

3434719/A

Int. Cl.: C07 F // A01 N

PATENTE DE INVENCION

Ref. Le A 15 501-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES Y AMIDAS DE
ESTERES DE ACIDOS O-TRIAZOLIL-TIONOFOSFORICOS Y
TIONOFOSFONICOS.

=====

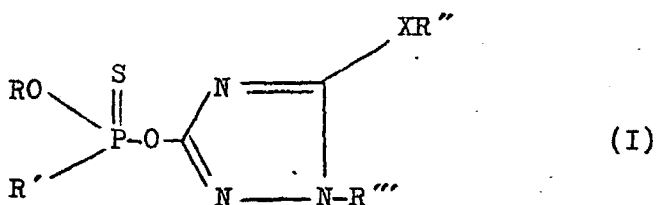
Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,
residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal
Alemana.

=====

La presente invención se refiere a un pro-
cedimiento para preparar nuevos ésteres y amidas de
ésteres de ácidos O-triazolil-tionofosfóricos y -tio-
nofosfónicos, útiles como insecticidas, acaricidas y
nematocidas.

Ya es conocido que ésteres de ácidos pirazolotiono-
fosfóricos, por ejemplo los ésteres de los ácidos O,O-dimetil-
y O,O-dietil-O-[3-metilpirazol(5)-il]-tionofosfóricos, tie-
nen propiedades insecticidas y acaricidas (compárese: Paten-
te norteamericana No. 2.754.244).

Ahora se ha encontrado que los nuevos ésteres y a-
midas de ésteres de ácidos O-tiazolil-tionofosfóricos y -tio-
nofosfónicos de fórmula:

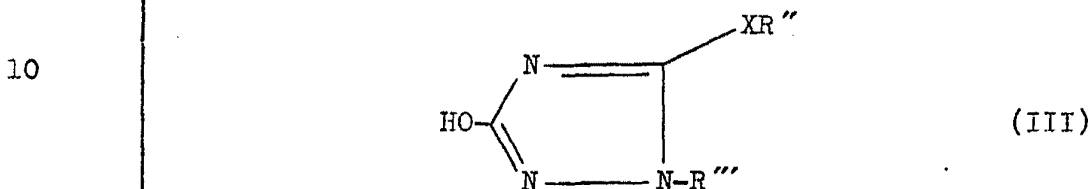


15 en la que R es alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, R' es al-
quilo, alcoxi ó alquilamino, cada uno con 1 a 6 átomos de
carbono, ó fenilo, R'' es cianoalquilo con 1 a 4 ó alquenilo
con 3 a 6 átomos de carbono ó también alquilo con 1 a 4 áto-
mos de carbono, si R' es alquilamino, R''' es alquilo con 1 a
20 4 átomos de carbono y X es un átomo de oxígeno ó un átomo de
azufre, tienen fuertes propiedades insecticidas, acaricidas
y nematocidas.

25 Además, se ha encontrado que los nuevos ésteres y
amidas de ésteres de ácidos O-triazolil-tionofosfóricos y
tionofosfónicos de la constitución (I) son obtenidos, si halo-
genuros de ésteres, respectivamente amidas de ésteres, de
ácidos tionofosfóricos, respectivamente tionofosfónicos, de
fórmula:



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



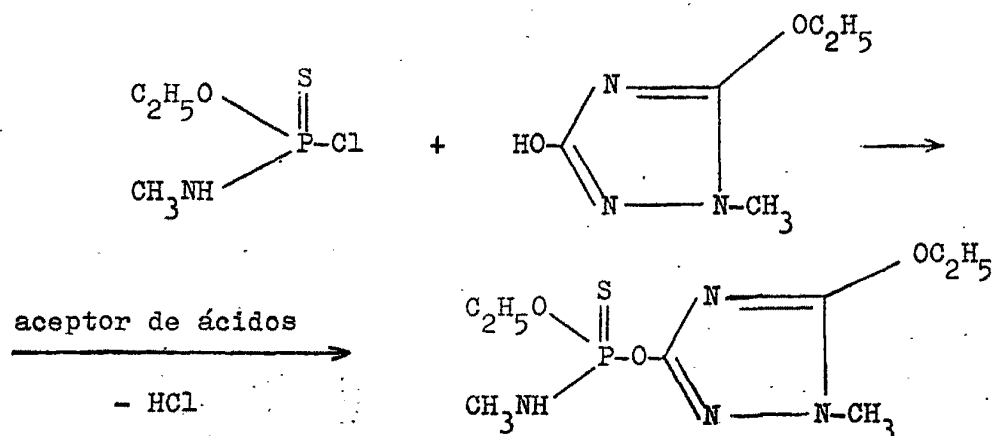
15 en la cual X, R'' y R''' tienen los significados arriba especificados, en presencia de un aceptor de ácidos, ó en forma de las correspondientes sales alcalinas, alcalinotérreas ó de amonio.

20 Sorprendentemente, los ésteres y amidas de ésteres de ácidos O-triazolil-tionofosfóricos y -tionodosfónicos según la invención, muestran un mejor efecto insecticida, también contra insectos habitantes en el suelo, acaricida y nematocida que los compuestos anteriormente conocidos de una constitución análoga y de igual orientación de actividad. Al respecto, cabe hacer constar que los nuevos productos pueden ser aplicados no sólo contra insectos nocivos para plantas, sino también contra parásitos de higiene y de provisiones y/ó sobre el sector de la medicina veterinaria contra ectoparásitos de animales, por ejemplo larvas parasitarias de moscas y garrapatas, Por consiguiente, representan un verdadero enriquecimiento de la técnica.

25

30

Si como materiales de partida se emplean, por ejemplo, cloruro de amida de éster de ácido O-etil-N-metil-tionofosfórico y 1-metil-3-hidroxi-5-etoxi-triazol (1,2,4), el desarrollo de la reacción, puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:



Las sustancias de partida están definidas terminantemente por las fórmulas generales (II) y (III). De preferencia, sin embargo, R es alquilo lineal ó ramificado con 1 a 4 átomos de carbono, R' es alquilo, alcoxi ó alquilamino lineal ó ramificado con 1 a 4 átomos de carbono cada uno, R'' es alquilo lineal ó ramificado con 1 a 3 átomos de carbono, alquilo con 3 a 4 átomos de carbono, cianometilo y 1- ó 2-ciano etilo, R''' es alquilo lineal ó ramificado con 1 a 3 átomos de carbono y X es un átomo de azufre.

Los derivados de ácidos tionofosfóricos y tionofosfónicos (II) a emplear como sustancias de partida, son conocidos de la literatura y pueden ser producidos según procedimientos usuales.

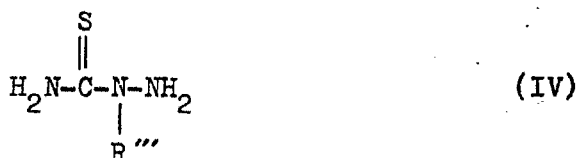
Como ejemplos de estos derivados sean detallados:

Cloruro de éster de ácido O,O-dimetil-, O,O-dietyl-

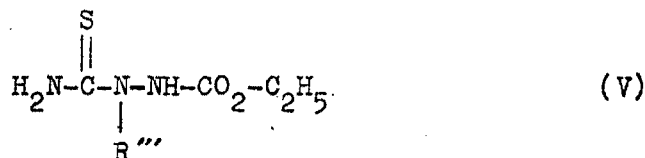
5 O,O-di-n-propil-, O,O-di-isopropil-, O,O-di-n-butyl-, O,O-di-
-ter-butyl-, O-etil-O-n-propil-, O-etil-O-isopropil- ú O-etil-
-O-n-butyltionofosfórico; además, cloruro de éster de ácido
O-metil-, O-etil-, O-n-propil-, O-isopropil-, O-n-butyl-, O-
isobutyl-, O-sec-butyl- ú O-ter-butyl-metano- ó -etano- ó
-propano- ó -butano-tionofosfónico; así como cloruro de ami-
da de éster de ácido O-metil-N-metil-, O-etil-N-metil-, O-n-
propil-N-metil-, O-isopropil-N-metil-, O-n-butyl-N-metil-,
O-metil-N-etil-, O-etil-N-n-propil-, O-etil-N-isopropil-, O-
10 -n-propil-N-etil-, O-isopropil-N-etil- ú O-n-propil-N-etil-
-tionofosfórico.

Los triazoles en parte nuevos de la fórmula (III)
pueden ser producidos según procedimientos usuales, es decir,
de tal manera que:

15 a) en el caso de ser X un átomo de azufre, los co-
nocidos derivados de tiosemicarbácidas de fórmula

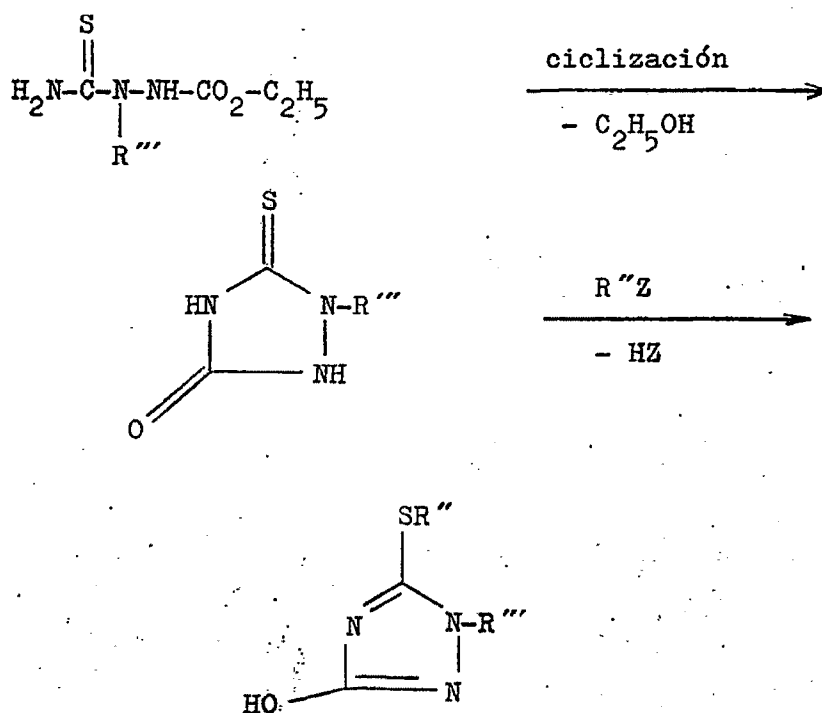


20 se hacen reaccionar, por ejemplo, con éster dietílico de áci-
do pirocarbónico, para formar productos intermedios de la si-
guiente fórmula:

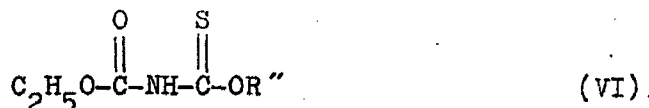


30 en cuya última fórmula R''' tiene el significado arriba indica

do, los compuestos de la fórmula (V) se someten a ciclización y se hacen reaccionar por ejemplo con un componente de la fórmula R''Z, siendo Z un radical fácilmente saliente, por ejemplo halógeno,



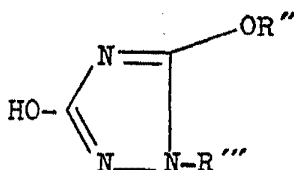
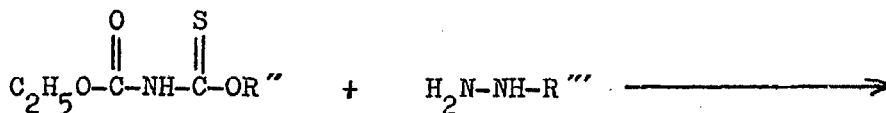
b) en el caso de ser X un átomo de oxígeno, se hace reaccionar éster etílico de ácido clorofórmico con sulfocianuro potásico y subsiguientemente con alcoholes para formar compuestos de fórmula:



en la cual R'' tiene el significado arriba definido, y estos productos intermedios se someten entonces a ciclización en

30

presencia de derivados de hidracina según el siguiente esquema:



Como ejemplos de derivados de triazolilo (III) a reaccionar, según la invención, sean detallados:

1-metil-, 1-etil-, 1-n-propil- e 1-isopropil-3-hidroxi-5-metoxitriazol (1,2,4); además, los correspondientes derivados 5-etoxi, 5-n-propoxi, 5-isopropoxi, 5-etiltio, 5-metiltio, 5-n-propiltio, 5-isopropiltio, 5-aliloxi, 5-aliltio, 5-cianometiloxi, 5-cianometiltio, 5-(2'-cianoetil)-tio, 5-(2'-cianoetil)-oxi, 5-butenil(2)-tio y 5-butenil(2)-oxi.

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, tolueno, xileno, bencina (nafta), cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno; éteres, por ejemplo éter dietílico y éter dibutílico, dioxano; cetonas, por ejemplo acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona y metilisobutilcetona; además, nitrilos, tales como acetonitrilo y propionitrilo.

Como aceptores de ácidos pueden encontrar aplicación todos los usuales agentes ligadores de ácidos. Comprobaron ser particularmente eficaces los carbonatos y alcoholatos de álcali, tales como carbonatos, metilatos ó etilatos de sodio y potasio; además, aminas alifáticas, aromáticas ó heterocíclicas, por ejemplo trietilamina, trimetilamina, dimetilaniлина, dimetilbencilamina y piridina.

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 70° C., y se lleva a cabo la reacción a la presión normal.

Para la realización del procedimiento, por lo general, se aplican las sustancias de partida en relaciones equimolares. Un exceso de uno ú otro de los componentes no aporta generalmente ninguna ventaja esencial. La reacción es llevada a cabo preferiblemente en presencia de uno de los precitados disolventes, eventualmente en presencia de un aceptor de ácidos, a las temperaturas indicadas. Al cabo de un tiempo de reacción de una a varias horas, en la mayoría de los casos a temperaturas elevadas, se enfría la mezcla de reacción, se la vierte 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.

Los nuevos compuestos se presentan en parte, por ejemplo en forma de aceites que en la mayoría de los casos no pueden ser destilados sin descomposición, pero por la llamada "destilación inicial", vale decir, por calentamiento prolongado bajo presión reducida a temperaturas moderadamen-

te elevadas, pueden ser librados de los últimos componentes volátiles y así purificados. Para su caracterización sirve sobre todo el índice de refracción.

5 Como ya se ha mencionado varias veces, los ésteres y amidas de ésteres de ácidos O-triazoliltionofosfóricos y -fosfónicos se distinguen por una sobresaliente eficacia insecticida, también contra insectos habitantes en el suelo, acaricida y nematocida. Son eficaces contra parásitos de plantas, de higiene y de provisiones, así como en el sector
10 de la medicina veterinaria contra ectoparásitos de animales, por ejemplo larvas parasitarias de moscas y garrapatas. A una baja fitotoxicidad, tienen un buen efecto contra insectos tanto chupadores como mordedores.

15 Por esta razón, los compuestos según la invención pueden ser aplicados con buen resultado como agentes antiparasitarios para la protección de plantas, en el sector de la higiene y de la protección de provisiones, así como de la medicina veterinaria.

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*); el pulgón de agalla del gro
25 sellero (*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 hederae*), la cochinilla de los
30 agrios (*Lecanium hesperidum*), así como el pulgón pegajoso

(*Pseudococcus maritimus*); tisanópteros (*Thysanoptera*), tales como *Hercinothrips femoralis*, y chinches, por ejemplo, la chinche de las remolachas (*Piesma quadrata*), la chinche del algodón (*Dysdercus intermedium*), la chinche de cama (*Cimex lectuarius*), la chinche feroz (*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 Chrysorrhoea*), 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 mellonella*).

Además, a los insectos mordedores pertenecen los coleópteros (*Coleoptera*), por ejemplo 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 ó tribolio castaño (*Tribolium castaneum*), el gorgojo del
maíz (*Calandra* ó *Sitophilus zeamais*), el anobio de pan (*Stegobium paniceum*), el tenebrio común (*Tenebrio molitor*) y la
5 carcoma dentada de los cereales (*Oryzaephilus surinamensis*),
pero también las especies que habitan en la tierra, por ejem-
plo larvas de eláteros (*Agriotes spec.*) y larvas de abejorros
(*Melolontha melolontha*); cucarachas, tales como la cucaracha
alemana (*Blattella germanica*), la cucaracha americana (*Peri-*
10 *planeta americana*), la cucaracha de Madeira (*Leucophaea* ó
Rhyparobia madeirae), la cucaracha negra de las cocinas (*Blat-*
tta orientalis), la cucaracha gigante (*Blaberus giganteus*),
y la cucaracha gigante negra (*Blaberus fuscus*), así como *Hens-*
choutedenia flexivitta; además, ortópteros, por ejemplo el
15 grillo (*Acheta domesticus*); comejenes, tales como los comeje-
nes de tierra (*Reticulitermes flavipes*) e himenópteros, ta-
les como las hormigas, la hormiga de la pradera (*Lasius ni-*
ger).

Los dípteros comprenden esencialmente las moscas,
20 tales como las drosófilas (*Drosophila melanogaster*), la mos-
ca de frutas del Mediterráneo (*Ceratitis capitata*), la mosca
doméstica (*Musca domestica*), la pequeña mosca doméstica (*Fan-*
nia canicularis), la mosca brillante (*Phormia aegina*) y el
moscón azul de la carne (*Calliphora erythrocephala*), así co-
25 mo el tábano (*Stomoxys calcitrans*); además, mosquitos, por
ejemplo cénzalos, tales como el mosquito de la fiebre amari-
lla (*Aedes aegypti*), el mosquito doméstico (*Culex pipiens*) y
el mosquito de la malaria (*Anopheles stephensi*).

A los ácaros (*Acari*) pertenecen particularmente los
30 ácaros hiladores (*Tetranychidae*), tales como el ácaro hilador

de habichuelas (*Tetranychus telarius* = *Tetranychus althaeae* ó *Tetranychus urticae*) y el ácaro hilador de los frutales (*paratetranychus pilosus* = *Panonychus ulmi*), ácaros de agallas, por ejemplo el ácaro de agalla del grosellero (*Eriophyes ribis*) y tarsonemios, por ejemplo el acaro amarillo ó de la punta de brotes (*Hemitarsonemus latus*) y el ácaro del fresal ó de ciclámenes (*tarsonemus pallidus*); finalmente el arador del cuero (*Ornithodoros moubata*).

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.

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/ó sustancias portadoras sólidas, eventualmente bajo utilización de agentes tensioactivos, vale decir emulsionantes y/ó dispersantes y/ó agentes espumantes. En caso de utilización de agua como diluyente, pueden utilizarse, como disolventes auxiliares por ejemplo también solventes orgánicos. Como disolventes líquidos entran básicamente en consideración: hidrocarburos aromáticos tales como xileno, tolueno, benceno ó alquilnaftalenos, hidrocarburos aromáticos clorados ó hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos ó cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano, parafi-

nas por ejemplo fracciones de petróleo, alcoholes tales como butanol ó glicol, así como sus éteres y ésteres, cetonas tales como acetona, metiletacetona, metilisobutilcetona ó ciclohexanona, solventes polares fuertes tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua, bajo agentes diluyentes ó 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 ó tierra de diatomeas, y minerales sintéticos molidos, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos, como agentes emulsionantes y/ó espumantes entran en consideración: emulsionantes no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres polioxietilénicos de ácidos grasos, éteres polioxietilénicos de alcoholes grasos, por ejemplo éter alquilarilpoliglicólico, alquilsulfonatos, alquilsulfatos y arilsulfonatos; como agentes dispersantes: por ejemplo lignina, lejías de desecha de sulfito y metilcelulosa.

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.

Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, en forma de sus formulaciones ó en las formas de aplicación de ellas preparadas, tales como soluciones listas pa-

ra el uso, concentrados emulsionables, emulsiones, suspensiones, polvos rociables, pastas, polvos solubles, agentes de espolvoreo y granulados. La aplicación es efectuada en la forma usual, por ejemplo por rociada, pulverización, nebulización, espolvoreo, esparcimiento, fumigación, gasificación, riego, desinfección ó incrustación.

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

En los siguientes ejemplos de aplicación A hasta I, se ensayaron las sustancias activas según el invento, en cuanto a su eficacia contra una serie de parásitos de plantas en comparación con los conocidos ésteres de los ácidos 0,0-dimetil- y 0,0-dietil-0-[3-metilpirazol(5)-il]-tionofosfóricos que en los siguientes ensayos son identificados con (A) y (B), respectivamente, mientras que las nuevas sustancias son identificadas con los números puestos entre paréntesis, correspondientes a los números corridos de los ejemplos de preparación.

Ejemplo A

Ensayo con larvas de *Phaedon*.

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.

Se rocía la preparación de sustancia activa sobre hojas de rábano picante (*Cochlearia armoratia*) hasta su moja dura al grado de formación de gotas y sobre las hojas se colocan crisomelas del rábano picante (*Phaedon Cochleariae*).

10 Al cabo de los tiempos indicados, se determinan en % el grado de destrucción, significando 100 % que fueron matadas todas las crisomelas, mientras que 0 % significa que no fue matada ninguna crisomela.

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 1

(Ensayo con larvas de *Phaedon*)

20 Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
(A)	0,1	0
(1)	0,1	100
25 (1)	0,01	100
(2)	0,1	100
(2)	0,01	100
(3)	0,1	100
(3)	0,01	100
(5)	0,1	100
30 (5)	0,01	100

T A B L A 1 (continuación)

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
	(5) 0,001	90
5	(6) 0,1 0,01 0,001	100 100 100
	(12) 0,1 0,01 0,001	100 100 85
10	(7) 0,1 0,01	100 100
	(18) 0,1 0,01 0,001	100 100 65
15	(13) 0,1 0,01	100 100
	(8) 0,1 0,01 0,001	100 100 100
20	(15) 0,1 0,01 0,001	100 100 100
	(16) 0,1 0,01 0,001	100 100 85
25	(14) 0,1 0,01	100 100
	(17) 0,1 0,01	100 100
30	(9) 0,1 0,01	100 100

T A B L A 1 (continuación)

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
(10)	0,1	100
	0,01	100
	0,001	90
(11)	0,1	100
	0,01	100
	0,001	80

5

10

Ejemplo B

Ensayo con *Plutella*.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

15

Para la producción de una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla una 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.

20

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 lomilla de las coles (*Plutella maculipennis*).

25

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 fue matada ninguna oruga.

30

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 2
(Ensayo con Plutella)

	Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
5	(A)	0,1	0
	(1)	0,1 0,01	100 100
	(2)	0,1 0,01 0,001	100 100 50
10	(3)	0,1 0,01	100 100
	(5)	0,1 0,01	100 100
15	(6)	0,1 0,01	100 100
	(12)	0,1 0,01	100 100
	(7)	0,1 0,01	100 100
20	(18)	0,1 0,01 0,001	100 100 90
	(13)	0,1 0,01	100 100
25	(8)	0,1 0,01	100 100
	(15)	0,1 0,01 0,001	100 100 80
30	(16)	0,1	100

TABLA 2 (continuación)

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
(16)	0,01	100
	0,001	90
(10)	0,1	100
	0,01	100
(11)	0,1	100
	0,01	100

EJEMPLO C

Ensayo con Myzus (efecto por contacto).

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

Para la producción de una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla una 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.

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.

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 fue matado ningún pulgón.

Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados indicados se encuen-

tran en la siguiente tabla:

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
5	(A)	0,1	0
	(B)	0,1	99
		0,01	40
		0,001	0
10	(1)	0,1	100
		0,01	100
		0,001	100
	(2)	0,1	100
		0,01	100
		0,001	99
15	(3)	0,1	100
		0,01	100
		0,001	99
	(5)	0,1	100
		0,01	100
		0,001	100
20	(6)	0,1	100
		0,01	100
		0,001	100
	(12)	0,1	100
		0,01	100
		0,001	99
25	(7)	0,1	100
		0,01	100
		0,001	85
30	(18)	0,1	100
		0,01	100

T A B L A 3 (continuación)

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
(18)	0,001	98
5	(13)	0,1
		0,01
		0,001
10	(8)	0,1
		0,01
		0,001
15	(15)	0,1
		0,01
		0,001
20	(16)	0,1
		0,01
		0,001
25	(14)	0,1
		0,01
		0,001
30	(9)	0,1
		0,01
		0,001
35	(10)	0,1
		0,01
		0,001

Ejemplo D

Ensayo con *Tetranychus* (resistente).

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

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.

5 La preparación de sustancia activa se pulveriza 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 50 dos 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 fue matado ningún ácaro hilador.

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

20 T. A B L A 4
(Ensayo con *Tetranychus*)

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 2 días
(A)	0,1	0
25 (B)	0,1	50
	0,01	0
(1)	0,1	100
	0,01	90
30 (2)	0,1	100
	0,01	100

T A B L A 4 (continuación)

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 2 días
5	(3) 0,1	100
	0,01	100
	0,001	30
	(5) 0,1	100
	0,01	95
10	(6) 0,1	100
	0,01	100
	(12) 0,1	100
	0,01	100
	(13) 0,1	100
	0,01	95
15	(8) 0,1	100
	0,01	75
	(16) 0,1	100
	0,01	35
	(9) 0,1	100
	0,01	95
20	(10) 0,1	100
	0,01	100

Ejemplo E

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

Insecto de ensayo: larvas de Tenebrio molitor en el suelo.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

30 Para la producción de una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la 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.

5 Se mezcla la preparación de sustancia activa íntimamente con tierra, En ésto, la concentración de la sustancia activa en la preparación es prácticamente sin importancia, decisiva es tan sólo la cantidad en peso de la sustancia activa por unidad de volumen de tierra, cuya cantidad de
10 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 otras
15 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 tierra testigo no tratada.

20 Las sustancias activas, las cantidades de aplicación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla 5:

TABLA 5

25 Ensayo con insectos habitantes en el suelo/larvas de Tenebrio molitor en el suelo).

Sustancia activa	grado de destrucción en % a una concentración de la sustancia activa de		
	20	10	5 ppm
(B)	50	0	
(A)	50	0	

30

Sustancia activa	grado de destrucción en % a una concentración de la sustancia activa de		
	20	10	5 ppm
(2)	100	100	95
5 (15)	100	100	50
(16)	100	100	95
(18)	100	100	95
(8)	100	100	100
10 (10)	100	100	100
(5)	100	100	50
(13)	100	100	50
(6)	100	100	100
15 (12)	100	100	100
(7)	100	100	75

Ejemplo F

20 Ensayo de concentración límite.
 Nemátodo de Ensayo: *Meloidogyne incognita*.
 Disolvente: 3 partes en peso de acetona.
 Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

25 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.

30 Se mezcla la preparación de sustancia activa inti-

mamente 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 sólo la cantidad de sustancia activa por 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 un 0 %, si el ataque es exactamente igual a aquél en las plantas testigos cultivadas en tierra no tratada, pero igualmente infestada.

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

T A B L A 6

(Ensayo con nematocida / Mehidogyne incognita)..

Sustancia activa	grado de destrucción en % a una concentración de la sustancia activa de		
	20	10	5 ppm
(B)	0		
(A)	0		
(2)	100	100	98

Ejemplo G

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

Insecto de ensayo: *Phorbia antiqua*-larvas en el suelo.

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

10

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 sólo 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 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 tierra testigo no tratada.

20

25

Las sustancias activas, las cantidades de aplicación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla 7.

T A B L A 7

Ensayo con nematocida / *Phorbia antiqua*-larvas en el suelo.

Sustancia grado de destrucción en % a una concentración
activa de la sustancia activa de

		20	10	5 ppm
5	(A)	0		
	(B)	0		
	(16)	100	100	95
10	(8)	100	50	
	(13)	100	50	
	(6)	100	100	75
	(12)	100	100	100
15	(7)	100	90	50

Ejemplo H

Ensayo con larvas de mosca parasitaria.

20 Disolvente: 35 partes en peso de éter monometílico de etilen glicol.

Emulsivo: 35 partes en peso de éter nonilfenolpoliglicólico.

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

30 Unas 20 larvas de mosca (*Lucilia cuprina*) son 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 fue matada ninguna larva.

5 Las sustancias activas ensayadas, las concentraciones ensayadas y los resultados surgen de la siguiente tabla A.

T A B L A A

(Ensayo con larvas parasitarias de mosca/Lucilia cuprina res.)

	Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en ppm	grado de destrucción en %
	(1)	100	100
	(2)	100	100
		10	100
15		1	100
	(9)	100	100
		10	100
	(17)	100	100
		10	100
20	(15)	100	100
		10	100
	(16)	100	100
		10	100
25	(18)	100	100
	(8)	100	100
		10	100
	(14)	100	100
		10	100
30	(11)	100	100
		10	> 50

TABLA A (continuación)

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en ppm	grado de destrucción en %
5 (10)	100	100
	10	100
	1	< 50
(5)	100	100
	10	100
10 (13)	100	100
	10	100
(6)	100	100
	10	100
(7)	100	100
	10	100

15

Ejemplo I

Ensayo con *Boophilus*.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

20

Para la obtención de una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de 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.

25

10 garrapatas hembras (*Boophilus microplus*) son colocadas sobre un pequeño tapón de algodón que subsiguientemente se sumerge en la preparación de sustancia activa. Al cabo de un minuto, se saca el tapón de algodón de la solución y se lo coloca sobre papel para filtrar en un platillo de vidrio. Se sacan las garrapatas del tapón de algodón y se

30

las colocan sobre papel seco para filtrar. Después de los tiempos indicados, se determina el grado de destrucción de las garrapatas, significando 100 % que fueron matadas todas las garrapatas, y 0 % que no fue matada ninguna garrapata.

5 Las sustancias activas, sus concentraciones y los resultados pueden apreciarse de la siguiente tabla 9.

T A B L A 9
(Ensayo con Boophilus)

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en ppm	inhibición de la puesta de huevos en % (Boophilus microplus, raza de Biarra)
(1)	10.000	100
	3.000	100
	1.000	>50
(2)	10.000	100
	1.000	100
	100	100
(9)	10.000	100
	1.000	>50
(10)	10.000	100
	1.000	>50

Ejemplo K

Ensayo de concentración límite.

25 Nemátodo de ensayo: Meloidogyne incognita.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

30 Para obtener 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 la concentración con agua hasta la concentración deseada.

5 La preparación de sustancia activa es mezclada íntimamente con tierra fuertemente infestada con los nemátodos de ensayo. En ésto, la concentración de la sustancia activa en la preparación no tiene prácticamente ninguna importancia, decisiva es tan sólo la cantidad de sustancia activa por unidad de volumen de tierra, cuya cantidad se indica en ppm. Se introduce la tierra tratada en macetas, se siembra lechuga y se guardan las macetas a una temperatura de invernáculo de 10 27° C.

15 Al cabo de cuatro semanas, se examinan las raíces de la lechuga en cuanto a su ataque por nemátodos (agallas de raíces), y se determina en % el grado de efecto de la sustancia activa. El grado de efecto es de un 100 %, si es totalmente evitado el ataque, mientras que es de un 0 %, si el ataque es exactamente igual a aquél en las plantas testigos en tierra no tratada, pero infestada de igual modo.

20 Las sustancias activas, las cantidades de aplicación y los resultados, constan en la siguiente tabla:

T A B L A 10

(Ensayo con *Meloidogyne incognita*)

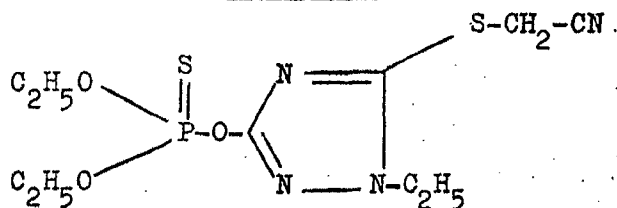
Sustancia activa	grado de destrucción en % a una concentración de la sustancia activa de	
	10 ppm	5 ppm
(A)	0	0
(15)	100	100
(16)	100	100

TABLA 10(continuación)

Sustancia activa	grado de destrucción en % a una concentración de la sustancia activa de	
	10 ppm	5 ppm
(18)	100	100
(8)	100	100
(10)	100	100
(6)	100	100
(12)	100	100

Ejemplos de Preparación

Ejemplo 1

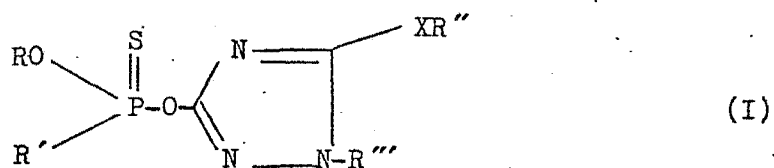


A una mezcla de 18 g. (0,1 moles) de 1-etil-3-hidroxi-5-cianometiltiotriazol (1,2,4) y 15 g. de carbonato de potasio en 200 ml. de acetonitrilo, se agregan 19 g. (0,1 moles) de cloruro de diéster de ácido 0,0-dietiltionofosfórico, subiendo la temperatura de la preparación por 8° C. Se agita todavía durante 3 horas a 80° C., se enfría y se vierte en agua, entonces se agita la solución de reacción con benceno, se separa la fase orgánica, se lava esta fase orgánica, se la seca, se elimina el disolvente bajo presión reducida y finalmente se somete el residuo a la llamada "destilación inicial". Se obtienen 24 g. (71 % de la teoría) de éster de ácido 0,0-dietil-0-[1-etil-5-cianometiltio-triazol(3)il]-tioneo

fosfórico del índice de refracción $n_D^{24} = 1,5184$.

Análogamente al Ejemplo 1 pueden prepararse los compuestos de la fórmula (I) descritos a continuación.

5

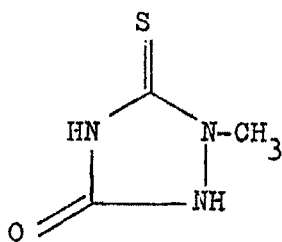


(2)	C^2H^5-	C^2H^5O-	$-CH^2-CH=CH^2$	C^2H^5	S	$n_D^{24} : 1,5160$
(3)	C^2H^5-	$iso-C^3H^7NH-$	$-CH^3$	C^3H^7-iso	S	$n_D^{28} : 1,5159$
(4)	C^2H^5-	$(CH^3)_2N-$	$-CH^3$	CH^3	S	$n_D^{21} : 1,5341$
(5)	CH^3-	CH^3O-	$-CH^2-CH=CH^2$	CH^3	S	$n_D^{21} : 1,5430$
(6)	C^2H^5-	C^2H^5O-	$-CH^2-CH=CH^2$	CH^3	S	$n_D^{21} : 1,5272$
(7)	C^2H^5-	C^6H^5-	$-CH^2-CH=CH^2$	CH^3	S	$n_D^{22} : 1,5811$
(8)	C^2H^5-	C^2H^5O-	$-CH^2-CH=CH-CH^3$	CH^3	S	$n_D^{23} : 1,5221$
(9)	C^2H^5-	C^2H^5O-	$-CH^2-CN$	CH^3	S	$n_D^{23} : 1,5074$
(10)	C^2H^5-	C^2H^5O	$-CH^2-CH^2-CN$	CH^3	S	$n_D^{23} : 1,5250$
(11)	C^2H^5-	C^6H^5-	$-CH^2-CH^2-CN$	CH^3	S	$n_D^{23} : 1,5800$
(12)	C^2H^5-	$-C^2H^5$	$-CH^2-CH=CH^2$	CH^3	S	$n_D^{21} : 1,5415$
(13)	CH^3-	$-CH^3O$	$-CH^2-CH=CH-CH^3$	CH^3	S	$n_D^{21} : 1,5378$
(14)	C^2H^5-	$-C^6H^5$	$-CH^2-CH=CH-CH^3$	CH^3	S	$n_D^{23} : 1,5766$
(15)	C^2H^5-	$-C^2H^5O$	$-CH^2-CH=CH-CH^3$	C^3H^7-iso	S	$n_D^{24} : 1,5095$
(16)	$-C^2H^5$	C^2H^5-	$-CH^2-CH=CH-CH^3$	C^3H^7-1	S	$n_D^{24} : 1,5219$

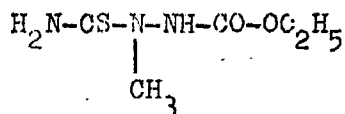
(17)	C^2H^5	C^6H^5	$-CH^2-CH=CH-CH^3$	C^3H^7-1	S	$n_D^{24} : 1,5596$
(18)	$-C^2H^5$	C^2H^5O-	$-CH^2-C=CH^2$	C^3H^7-1	S	$n_D^{25} : 1,5078$
(19)	$-CH^3$	C^2H^5-NH-	$-CH^3$	$C(CH^3)^3$	O	6 S
(20)	$-C^2H^5$	$1-C^3H^7-NH-$	$-CH^2-CH=CH^2$	CH^3	S	
(21)	$-C^2H^5$	$1-C^3H^7-NH-$	$-CH^2-CH=CH^2$	$1-C^3H^7$	S	
(22)	$-C^2H^5$	$1-C^3H^7-NH-$	$-CH^2CN$	$1-C^3H^7$	S	
(23)	$-CH^3$	CH^3O-	$-CH^2-CH=CH^2$	$1-C^3H^7$	S	
(24)	$-C^2H^5$	C^2H^5O-	$-CH^2-CH=CH^2$	$1-C^3H^7$	S	
(25)	$-C^2H^5$	C^2H^5-	$CH^2-CH=CH^2$	C^2H^5	S	
(26)	$-C^2H^5$	C^2H^5-	$-CH^2-CH=CH^2$	$1-C^3H^7$	S	
(27)	$-OH^3$	CH^3O-	$-CH^2-CH=CH-CH^3$	$1-C^3H^7$	S	
(28)	$-CH^3$	CH^3O-	$-CH^2CN$	CH^3	S	
(29)	$-C^2H^5$	C^2H^5-	$-CH^2CN$	C^2H^5	S	
(30)	$-CH^3$	CH^3O	$-CH^2-CH^2-CN$	CH^3	S	
(31)	$-C^2H^5$	C^2H^5O-	$-CH^2-CH^2-CN$	$1-C^3H^7$	S	
(32)	$-C^2H^5$	$1-C^3H^7-NH$	$-CH^3$	CH^3	S	$n_D^{22} : 1,5344$

La producción de los derivados de triazol (III) que encuentran aplicación como sustancias de partida, puede ser efectuada, p. ej. de las siguientes maneras:

Método I: 1)

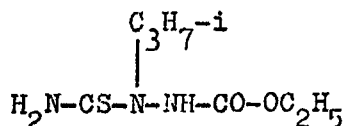


Una mezcla de 35,4 g. (0,2 moles) del compuesto



(preparado a partir de metiltiosemicarbácida y de éster dietílico de ácido pirocabónico, P.f. = 170° C.) y de 0,2 moles de metilato de sodio -disueltos en 100 ml. de metanol es calentada durante 5 horas con reflujo, subsiguientemente se concentra por evaporación bajo presión reducida, se disuelve el residuo en agua y se lo vuelve a precipitar con ácido clorhídrico. Se obtienen 17 g. (65 % de la teoría) del compuesto de la fórmula indicada de P.f. = 250° C.

En forma análoga pueden obtenerse, por reacción de

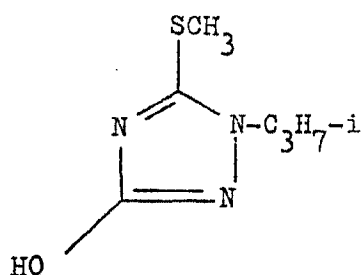


(preparado a partir de hidracida de éster etílico de ácido N-iso-propilcarbónico y sulfocianuro potásico, P.f. = 158° C.),

30

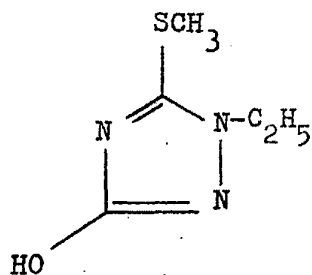
trae la solución de reacción con cloruro de metileno y se la elabora en la forma usual. Se obtienen 14,3 g. (98 % de la teoría) del 1-metil-3-hidroxi-5-metilmercapto-triazol-(1,2,4) del P.f. = 130° C.

5 Análogamente pueden prepararse los siguientes productos:



P.f. = 94° C.

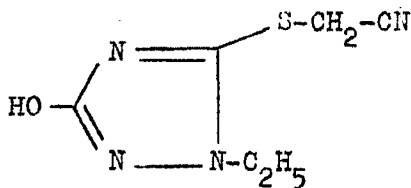
Rendimiento: 60 % de la teoría



P.f. 91 - 93° C.

Rendimiento: 33 % de la teoría

20 3)

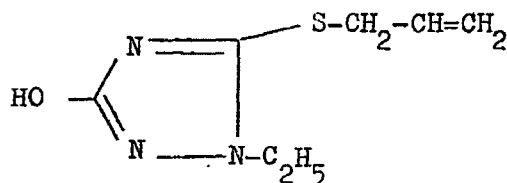


25 Una solución de 73 g. (0,5 moles) de 1-etil-3-hidroxitriazolona-(5) en 300 ml. de metanol se mezcla primeramente con 0,5 moles de metilato de sodio y subsiguientemente con 38 g. de cloroacetnitrilo, teniendo la mezcla de reacción una temperatura de 30 a 40° C. Después de una agitación durante 24 horas, por filtración a succión se recoge el pre-

30

5 cipitado formado, se concentra el filtrado bajo presión reducida, se frota el residuo con agua para su cristalización, se lo recoge por succión y se lo seca. Después de la cristalización en acetonitrilo, se obtienen 19 g. (20,6 % de la teoría) del 1-etil-3-hidroxi-5-cianometil-mercaptotriazol-(1,2,4) del P.f. = 127° C.

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

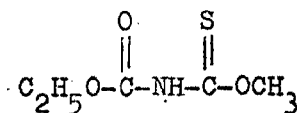


P.f. = 76 - 77° C.

Rendimiento: 35 % de la teoría

Método II:

15 1)

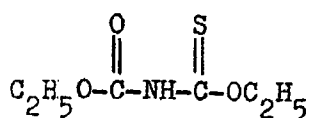


20 A una solución ó suspensión de 300 g. (3 moles) de sulfocianuro potásico en 800 ml. de acetona seca, se agregan 327 g. de éster etílico de ácido clorofórmico, subiendo la temperatura de la mezcla a 30 - 40° C., se agita esta mezcla durante 3 horas y entonces se la mezcla a 50 - 60° C. con 200 ml. de metanol. Después de una agitación ulterior durante la noche, se recogen por filtración a succión los componentes sólidos, se concentra el filtrado por evaporación bajo presión reducida y se agita el residuo con agua. Después de recogerse por succión y de secárselo, se obtienen 314 g. (64 % de la teoría) del N-carbetoxitiometiluretano del P.f. = 48° C.

25

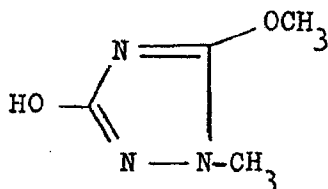
30

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



P.f. = 46° C. Rendimiento: 62 %
de la teoría

2)

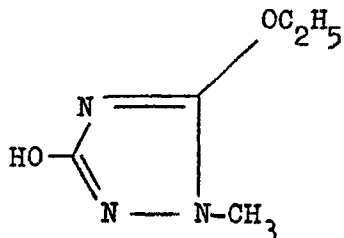


15

A 163 g. (1 mol) de N-carbetoxi-tiometiluretano -disuelven en 500 ml. de metanol- se agregan 46 g. de metil hidracina, subiendo la temperatura de la solución de reacción a 20 - 30° C. Subsiguientemente se calienta la mezcla de reacción a 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 lo recristaliza en metanol, obteniéndose 44 g. (34 % de la teoría) de 1-metil-3-hidroxi-5-metoxitriazol-(1,2,4) del P.f. = 216° C.

20

En forma análoga, a partir de N-carbetoxi-tioetil-uretano, se obtiene el siguiente compuesto:

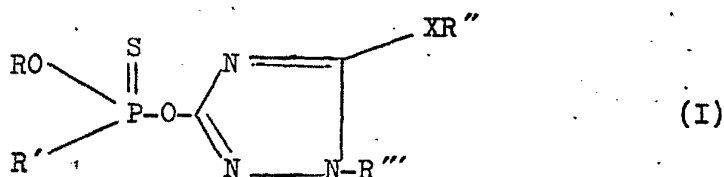


P.f. = 162° C. Rendimiento
55 % de la teoría

N O T A

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento,
así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacer-
se constar que las disposiciones anteriormente indicadas son
susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alte-
ren su principio fundamental. También se hace constar que el
invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en
Alemania, con fecha 15 de Febrero de 1.974, bajo el número P
24 07 304.9, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que
10 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, so-
bre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES Y AMIDAS DE ESTERES
DE ACIDOS O-TRIAZOLIL-TIONOFOSFORICOS Y TIONOFOSFORICOS; ca-
15 racterizándose por lo siguiente:

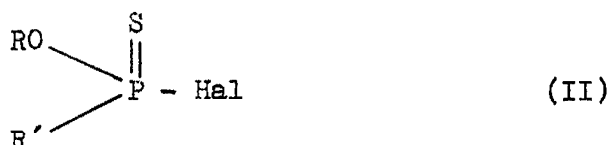
1ª.- Procedimiento para preparar ésteres y amidas
de ésteres de ácido O-triazolil-tionofosfóricos y tionofosfó-
nicos, de fórmula:



25 en la que R es alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, R' es al-
quilo, alcoxi ó alquilamino, cada uno con 1 a 6 átomos de
carbono, ó fenilo, R'' es cianoalquilo con 1 a 4 ó alquenilo
con 3 a 6 átomos de carbono ó también alquilo con 1 a 4 áto-
mos de carbono, si R' es alquilamino, R''' es alquilo con 1 a
4 átomos de carbono y X es un átomo de oxígeno ó un átomo de
30 azufre; caracterizado porque halogenuros de ésteres, respec-

tivamente amidas de ésteres, de ácidos tionofosfóricos, respectivamente tionofosfónicos, de fórmula:

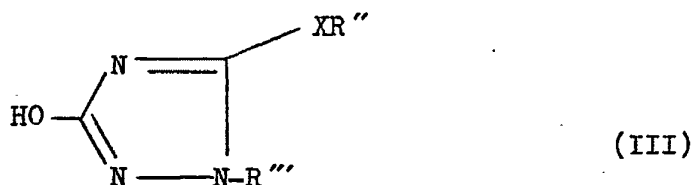
5



10

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

15



20

en la cual X, R'' y R''' tienen los significados arriba especificados, en presencia de un aceptor de ácidos, ó en forma de las correspondientes sales alcalinas, alcalinotérreas ó de amonio, y en presencia de un disolvente ó diluyente orgánico inerte, a temperaturas entre 0 y 120° C., preferiblemente entre 20 y 70° C.

25

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

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como diluyente ó disolvente orgánico inerte, se emplea preferiblemente benceno, tolueno ó xileno.

4ª.- Procedimiento para preparar ésteres y amidas de ésteres de ácidos O-triazolil-tionofosfóricos y tionofosfónicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5

Esta Memoria consta de 44 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 14 FEB. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

I. GÓMEZ ACEBO Y MOUET
p. Firmado: L. Gaeta Fernández

