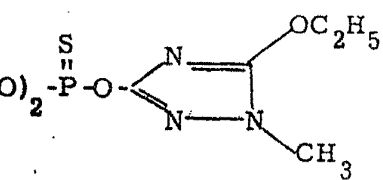
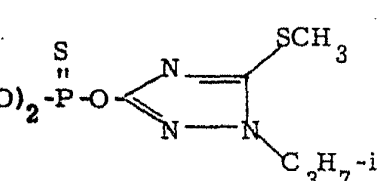
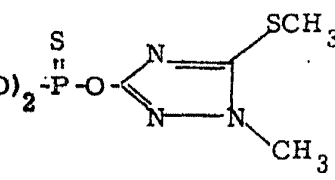
15. Se examina el estado de los insectos de ensayo al cabo de 3 días a contar de la iniciación de los ensayos. Se determina la destrucción en %.

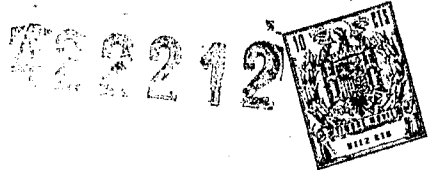
20. Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de ensayo y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla:



T A B L A 6

(Ensayo de dosis letal DL₁₀₀/Sitophilus granarius)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de destrucción en %
$(C_2H_5O)_2-P(=S)-O-$  (conocido)	0,2	100
	0,02	0
$(CH_3O)_2-P(=S)-O-$  (conocido)	0,2	0
$(C_2H_5O)_2-P(=S)-O-$ 	0,2	100
	0,02	100
	0,002	0
$(C_2H_5O)_2-P(=S)-O-$ 	0,2	100
	0,02	100
	0,002	100
	0,0002	0
$(C_2H_5O)_2-P(=S)-O-$ 	0,2	100
	0,02	100
	0,002	70



T A B L A 6 (Continuación)

(Ensayo de dosis letal DL₁₀₀/Sitophilus granarius)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de destrucción en %
	0,2	100
	0,02	100
	0,002	100
	0,0002	0
	0,2	100
	0,02	100
	0,002	0
	0,2	100
	0,02	100
	0,002	0
	0,2	100
	0,02	100
	0,002	70
	0,2	100
	0,02	100
	0,002	100
	0,0002	0



EJEMPLO G

Ensayo de tiempo letal TL_{100} para dípteros

Insecto de ensayo: Musca doméstica

Disolvente: Acetona.

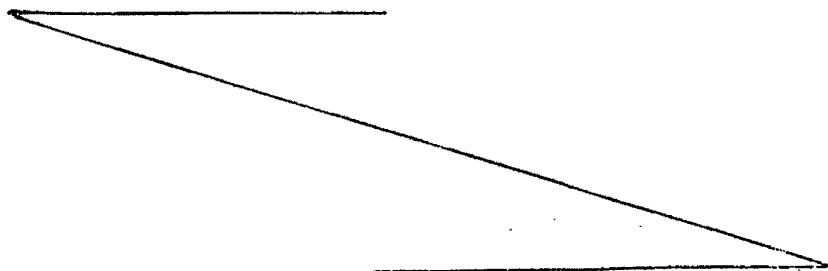
5. Se recogen 2 partes en peso de sustancia activa en 1000 partes en peso del disolvente. Se diluye la solución así obtenida con disolvente ulterior hasta la concentración menor deseada.

10. Con una pipeta se introducen 2,5 ml de la solución de sustancia activa en una placa de Petri. Sobre el fondo de la placa de Petri se encuentra un papel para filtrar de un diámetro de aproximadamente 9,5 cm. La placa de Petri permanece abierta, hasta que el disolvente se haya evaporado totalmente. Según la concentración de la solución de sustancia activa, resulta diferente la cantidad de sustancia activa por m^2 de papel para filtrar. Subsiguientemente se colocan unos 25 insectos de ensayo en la placa de Petri y se la cubre con una tapa de vidrio.

15. Se vigila continuamente el estado de los insectos de ensayo. Se determina el tiempo necesario para una destrucción al 100 %.

20. Los insectos de ensayo, las sustancias activas, sus concentraciones y los tiempos, dentro de los cuales se obtiene una destrucción al 100 %, se encuentran indicados en la siguiente tabla:

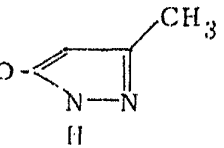
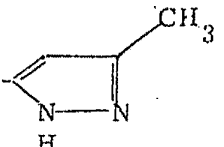
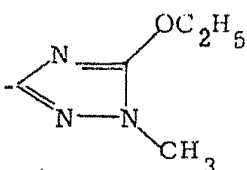
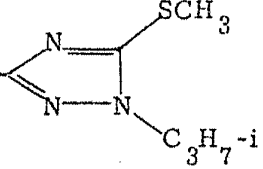
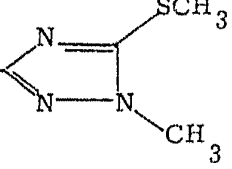
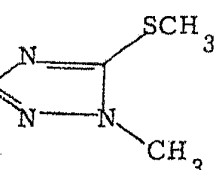
25.





T A B L A 7

(Ensayo de tiempo letal TL₁₀₀ / Musca doméstica)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	TL ₁₀₀
$(C_2H_5O)_2-P(=S)-O-$  (conocido)	0, 2	105'
	0, 02	6 h = 75 %
$(CH_3O)_2-P(=S)-O-$  (conocido)	0, 2	8 h = 70 %
$(C_2H_5O)_2-P(=S)-O-$ 	0, 2	35'
	0, 02	75'
	0, 002	6 h = 90 %
$(C_2H_5O)_2-P(=S)-O-$ 	0, 2	50'
	0, 02	210'
	0, 002	6 h = 40 %
$(C_2H_5O)_2-P(=S)-O-$ 	0, 2	75'
	0, 02	6 h = 80 %
$(CH_3O)_2-P(=S)-O-$ 	0, 2	65'
	0, 02	110'
	0, 002	6 h = 60 %



T A B L A 7 (Continuación)

(Ensayo de tiempo letal TL₁₀₀ / Musca doméstica)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	TL ₁₀₀
	0,2	35'
	0,02	70'
	0,002	6 h = 50 %
	0,2	95'
	0,02	110'
	0,002	6 h = 90 %

EJEMPLO H

Ensayo con garrapatas

Disolvente: 35 partes en peso de etilenglicolmonometiléter

5. Emulsionante: 35 partes en peso de nonilfenolpoliglicoléter

Para la producción de una formulación adecuada, se mezclan 3 partes en peso de la sustancia activa con 7 partes en peso de la mezcla arriba indicada de disolvente-emulsivo, y se diluye el concentrado de emulsión con agua hasta la concentración deseada.

10.

En esta preparación de sustancia activa se inmergen garrapatas hembras adultas llenas de la especie *Boophilus microplus* (sensible o resistente) durante un minuto. Después de la inmersión de cada vez 10 ejemplares hembras de las diferentes especies de garrapatas, éstos se trans-

15.

422212



fieren a placas de Petri, cuyo fondo está cubierto con un disco de tamaño correspondiente de papel para filtrar.

Al cabo de 10 días, se determina la eficacia de la preparación de sustancia activa por verificación de la inhibición de la puesta de huevos en comparación con las garrapatas testigos no tratadas. Se expresa el efecto en %, significando 100 % que no hay más puesta de huevos, y 0 % indica que las garrapatas pusieron huevos en cantidad normal.

10. Las sustancias activas ensayadas, sus concentraciones, los parásitos ensayados y los resultados obtenidos se encuentran indicados en la siguiente Tabla:

T A B L A 8

(Ensayo con garrapatas / *Boophilus microplus*)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en ppm	Inhibición de la puesta de huevos en % (<i>Boophilus microplus</i>) / raza de Biarra)
<chem>CC(C)N1C=NC2=C1C(=O)N(C)N2COP(=S)(C)C</chem>	10 000	100
	1 000	100
	100	>50
<chem>CCN1C=NC2=C1C(=O)N(C)N2COP(=S)(C)CSCC#N</chem>	10 000	100
	1 000	100
	100	100



T A B L A 8 (Continuación)

(Ensayo con garrapatas / Boophilus microplus)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en ppm	Inhibición de la puesta de huevos en % (Boophilus microplus/raza de Biarra)
<chem>CC1=CN(C)C(SCC)N1OP(=S)(OCC)OCC</chem>	10 000	100
	1 000	100
	100	100
<chem>CC1=CN(C)C(S)N1OP(=S)(OCC)OCC</chem>	10 000	100
	1 000	100
	100	100

EJEMPLO J

Ensayo con larvas de mosca parasitaria

Disolvente: 35 partes en peso de etilenglicolmonometiléter

5. Emulsionante: 35 partes en peso de nonilfenolpoliglicoléter

Para la producción de una preparación adecuada de sustancia activa, se mezclan 30 partes en peso de la respectiva sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene la proporción arriba mencionada de

10. emulsivo, y se diluye el concentrado así obtenido con agua hasta la concentración deseada.

Unas 20 larvas de mosca (Lucilia cuprina) son



5. introducidas en un tubito de ensayo que contiene aproximadamente 2 cm³ de musculatura de caballo. A esta carne de caballo se aplica 0,5 ml de la preparación de sustancia activa. Al cabo de 24 horas, se determina en % el grado de destrucción, significando el 100 % que fueron matadas todas las larvas, y el 0 % que no fué matada ninguna larva.

Las sustancias activas ensayadas, las concentraciones ensayadas y los resultados obtenidos surgen de la siguiente tabla:

10.

T A B L A 9

(Ensayo con larvas parasitarias de moscas / *Lucilia cuprina*)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en ppm	Grado de destrucción en % (<i>Lucilia cuprina</i> /resistente)
	100	100
	30	100
	10	100
	3	100
	1	100
	0,3	0
	100	100
	10	100
	1	< 50
	100	100
	10	100
	1	100

EJEMPLO K

Ensayo de concentración límite

Nemátodo de ensayo: *Meloidogyne incognita*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

5. Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

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

10.

Se mezcla la preparación de sustancia activa intimamente con tierra fuertemente infestada con los nemátodos de ensayo. En esto, la concentración de la sustancia activa en la preparación es prácticamente sin importancia, decisiva es tan solo la cantidad de sustancia activa por

15.

unidad de volumen de tierra, cuya cantidad de sustancia activa se indica en ppm. Se introduce la tierra en macetas, se siembra lechuga y se mantienen las macetas a una temperatura de invernáculo de 27°C. Al cabo de 4 semanas, se examinan las raíces de las plantas de lechuga en cuanto al ataque de nemátodos y se determina en % el grado de acción de la sustancia activa. El grado de acción es de un 100 %, si el ataque es evitado completamente; el mismo es de 0 %, si el ataque es exactamente igual a aquel en

20.

las plantas testigos cultivadas en tierra no tratada, pero igualmente infestada.

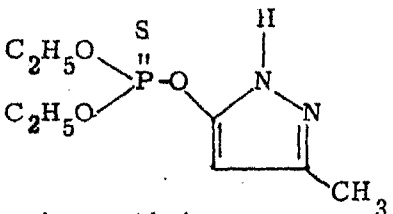
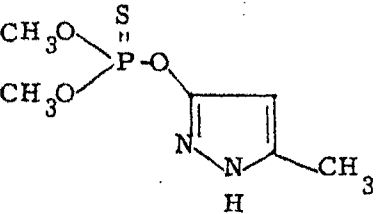
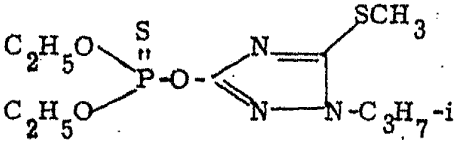
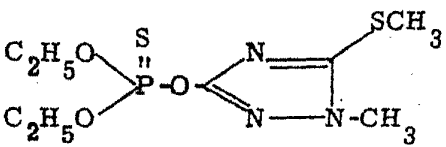
25.

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



T A B L A 10

(Ensayo con Meloidogyne incognita)

Sustancia activa	Grado de destrucción en % a una concentración de:					
	20	10	5	2,5	1,25	0,625 ppm
 <p>(conocido)</p>	0					
 <p>(conocido)</p>	0					
	100	100	100	100	100	98
	100	100	100	99	98	



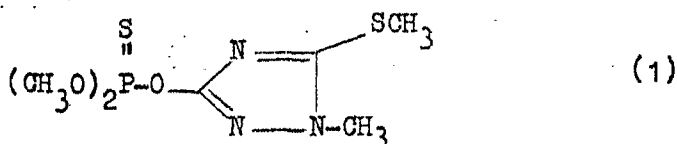
T A B L A 10 (Continuación)
(Ensayo con *Meloidogyne incognita*)

Sustancia activa	Grado de destrucción en % a una concentración de:					
	20	10	5	2,5	1,25	0,625 ppm
$ \begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7\text{-NH} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \quad \quad \text{C}_3\text{H}_7 \\ \quad \quad \text{SCH}_3 \end{array} $	100	75				
$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \quad \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \text{SCH}_2\text{-CN} \end{array} $	100	97	50			
$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \quad \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \text{SCH}_2\text{-CH=CH}_2 \end{array} $	100	100	98	97	50	
$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \quad \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \text{S-CH}_3 \end{array} $	100	100	100	100	100	98



Ejemplos de preparación

EJEMPLO 1

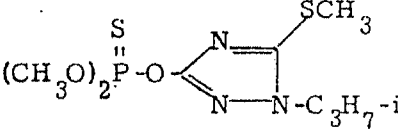
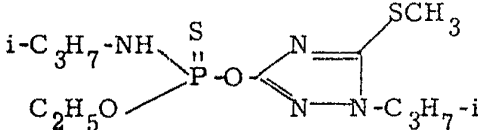
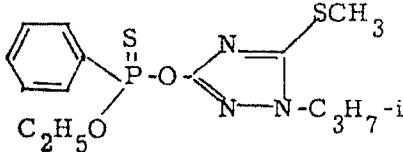
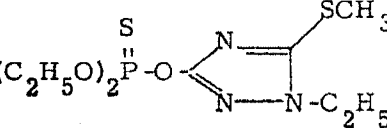
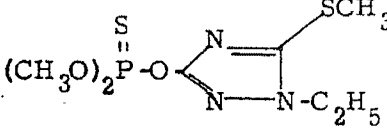
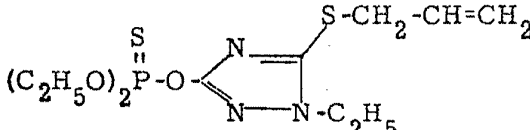
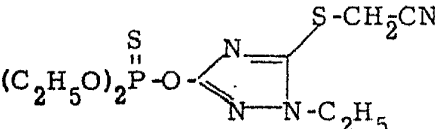


- En una mezcla de 159 g (0,1 mol) de 1-metil-3-hidroxi-5-metilmercapto-triazol-(1,2,4) y de 15 g de carbonato de potasio en 250 ml de acetonitrilo, se instilan 16 g (0,1 mol) de cloruro de diéster de ácido 0,0-dimetil-tionofosfórico, subiendo la temperatura interna lentamente a 22-30°C. Después de una agitación durante 4 horas a la temperatura ambiente y de un subsiguiente calentamiento durante 2 horas a 55-60°C, se enfría la mezcla de reacción, se la vierte en agua y se recoge la mezcla en benceno. Se lava la fase orgánica y se la seca, se evapora el disolvente bajo presión reducida y se somete el residuo a la llamada destilación inicial. Se obtienen 19 g (71 % de la teoría) del éster del ácido 0,0-dimetil-O-[1-metil-5-metilmercaptotriazol-(1,2,4)-il(3)]-tionofosfórico del índice de refracción n_D^{25} : 1,5311.

20. Análogamente pueden prepararse los siguientes compuestos:

No. corrido	Compuesto (constitución)	Propiedades físicas (índice de refracción)	Rendimiento (% de la teoría)
(2)	$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \begin{array}{l} \text{SCH}_3 \\ \text{N}-\text{CH}_3 \end{array} \end{array} $	$n_D^{25} : 1,5189$	77
(3)	$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{N}-\text{CH}_3 \end{array} \end{array} $	$n_D^{23} : 1,5892$	88



No. corrido	Compuesto (constitución)	Propiedades físicas (índice de refracción)	Rendimiento (% de la teoría)
(4)		$n_D^{28} : 1,5119$	64
(5)		$n_D^{28} : 1,5159$	74
(6)		$n_D^{28} : 1,5612$	76
(7)		$n_D^{24} : 1,5125$	80
(8)		$n_D^{24} : 1,5224$	71
(9)		$n_D^{24} : 1,5160$	86
(10)		$n_D^{24} : 1,5184$	71



No. corrido	Compuesto (constitución)	Propiedades físicas (índice de refracción)	Rendimiento (% de la teoría)
(11)		$n_D^{28} : 1,5576$	58
(12)		$n_D^{24} : 1,4887$	75
(13)		$n_D^{22} : 1,5089$	74
(14)		$n_D^{21} : 1,5278$	68
(15)		$n_D^{24} : 1,5048$	71
(16)		$n_D^{24} : 1,5090$	68

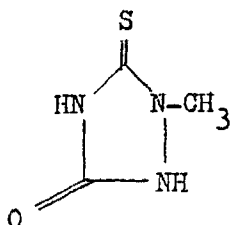
422-72



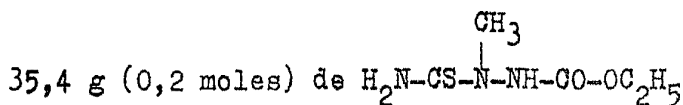
La preparación de los derivados de triazol (II) que encuentran aplicación como sustancias de partida, puede ser efectuada por ejemplo de la siguiente manera:

A 1)

(17)



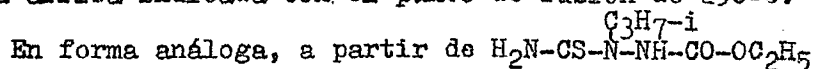
5.



(preparado a partir de metiltiosemicarbacida y de éster dietílico de ácido pirocarbónico, P.f. = 170°C) y 0,2 moles de metilato de sodio -disueltos en 100 ml de metanol- son calentados durante 5 horas con reflujo y subsiguientemente

10.

concentrados por evaporación bajo presión reducida; el residuo es disuelto en agua y reprecipitado con ácido clorhídrico. Se obtienen 17 g (65 % de la teoría) del compuesto de la fórmula arriba indicada con el punto de fusión de 250°C.



15.

(preparado a partir de hidracida de éster etílico de ácido N-isopropilcarbónico y de sulfocianuro potásico, P.f. =

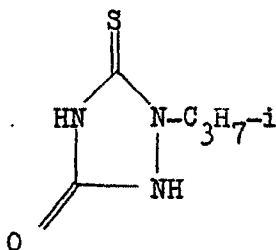
168°C), respectivamente, a partir de, $H_2N-CS-N(CH_2H_5)-NH-CO-OC_2H_5$,

(obtenido a partir de hidracida de éster etílico de ácido N-etilcarbónico y de sulfocianuro potásico, P.f. = 133°C)

20.

pueden obtenerse los siguientes compuestos:

(18)



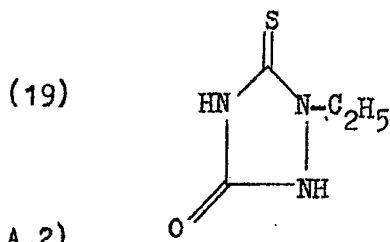
P.f. = 228°C

Rendimiento: 60% de la teoría.

422212



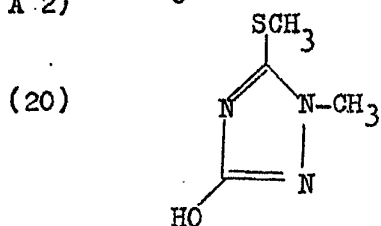
- 49 -



P.f. = 222°C

Rendimiento: 76% de la teoría.

A 2)



13,1 g (0,1 mol) del compuesto obtenido bajo A1)

y 6 g de hidróxido de potasio se disuelven en 50 ml de agua

5.

y en la solución se distribuyen 12,6 g de sulfato de di-

metilo, se agita la preparación durante 2 horas a 25°C, se

extrae la solución de reacción con cloruro de metileno y se

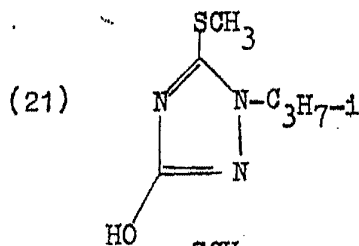
la elabora en la forma usual. Se obtienen 143 g (98 % de la

teoría) del 1-metil-3-hidroxi-5-metilmercapto-triazol-(1,2,4)

10.

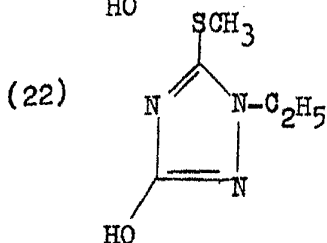
del P.f. = 130°C.

Análogamente pueden prepararse:



P.f. = 94°C

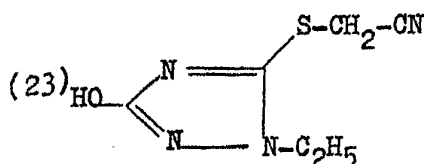
Rendimiento: 60% de la teoría



P.f. = 91-93°C

Rendimiento: 33% de la teoría

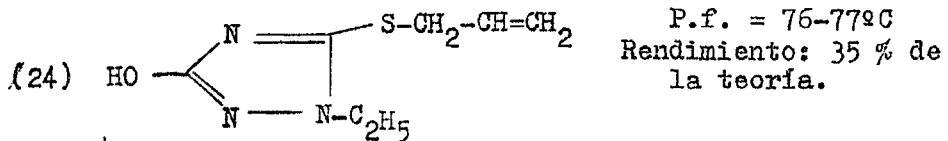
A 3)





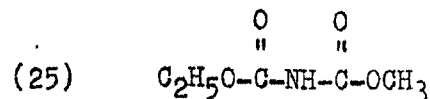
Se mezcla una solución de 73 g (0,5 moles) de 1-etil-3-hidroxi-triazoltion(5) en 300 ml de metanol primeramente con 0,5 moles de metilato sódico y subsiguientemente con 38 g de cloroacetonitrilo, teniendo la mezcla de reacción una temperatura de 30 a 40°C. Después de una agitación durante 24 horas, se recoge por filtración a succión el precipitado formado, se concentra el filtrado bajo presión reducida, se inicia la cristalización del residuo por frotamiento con agua, se lo recoge por succión y se lo seca. Después de la recrystalización en acetonitrilo, se obtienen 19 g (20,6 % de la teoría) del 1-etil-3-hidroxi-5-cianometil-mercaptopirazol-(1,2,4) del P.f. = 127°C.

Analogamente, por reacción con bromuro de alilo, puede obtenerse el siguiente compuesto:



15.

B 1)



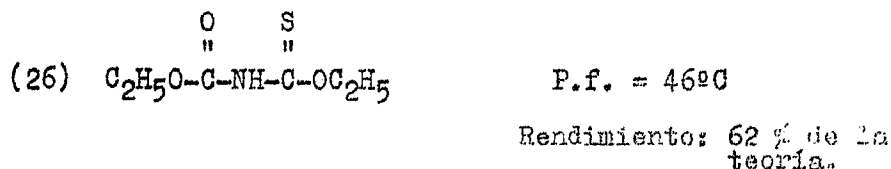
20.

A una solución, respectivamente suspensión, de 300 g (3 moles) de sulfocianuro potásico en 800 ml de acetona seca, se agregan 327 g de éster etílico de ácido clorofórmico, subiendo la temperatura de la mezcla a 30-40°C, se agita la última durante 3 horas y entonces se la mezcla a 50-60°C con 200 ml de metanol. Después de una agitación ulte-

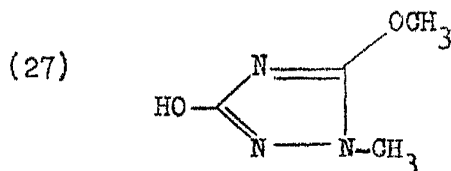


rior durante la noche, se separan los compuestos sólidos por filtración a succión, se concentra el filtrado por evaporación bajo presión reducida y se agita el residuo con agua. Después de la filtración a succión y del secamiento, se obtienen 314 g (64 % de la teoría) del N-carbetoxi-tio-
5. metiluretano del P.f. = 48°C.

Analogamente, por reacción con éster etílico de ácido clorofórmico, puede obtenerse el siguiente compuesto:

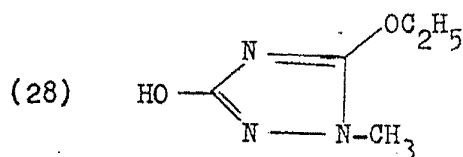


10. B 2)



A 163 g (1 mol) de N-carbetoxi-tiometiluretano disueltos en 500 ml de metanol- se agregan 46 g de metilhidracina, subiendo la temperatura de la solución de reacción a 20 -30°C. Subsiguientemente se calienta la preparación lentamente hasta 80°C y entonces durante 2 horas a la temperatura de ebullición con reflujo. Después del enfriamiento de la mezcla, se recoge por succión el residuo y se le
15. recristaliza en metanol, obteniéndose 44 g (34 % de la teoría) de 1-metil-3-hidroxi-5-metoxipirazol-(1,2,4) del P.f. = 216°C.
20.

En forma análoga, a partir de N-carbetoxi-tio-
etiluretano, puede obtenerse el siguiente compuesto:



P.f. = 162°C.

Rendimiento: 55 % de la teoría.

En forma análoga a la descrita en el Ejemplo 1, pueden obtenerse también los siguientes compuestos de la fórmula (I):

	R	R'	R''	R'''
5.	CH ₃	CH ₃ O	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₃
	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₃
	CH ₃	CH ₃ O	CH ₂ -CH=CH ₂	CH(CH ₃) ₂
	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	CH ₂ -CH=CH ₂	CH(CH ₃) ₂
10.	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₃
	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₂ -CH=CH ₂	C ₂ H ₅
	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₂ -CH=CH ₂	CH(CH ₃) ₂
	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -CH ₂ -CN
	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	CH ₂ -CH=CH-CH ₃	CH ₃
15.	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -CH ₂ -CN
	CH ₃	CH ₃ O	CH ₂ -CH=CH-CH ₃	CH(CH ₃) ₂
	CH ₃	CH ₃ O	CH ₂ -CN	CH ₃
	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₂ -CN	CH(CH ₃) ₂
	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₂ -CN	C ₂ H ₅
20.	CH ₃	CH ₃ O	CH ₂ -CH ₂ -CN	CH ₃
	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	CH ₂ -CH ₂ -CN	CH(CH ₃) ₂
	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -CN
	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -CN
	CH ₃	CH ₃ O	C ₂ H ₅	CH ₂ -CH ₂ -CN
25.	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	CH ₂ -CH ₂ -CN



R	R'	R''	R'''
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -CN
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -CN
CH ₃	CH ₃ NH	CH ₃	CH ₃
5. CH ₃	C ₂ H ₅ NH	CH ₃	CH(CH ₃) ₃
C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ N	CH ₃	CH ₂ -CH ₂ -CN
C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ CH-NH	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₃
C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ CH-NH	CH ₂ -CH=CH ₂	CH(CH ₃) ₂
C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ CH-NH	CH ₂ CN	CH(CH ₃) ₂
10. C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ CH-NH	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -CH ₂ -CN
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	CH ₃	CH(CN)CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	CH ₂ -CH=CH ₂	CH(CN)CH ₃

N O T A
=====

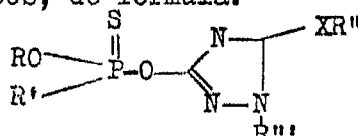
15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº P 23 01 400.8 de 12 de enero de 1.973, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España,

20. sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES Y AMIDAS DE ESTERES DE ACIDOS O-TRIAZOLILTIONOFOSFORICOS Y O-TRIAZOLILTIONOFOSFONICOS; caracterizándose por lo siguiente:

25.

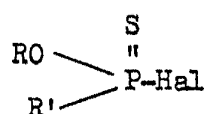
1.- Procedimiento para preparar ésteres y amidas de ésteres de ácidos O-triazoliltionofosfóricos y O-triazoliltionofosfónicos, de fórmula:

30. *Dez*

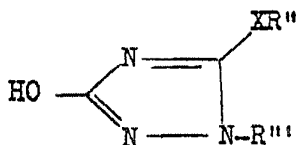




5. en la que R y R''' son cada uno alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, R' es alquilo, alcoxi o alquilamino cada uno con 1 a 6 átomos de carbono o fenilo, R'' es alquilo o cianoalquilo cada uno con 1 a 4 átomos de carbono o alquenilo con 3 a 4 átomos de carbono y X es oxígeno o azufre; caracterizado porque halogenuros de ésteres, respectivamente de amidas de ésteres, de ácidos tionofosfóricos, respectivamente tionofosfónicos, de fórmula:



10. en la cual R y R' tienen los significados arriba indicados y Hal representa un átomo de halógeno, preferiblemente un átomo de cloro, se hacen reaccionar con derivados de triazolilo de la fórmula:



15. en la cual X, R'' y R''' tienen los significados arriba indicados, en presencia de un aceptor de ácidos o en forma de las correspondientes sales alcalinas, alcalinotérreas o de amonio, en presencia de un disolvente inerte orgánico, a temperaturas entre 0 y 120°C, con preferencia entre 20 y 70°C.
- 20.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como aceptor de ácido se emplea carbonato o hidróxido de sodio o potasio.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-

422212



racterizado porque como disolvente orgánico inerte, se emplea benceno, tolueno o xileno.

- 4.- Procedimiento para preparar ésteres y amidas de ésteres de ácidos O-triazoliltionofosfóricos y O-triazoliltionofosfónicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- 5.

Esta Memoria consta de 55 hojas escritas a máquina por una sola cara.

11 ENE. 1974

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GONZÁLEZ MODER

p. Firmado: L. García Fernández