

3<sup>a</sup> COPIA  
206

PATENTE DE INVENCION

=====  
Le A 15.555-Sp.  
=====

Int. Cl. C07F 9/65, // A.O.I.N.  
9/14, 9/40 9/36

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES Y ESTER-AMIDAS  
DE ACIDOS QUINOXALIL-(TIONO)-(TIOL)-FOSFORICOS(FOS-  
FONICOS) CONTENIENDO BROMO.

=====

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT., entidad alemana, resi-  
dente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal  
Alemana.

=====

1

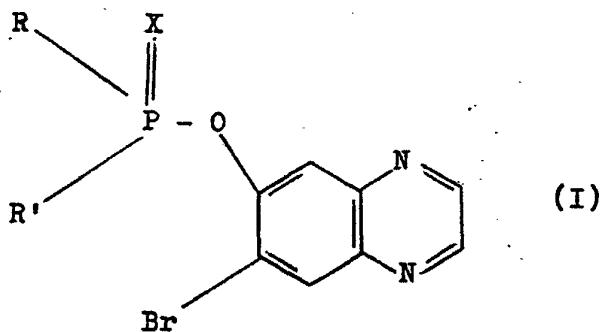
La presente invención se refiere a un procedi-  
miento para preparar nuevos ésteres y éster-amidas de áci-  
dos quinoxalil-(tiono)-(tiol)-fosfóricos(fosfónicos) con-  
teniendo bromo, útiles como insecticidas y acaricidas.

5

1 Ya es conocido que ésteres de ácidos  
quinoxalil-fosfóricos, -tionofosfóricos, -fosfónicos y  
-tionofosfónicos, por ejemplo el éster de ácido 0,0-die-  
til-0-3-bromo-quinoxal(2)il-fosfórico o-tionofosfórico y  
5 el éster de ácido 0,0-dietil-0-quinoxal(6)il-fosfórico,  
tienen propiedades insecticidas y acaricidas (compárese  
Patente publicada no examinada de la República Federal  
Alemana No. 1.670.817 y Patente Belga No. 702.672).

Ahora se ha encontrado que los nuevos  
10 ésteres de ácidos quinoxalil-fosfóricos, -tiono- y -tiol-  
y -tionotiofosfóricos, -fosfónicos- tiono- y -tiol- y  
tionotiofosfónicos, así como amidas de ésteres de ácidos  
quinoxalil-fosfóricos, -tionofosfóricos y -tionofosfó-  
nicos conteniendo bromo de la fórmula general I

15

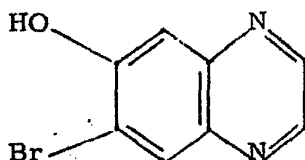


25

en la cual representan:

R alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, alquilo con 1 a 3 átomos de



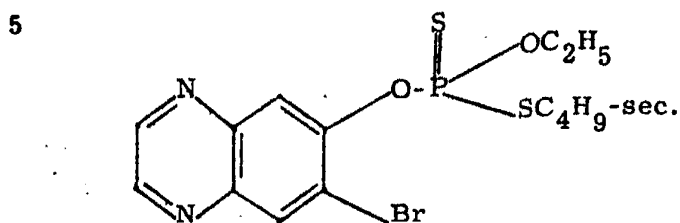
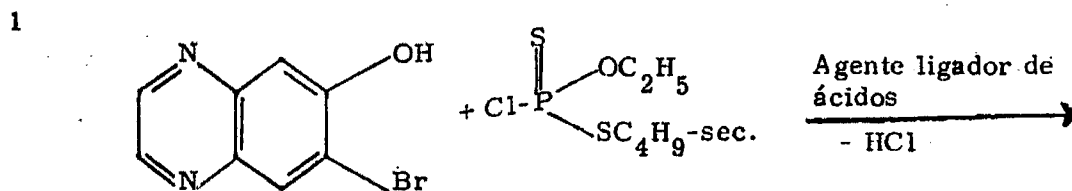


(III)

1  
5 eventualmente en presencia de un disolvente y eventualmente en presencia de un aceptor de ácidos o en forma de las sales de álcali, de metal alcalinotérreo o de amonio.

Sorprendentemente, los ésteres de ácidos quinoxalilfosfóricos, -tiono- y -tiol- y -tionotiofosfóricos, -fosfónicos -tiono- y -tiol- y tionotiofosfónicos, así como amidas de ésteres de ácidos quinoxalil-fosfóricos, -tionofosfóricos y -tionofosfónicos conteniendo de acuerdo bromo/con la invención tienen un efecto insecticida y acaricida superior a aquel de los compuestos anteriormente conocidos de una constitución análoga y de igual orientación de actividad. Actúan no solamente contra insectos nocivos para plantas, sino también contra parásitos de provisiones y antihigiénicos y en el sector de la medicina veterinaria contra ectoparásitos, por ejemplo larvas parasitarias de moscas. Por consiguiente, las sustancias según el invento representan un verdadero enriquecimiento de la técnica.

20 Si, como materiales de partida, se emplean 6-hidroxi-7-bromoquinoxalina y cloruro de diéster de ácido O-etil-S-sec-butil-tionotiofosfórico, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:



10 Los halogenuros de ésteres de ácidos fosfóricos, tionofosfóricos, tiolfosfóricos, tionotiofosfóricos, fosfónicos, tionofosfónicos, tiolfosfónicos, tionotiofosfónicos, respectivamente halogenuros de amidas de ésteres de ácidos fosfóricos, tionofosfóricos y tionofosfónicos respectivamente halogenuros de amidas de éstos

15 últimos ácidos y la 6-hidroxi-7-bromo-quinoxalina estan definidos terminantemente en forma general por las fórmulas (II) y (III). Sin embargo, en la fórmula (II) representan preferiblemente:

R alquiloxi lineal o ramificado con 1 a 3 átomos de carbono; metilo, etilo, dimetilamino o dietilamino,

20 R' alquilmercapto lineal o ramificado con 1 a 5 átomos de carbono, por ejemplo metilmercapto, etilmercapto, n-propilmercapto; dimetilamino o dietilamino, o alcoxi lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo metoxi, etoxi, propoxi, y particularmente representan:

25 R y R' alcoxi lineal o ramificado igual o distinto con 1 a 3 átomos de



1 Cloruros de diésteres de los ácidos O,O-  
dietil-, O,O-dimetil-, O,O-di-n-propil-, O,O-di-iso-propil-,  
O,O-di-n-butil-, O,O-di-sec-butil-, O,O-di-iso-butil-, O,O-di-ter-  
butil-, O-etil-O-n-propil-, O-etil-O-iso-propil-, O-etil-O-sec-  
5 butil- y O-etil-O-ter-butil-fosfóricos y los correspondientes tiono-  
análogos;

cloruros de diésteres de los ácidos O-metil-S-  
metil-, O-metil-S-etil-, O-metil-S-n-propil-, O-etil-S-etil-, O-etil-  
S-n-propil-, O-etil-S-iso-propil-, O-etil-S-sec-butil-, O-etil-S-  
10 pentil-, O-n-propil-S-metil-, O-n-propil-S-etil-, O-n-propil-S-n-  
propil-, O-n-propil-S-iso-propil-, O-n-propil-S-n-butil-, O-n-  
propil-S-ter-butil-, O-n-butil-S-etil-, O-n-butil-S-n-propil-, O-n-  
butil-S-ter-butil- y O-n-butil-S-n-pentil-tiofosfóricos y los correspon-  
dientes tiono-análogos;

15 cloruros de ésteres de los ácidos O-metil-,  
O-etil-, O-n-propil-, O-iso-propil-, O-n-butil-, O-iso-butil-, O-ter-  
butil- y O-sec-butil-metano- y -etano- y -propano-fosfónicos; además,

cloruros de ésteres de los ácidos S-metil-,  
S-etil-, S-n-propil-, S-iso-propil-, S-n-butil-, S-sec-butil-, S-iso-  
20 butil-, S-ter-butil- y S-n-pentil-metano- y -etano- y -propano-tio-  
fosfónicos y cada vez los correspondientes tiono-análogos;

cloruros de amidas de ésteres de los ácidos O-  
metil-N,N-dimetil-, O-metil-N,N-dietil-, O-etil-N,N-dimetil-, O-  
etil-N,N-dietil-, O-n-propil-N,N-dimetil-, O-n-propil-N,N-dietil,  
25 O-n-butil-N,N-dimetil- y O-n-butil-N,N-dietilfosfóricos, además las

1 diamidas y tiono-análogos correspondientes.

La 6-hidroxi-7-bromoquinoxalina (III) a emplear  
como sustancia de partida, puede ser obtenida según procedimientos  
generalmente usuales descritos en la literatura, a partir de la cono-  
5 cida 6-hidroxiquinolina por halogenación, por ejemplo con bromo en  
agua.

El procedimiento para la producción de los  
compuestos según la invención es realizado preferiblemente con el  
empleo concomitante de disolventes y diluyentes apropiados. Como  
10 tales entran en consideración prácticamente todos los disolventes orgá-  
nicos inertes. A éstos pertenecen particularmente hidrocarburos alifá-  
ticos y aromáticos eventualmente clorados, tales como benceno, tolué-  
no, xileno, bencina, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de  
carbono, clorobenceno; éteres, por ejemplo éter dietílico o dibutílico  
15 y dioxano; cetonas, por ejemplo acetona, metiletil-, metilisopropil- o  
metilisobutilcetona; además, nitrilos, tales como acetonitrilo y propio-  
nitrilo.

Como aceptores de ácidos pueden encontrar  
aplicación todos los usuales agentes ligadores de ácidos. Comprobaron  
20 ser eficaces particularmente carbonatos y alcoholatos de álcali, tales  
como carbonato, metilato o etilato de sodio o de potasio; además,  
aminas alifáticas, aromáticas o heterocíclicas, por ejemplo trietilami-  
na, trimetilamina, dimetilnilina, dimetilbencilamina y piridina.

La temperatura de reacción puede variar dentro  
25 de un margen amplio. Por lo general, se trabaja entre 10 y 120°C,



1        fosfónicos conteniendo bromo, según la invención se distinguen por una  
      eficacia insecticida y acaricida sobresaliente. Son eficaces contra pará-  
      sitos de plantas, de provisiones, antihigiénicos y en el sector de la me-  
      dicina veterinaria contra parásitos de animales (ectoparásitos), tales  
5        como larvas parasitarias de moscas. A una baja fitotoxicidad tienen  
      un buen efecto contra insectos tanto chupadores como mordedores.

      Por esta razón, los compuestos según la inven-  
      ción pueden ser aplicados con buen resultado en la protección de plantas,  
      así como en el sector de la higiene, de la protección de provisiones y  
10        de la veterinaria como agentes antiparásitos.

      A los insectos chupadores pertenecen esencial-  
      mente 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  
15        (*Macrosiphum pisi*), el pulgón de las papas (*Macrosiphum solanifolii*);  
      además, el pulgón de agalla del grosellero (*Cryptomyzus korschelti*),  
      el pulgón harinoso de manzanos (*Sappaphis mali*), el pulgón harinoso  
      de ciruelos (*Hyalopterus arundinis*) y el pulgón negro de cerezos (*Myzus*  
      *cerasi*); además, cochinillas (*Coccina*), por ejemplo, la cochinilla de  
20        la hiedra (*Aspidiotus hederae*) la cochinilla de los agrios (*Lecanium*  
      *hesperidum*), así como el pulgón pegajoso (*Pseudococcus maritimus*);  
      tisanópteros (*Thysanoptera*), tales como *Hercinothrips femoralis*, y chin-  
      ches, por ejemplo, la chinche de las remolachas (*Piesma quadrata*),  
      la chinche del algodón (*Dysdercus intermedium*), la chinche de cama  
25        (*Cimex lectularius*), la chinche feroz (*Rhodnius prolixus*) y la chinche de

1 Chagas (*Triatoma infestans*); además, cigarras, tales como *Euscelis*  
bilobatus y *Nephotettix bipunctatus*.

En cuanto a los insectos mordedores, princi-  
palmente han de mencionarse las orugas de mariposas (*Lepidoptera*),  
5 tales como la palomilla de las coles (*Plutella maculipennis*), la lagar-  
ta peluda (*Lymantria dispar*), la esfinge ano de oro (*Euproctis chryso-*  
*rrhoea*), la oruga de librea (*Malacosoma neustria*); además, la noctue-  
la de las coles (mamestra brassicae) y la noctuela de los sembrados  
(*Agrotis segetum*), la gran piéride de las coles (*Pieris brassicae*),  
10 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 mello-*  
15 *nella*).

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 rá-  
20 bano 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 frischeri*), el escarabajo de Khapra (*Trogoderma*  
*granarium*), el gorgojo pardo rojizo de la harina de arroz o tribolio  
25 castaño (*Tribolium castaneum*), el gorgojo del maíz (*Calandra o*

1 Sitophilus zeamais), el anobio de pan, (Stegobium paniceum), el  
tenebrio común (Tenebrio molitor) y la carcoma dentada de los cerea-  
les (Oryzaephilus surinamensis), pero también las especies que habi-  
tan en la tierra, por ejemplo larvas de eláteros (Agriotes spec.) y  
5 larvas de abejorros (Melolontha melolontha); cucarachas, tales como  
la cucaracha alemana (Blattella germanica), la cucaracha americana  
(Periplaneta americana), la cucaracha de Madeira (Leucophaea o Rhy-  
parobia madeirae), la cucaracha negra de las cocinas (Blatta orienta-  
lis), la cucaracha gigante (Blaberus giganteus) y la cucaracha gigante  
10 negra (Blaberus fuscus), así como Henschoutedenia flexivitta; además,  
ortópteros, por ejemplo el grillo (Acheta domesticus); comejenes,  
tales como los comejenes de tierra (Reticulitermes flavipes) e himenóp-  
teros, tales como las hormigas, la hormiga de la pradera (Lasius ni-  
ger).

15 Los dípteros comprenden esencialmente las  
moscas, tales como las drosófilas (Drosophila melanogaster), la  
mosca de frutas del Mediterraneo (Ceratitis capitata), la mosca domés-  
tica (Musca doméstica), la pequeña mosca doméstica (Fannia canicula-  
ris), la mosca brillante (Phormia aegina) y el moscón azul de la carne  
20 (Calliphora erythrocephala), así como el tábano (Stomoxys calcitrans);  
además, mosquitos, por ejemplo cénzalos, tales como el mosquito de  
la fiebre amarilla (Aedes aegypti), el mosquito doméstico (Culex pipiens)  
y el mosquito de la malaria (Anopheles stephensi).

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

1 habichuelas (*Tetranychus telarius* = *Tetranychus althaeae* o *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 tarsonemidos, por ejemplo el ácaro  
5 amarillo o de la punta de brotes (*Hemitarsonemus latus*) y el ácaro del  
fresal o de ciclámenes (*Tarsonemus pallidus*); finalmente el arador del  
cuero (*Ornithodoros moubata*).

En la aplicación contra insectos nocivos para la  
higiene y provisiones, particularmente moscas y mosquitos, los produc-  
10 tos del procedimiento se distinguen, además, por un excelente efecto re-  
sidual sobre madera y arcilla, así como por una buena resistencia a ál-  
calis sobre bases encaladas.

Las sustancias activas según la invención pue-  
den ser llevadas a las siguientes formulaciones usuales, tales como  
15 soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados.  
Estas se preparan en forma en si conocida por ejemplo por mezclado  
de las sustancias activas con diluyentes, vale decir, disolventes líqui-  
dos, gases licuados que se encuentran bajo presión y/o sustancias porta-  
doras sólidas, eventualmente bajo utilización de agentes tensioactivos,  
20 vale decir emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes espumantes. En  
caso de utilización de agua como diluyente, pueden utilizarse, como disol-  
ventes auxiliares por ejemplo también solventes orgánicos. Como disol-  
ventes líquidos entran básicamente en consideración: hidrocarburos aro-  
máticos tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos, hidro-  
25 carburos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados, tales

1 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  
5 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 propulso-  
res de aerosol, tales como hidrocarburos halogenados por ejemplo  
10 freón; como portadores sólidos entran en consideración minerales na-  
turales molidos tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo,  
attapulguita, montmorillonita o tierra de diatomeas, y minerales sinté-  
ticos molidos, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de  
aluminio y silicatos, como agentes emulsionantes y/o espumantes en-  
15 tran en consideración: emulsionantes no ionógenos y aniónicos, tales  
como ésteres polioxietilénicos de ácidos grasos, éteres polioxietiléni-  
cos de alcoholes grasos, por ejemplo éter alquilarilpoliglicólico, alquil-  
sulfonatos, alquilsulfatos y arilsulfonatos; como agentes dispersantes:  
por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

20 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  
25 0,5 y 90% en peso.

1 Las sustancias activas pueden ser aplicadas  
como tales, en forma de sus formulaciones o en las formas de aplica-  
ción de ellas preparadas, tales como soluciones listas para el uso, con-  
centrados emulsionables, emulsiones, espumas, suspensiones, polvos  
5 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 o incrustación.

Las concentraciones de la sustancia activa en  
10 las preparaciones listas para aplicar, pueden variar dentro de límites  
amplios. Por lo general, estan 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 ultra-bajo,  
15 donde es posible aplicar formulaciones de hasta un 95% o hasta de un  
100%.

#### Ejemplo A

Ensayo con *Drosophila*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

20 Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico.

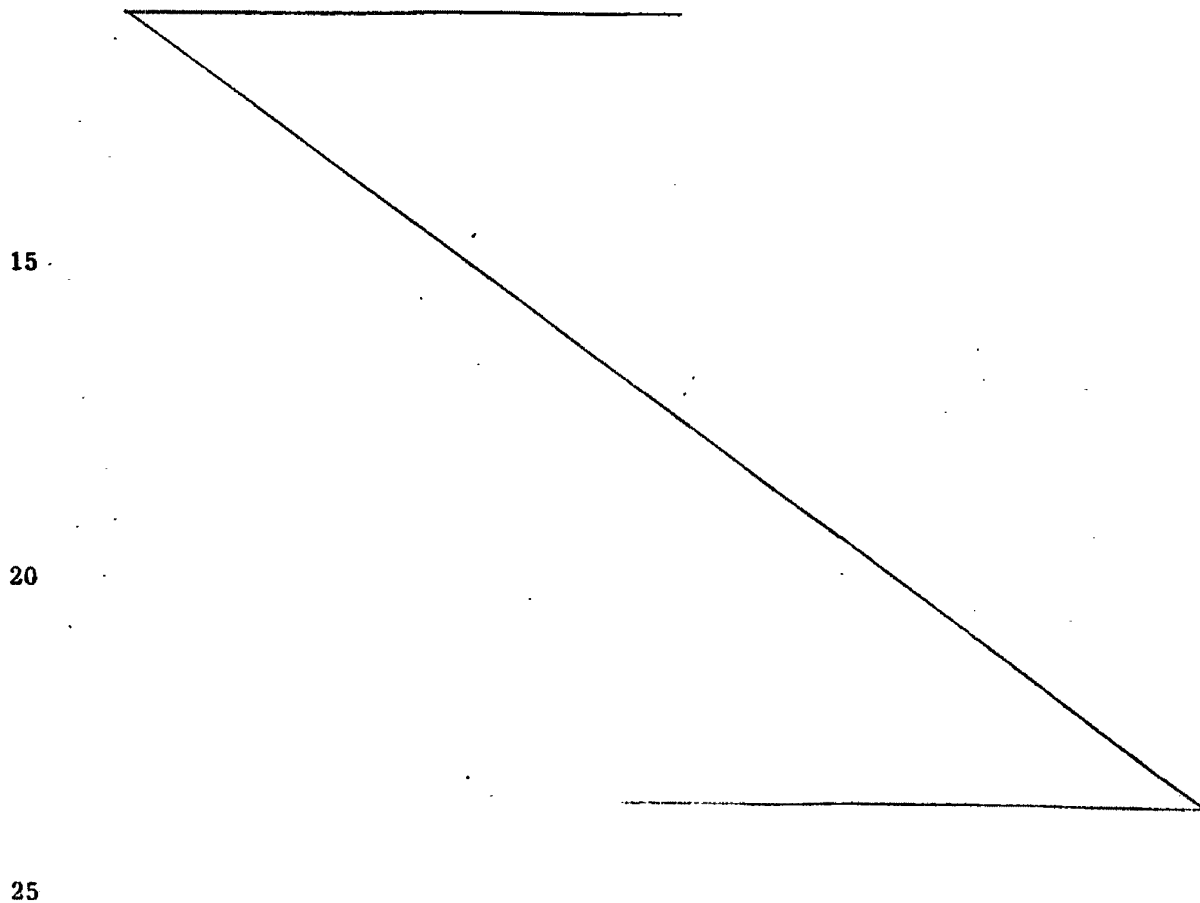
Para obtener una preparación adecuada de subs-  
tancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la  
cantidad indicada del disolvente y con la cantidad indicada del emulsivo,  
y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

25 Mediante una pipeta, se aplica 1 cm<sup>3</sup> de la prepa-

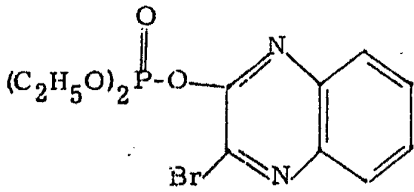
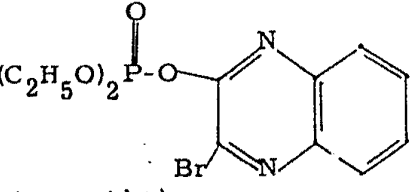
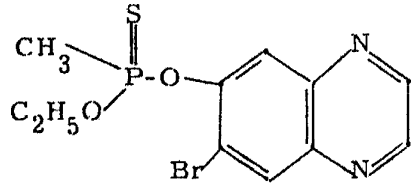
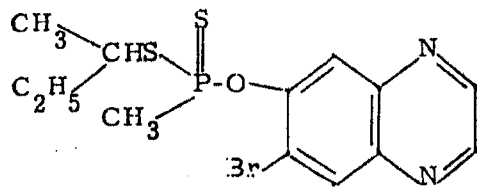
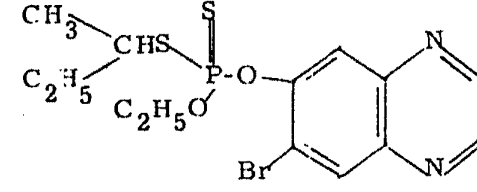
1 ración de sustancia activa a un disco de papel para filtrar de 7 cm  
de diámetro. Se coloca este disco en estado mojado sobre la abertura  
de un recipiente de vidrio, en el cual se encuentran unas 50 drosófilas  
(*Drosophila melanogaster*) y se lo cubre con una placa de vidrio.

5 Al cabo de los tiempos indicados, se determina  
la destrucción en %, significando 100% que fueron matadas todas las  
moscas, mientras que 0% significa que no fue matada ninguna mosca.

Las sustancias activas, sus concentraciones,  
los tiempos de evaluación y los resultados, constan en la siguiente  
10 tabla:



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

Substancia activa	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 1 día
 <p>( conocido )</p>	0,1 0,01	100 0
 <p>( conocido )</p>	0,1 0,01	100 0
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01 0,001	100 100 100

1 Ejemplo B

Ensayo con *Plutella*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

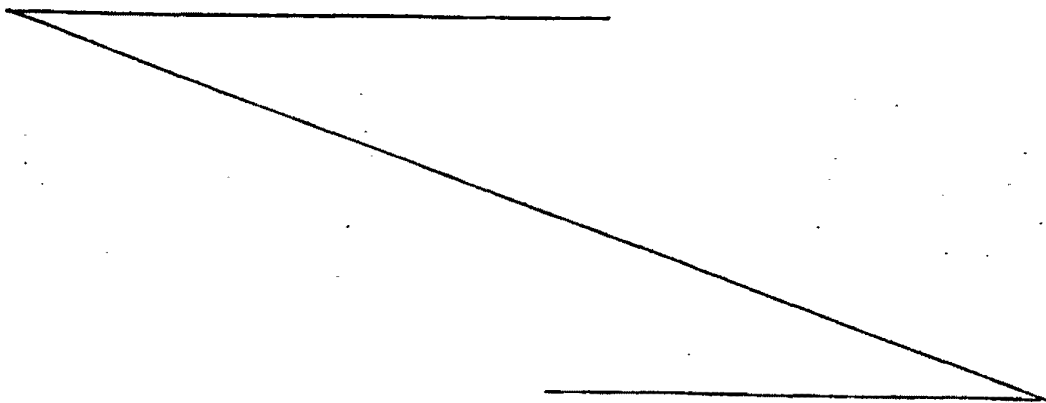
Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico.

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

10 La preparación de sustancias activas es rociada sobre hojas de col (*Brassica oleracea*) hasta su mojadura al grado de formación de rocío, y sobre las mismas se colocan orugas del arañuelo de las coles (*Plutella maculipennis*).

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

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



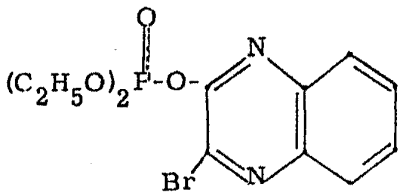
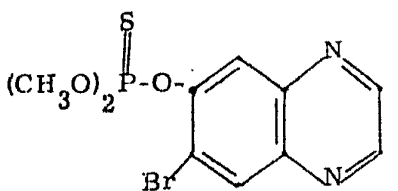
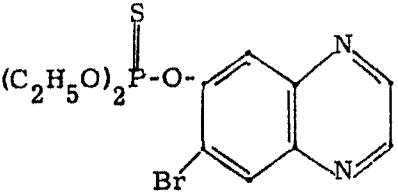
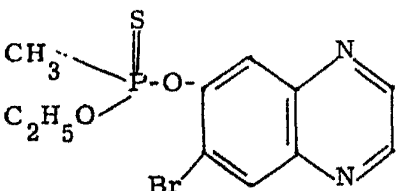
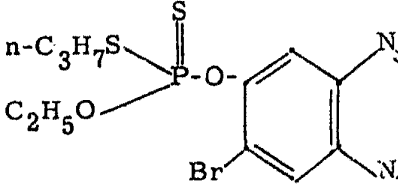
20

25

T A B L A 2

(Insectos nocivos para plantas)

Ensayo con *Plutella*

Substancia activa	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 3 días.
 <p>(conocido)</p>	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 85 0</p>
	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 100</p>
	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 80</p>
	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 95</p>
	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 100</p>

1 Ejemplo C

Ensayo con Myzus (efecto por contacto)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

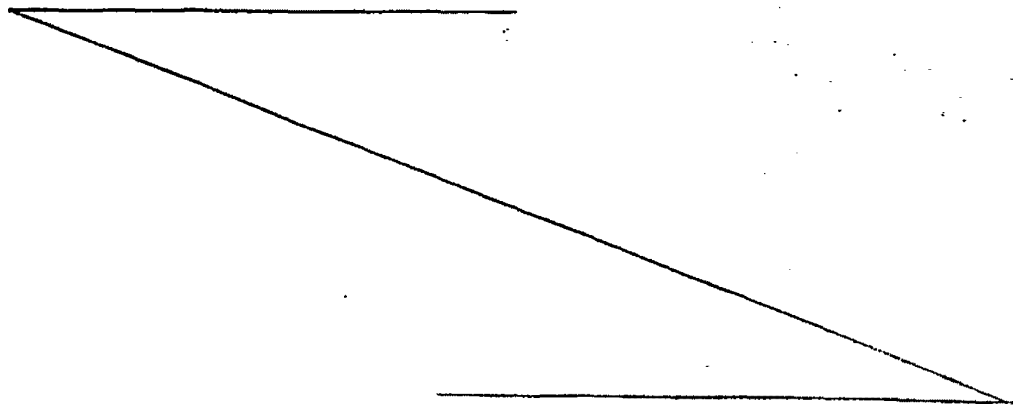
Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico.

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

10 La preparación de substancia 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 la destrucción en %, significando 100% que fueron matados todos los pulgones, mientras que 0% significa que no fue matado ningún pulgón.

Las substancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados constan en la siguiente tabla:

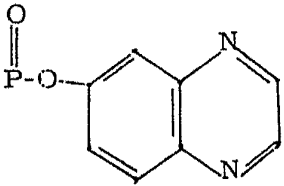
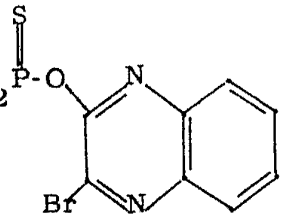
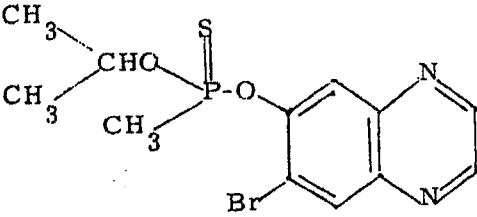
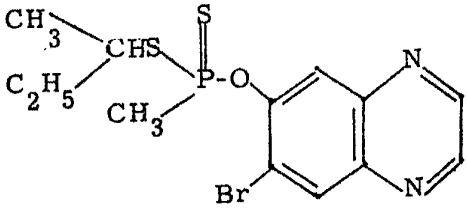


20

25

T A B L A 3  
( Insectos nocivos para plantas)

Ensayo con Myzus

Substancia activa	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 1 día
 ( conocido )	0,1 0,01 0,001	100 70 30
 ( conocido )	0,1	0
	0,1 0,01 0,001	100 100 99
	0,1 0,01 0,001	100 100 95

1 Ejemplo D

Ensayo con *Tetranychus* (resistente)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

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

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

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

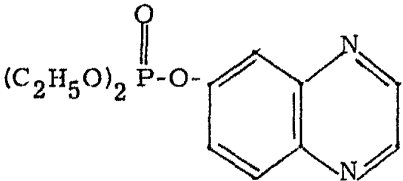
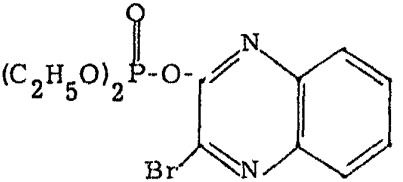
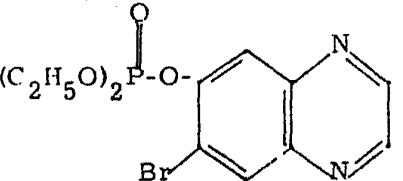
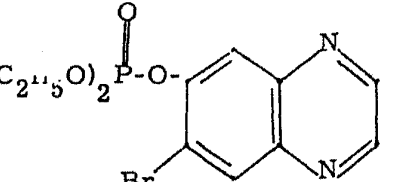
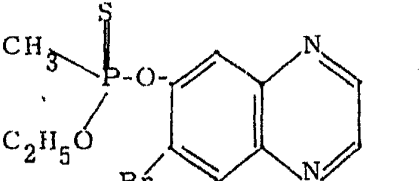
15 Al cabo de los tiempos indicados, se determina la eficacia de la preparación de sustancia activa, contándose los ácaros muertos. El grado de destrucción así obtenido es indicado en %, significando 100% que fueron matados todos los ácaros hiladores, mientras que 0% significa que no fue matado ningún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

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

T A B L A 4

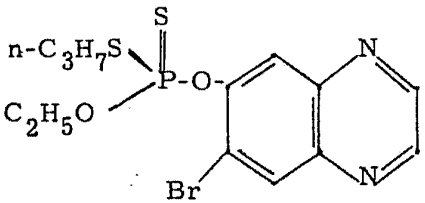
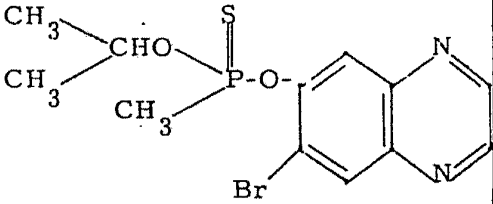
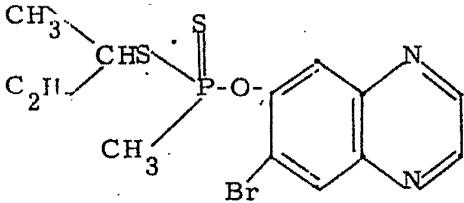
( Acaros nocivos para plantas )

Ensayo con Tetranychus

Substancia activa	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 2 días
 <p>( conocido )</p>	<p>0,1 0,01</p>	<p>60 0</p>
 <p>( conocido )</p>	<p>0,1</p>	<p>0</p>
	<p>0,1 0,01</p>	<p>95 75</p>
	<p>0,1 0,01</p>	<p>95 80</p>
	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 98</p>

T A B L A 4 (Continuación)  
(Acaros nocivos para plantas)

Ensayo con Tetranychus

Substancia activa	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 2 días
	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 100</p>
	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 100</p>
	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 100</p>

1 Ejemplo E

Ensayo con larvas parasitarias de moscas.

Disolventes: 35 partes en peso de éter etilenpoliglicol-monometílico,

Emulsivo: 35 partes en peso de éter nonilfenolpoliglicólico.

5

Para obtener una preparación adecuada de  
sustancia activa, se mezclan 30 partes en peso de la respectiva sus-  
tancia activa con la cantidad indicada del disolvente que contiene la  
proporción arriba indicada del emulsivo y se diluye el concentrado  
así obtenido con agua hasta la concentración deseada.

10

Unas 20 larvas de moscas (*Lucilia cuprina*)  
son introducidas en un tubito de ensayo que contiene aproximadamente  
2 cm<sup>3</sup> de musculatura de caballo. A esta carne de caballo se aplican  
0,5 ml de la preparación de sustancia activa. Al cabo de 24 horas,  
se determina el grado de destrucción en %, significando 100% que  
fueron matadas todas las larvas, y 0% que no fue matada ninguna  
larva.

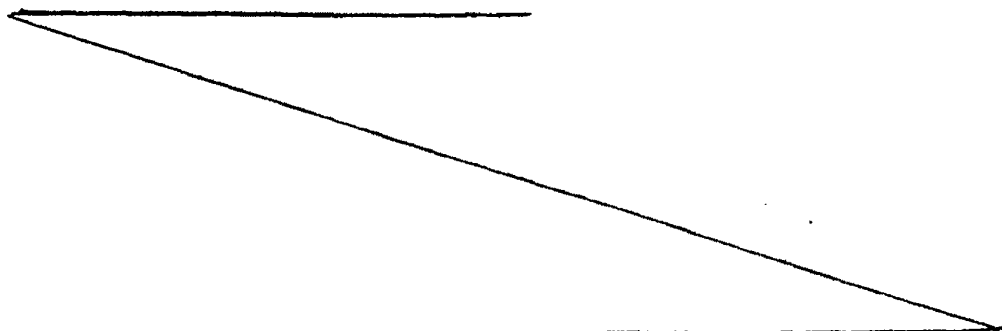
15

Sigue Tabla 5 en la hoja número

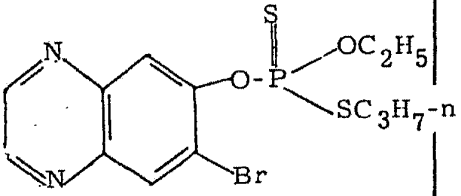
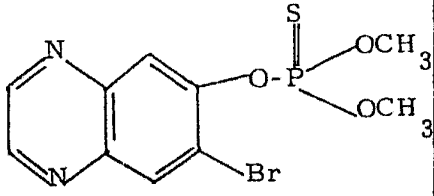
veintiseis.

20

25

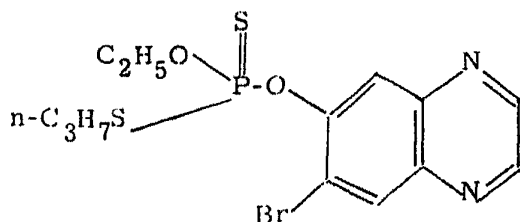


T A B L A 5

Substancia activa	Concentración en ppm	Grado de destrucción en % <i>Lucilia cuprina</i> res.
	10.000	100
	100	100
	30	100
	10	100
	3	100
	10.000	100
	100	100
	30	100
	10	100
	3	100

1 Ejemplo 1

5



10

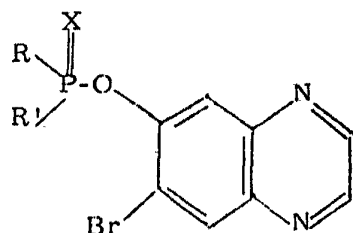
Se calienta una mezcla de 45 g (0,2 moles) de 6-hidroxi-7-bromo-quinoxalina y 30 g de carbonato de potasio en 300 ml de acetonitrilo durante 30 minutos a 80°C y entonces en la misma se distribuyen 44 g (0,2 moles) de cloruro de diéster de ácido O-etil-S-n-propil-tionotiofosfórico, manteniéndose la reacción ligeramente exotérmica a una temperatura entre 40 y 50°C. Después de un calentamiento durante 3 horas a la temperatura de ebullición, se vierte la mezcla de reacción en agua, se recoge en tolueno y se lava la fase orgánica con agua. Después de la deshidratación con sulfato de sodio, se concentra la mezcla por evaporación y se somete el residuo a la llamada "destilación inicial". Así se obtienen 38 g de éster de ácido O-etil-O-[7-bromo-chinoxal(6)il]-S-n-propil-tionotiofosfórico del índice de refracción  $n_D^{22} : 1,6235$ .

15

20

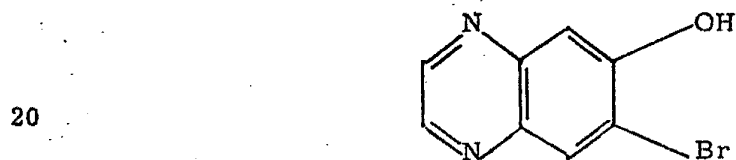
Análogamente al Ejemplo 1 pueden prepararse los compuestos de la fórmula

25



1	Ejemplo No	R	R'	X	Datos físicos
	2	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	P. f. 101°C
	3	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	P. f. 91-92°C
5	4	-CH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	P. f. 104-105°C
	5	-CH <sub>3</sub>	-OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	S	P. f. 99-100°C
	6	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	S	P. f. 91°C
	7	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	O	P. f. 106°C
	8	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-SCH <sub>3</sub>	S	P. f. 67°C
10	9	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	P. f. 53°C
	10	-CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{-S-CH-C}_2\text{H}_5 \end{array}$	S	n <sub>D</sub> <sup>24</sup> ; 1,6457
	11	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{-S-CH-C}_2\text{H}_5 \end{array}$	S	n <sub>D</sub> <sup>24</sup> ; 1,6281

15 La 6-hidroxi-7-bromo-quinoxalina que encuentra aplicación como producto de partida, puede ser obtenida como sigue:



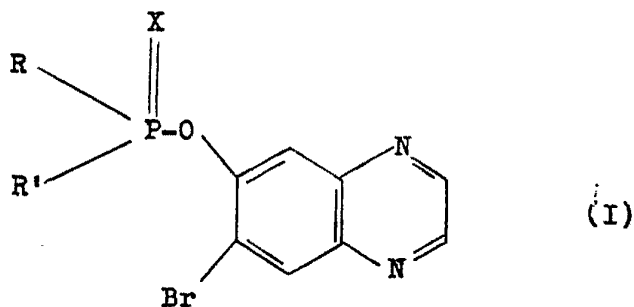
25 A 73 g (0,5 moles) de 6-hidroxi-quinoxalina en 300 ml de agua se agregan 80 g de bromo a una temperatura de 20 a 50°C, Se agita todavía durante 2 horas a la temperatura indicada, se enfría la mezcla de reacción y se la filtra a succión. Se disuelve el

1 precipitados en lejía de sosa cáustica, se lo reprecipita  
con ácido clorhídrico y se lo recoge por filtración a suc-  
ción. Se lava el residuo con agua y se lo seca al aire.  
Así, se obtienen 83 g (66 % de la teoría) de 6-hidroxi-  
5 -7-bromo-quinoxalina del punto de fusión de 176°C (bajo  
descomposición).

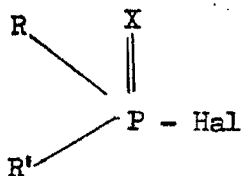
N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del in-  
vento, así como la manera de realizarse en la práctica, de-  
10 be hacerse constar que las disposiciones anteriormente indi-  
cadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuan-  
to no alteren su principio fundamental. También se hace consi-  
tar que el invento corresponde a una solicitud de Patente  
presentada en Alemania con el número P 24 10 311.5 de 5 de  
15 marzo de 1.974; acogiéndose por lo tanto a los beneficios  
que conceden los Convenios Internacionales en vigor, sien-  
do lo que constituye la esencia del referido invento por  
lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en  
España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES Y ESTER-  
20 -AMIDAS DE ACIDOS QUINOXALIL-(TIONO)-(TIOL)-FOSFORICOS(FOS-  
FONICOS) CONTENIENDO BROMO; caracterizándose por lo siguien-  
te:

1.- Procedimiento para preparar ésteres y éster-  
-amidas de ácidos quinoxalil-(tiono)-(tiol)-fosfóricos(fos-  
25 fónicos) conteniendo bromo, de fórmula general I



10 en la que R es alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, alquilo con 1 a 3 átomos de carbono o dialquilamino con 1 a 3 átomos de carbono por cadena de alquilo, R' es alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, alquilmercapto con 1 a 6 átomos de carbono o dialquilamino con 1 a 3 átomos de carbono por cadena de alquilo y X es un átomo de oxígeno o de azufre; caracterizado porque halogenuros de ésteres o de éster-amidas de ácidos (tiono)-(tiol)-fosfóricos(fosfónicos) de fórmula:



25 en la cual R, R' y X tienen los significados arriba definidos y Hal representa halógeno, se hacen reaccionar con 6-hidroxi-7-bromoquinolina, eventualmente en presencia de un aceptor de ácidos o en forma de las sales, eventualmente en presencia de disolventes o diluyentes, a temperaturas entre 10 u 120°C, preferentemente entre 40 y 80°C.

1                   2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque como aceptor de ácidos, se emplea con  
preferencia carbonato o hidróxido de sodio o potasio.

5                   3.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque como disolvente o diluyente, se emplea  
preferentemente benceno, tolueno o xileno.

10                  4.- Procedimiento para preparar ésteres y éster-  
-amidas de ácidos quinoxalil-(tiono)-(tio)-fosfóricos (fos-  
fónicos) conteniendo bromo, tal y como queda sustancialmen-  
te descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 31 hojas escritas a máquina  
por una sola cara.

Madrid,

MAR. 1975  
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.  
RODRÍGUEZ ACEBEDO Y FIGUEROA  
p. Firmado: L. Gusta Fernández