

PATENTE DE INVENCION



=====  
Le A 15 631-Sp.  
=====

Int. Cl. COFF/AOIH

437495

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES Y AMIDAS DE ESTERES  
DE ACIDOS O-TRIAZOLIL-(TIONO)-FOSFORICOS(FOSFONICOS, FOS-  
FINICOS).

=====  
*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT., entidad alemana, residen  
te en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal  
Alemana.

1

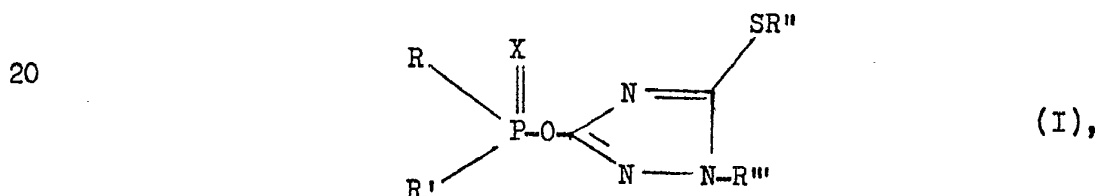
La presente invención se refiere a un  
procedimiento para la producción de nuevos ésteres y amidas  
de ésteres de ácidos O-triazolil-(tiono)-fosfóricos(fosfóni-  
cos, fosfínicos), útiles como insecticidas, acaricidas y  
nematocidas.

5



1 Ya es conocido que ésteres de ácidos pi-  
razolo-, por ejemplo O,O-dietil- u O,O-dimetil-O- $\beta$ -metil-  
pirazol(5)il]-tionofosfóricos y ésteres de ácidos triazolo-,  
por ejemplo O,O-dimetil- u O,O-dietil-O- $\beta$ -1-metil-5-metil-  
5 mercapto-1,2,4-triazol(3)il]-, respectivamente O,O-dimetil-  
O- $\beta$ -1-metil-5-metilmercapto-1,2,4-triazol(3)il]-, respecti-  
vamente O,O-dimetil-O- $\beta$ -1-etil-5-metilmercapto-1,2,4-triazol(3)-  
10 il]-tionofosfóricos tienen propiedades insecticidas y acari-  
cidas (compárese: Patente norteamericana No. 2.754.244 y  
Patente publicada no examinada de la República Federal Ale-  
mana No. 2.259.960).

Ahora se ha encontrado que los nuevos  
ésteres de ácidos O-triazolil-fosfóricos, -fosfónicos, -fos-  
15 fínicos, -tionofosfóricos, tionofosfónicos y -tionofosfi-  
nicos y amidas de ésteres de ácidos O-triazolil-fosfóricos  
y -tionofosfóricos de la fórmula

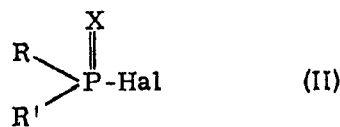


25 en la cual representan



- 1 R alquilo o alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono,  
R' alquilo, alcoxi, alquilamino, cada uno con 1 a 6 átomos de carbono, o fenilo,  
5 R'' alquilmercaptoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono por cadena de alquilo,  
R''' fenilo o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y  
X un átomo de oxígeno o de azufre,  
tienen fuertes propiedades insecticidas, acaricidas y nematocidas.

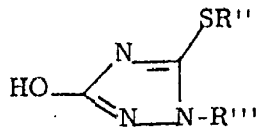
10 Además se ha encontrado que se obtienen los nuevos ésteres de ácidos O-triazolil-fosfóricos, -fosfónicos, -fosfínicos, -tionofosfóricos, -tionofosfónicos y -tionofosfínicos y amidas de ésteres de ácidos O-triazolil-fosfóricos y -tionofosfóricos, de la constitución (I), si halogenuros de diésteres o ésteres de ácidos  
15 fosfóricos, fosfónicos, tionofosfóricos, tionofosfónicos y halogenuros de ácidos fosfínicos y tionofosfínicos, respectivamente de amidas de ésteres de ácidos fosfóricos y tionofosfóricos de la fórmula



- 20 en la cual  
R, R' y X tienen los significados arriba definidos y  
Hal representa un átomo de halógeno, preferiblemente de cloro,  
se hacen reaccionar con derivados de 1-alquil-, respectivamente  
1-fenil-3-hidroxi-5-alquilmercaptoalquil-mercapto-triazol de la  
25 fórmula



1



(III)

en la cual

5

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

en presencia de aceptores de ácido o en forma de las correspondientes sales alcalinas, alcalinotérreas o de amonio.

Sorprendentemente los ésteres de ácidos

10

O-triazolil-fosfóricos, -fosfónicos, -fosfínicos, -tionofosfóricos,

-tionofosfónicos y -tionofosfínicos y amidas de ésteres de ácidos

O-triazolil-fosfóricos y -tionofosfóricos, de acuerdo con la invención,

tienen 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

15

orientación de actividad, actuando los mismos no solamente contra

insectos nocivos para plantas y contra ácaros, sino también contra

parásitos antihigiénicos y de provisiones. Por consiguiente, las

substancias según el invento representan un verdadero enriquecimiento

de la técnica.

20

Si, como materias primas, se emplean p. ej.

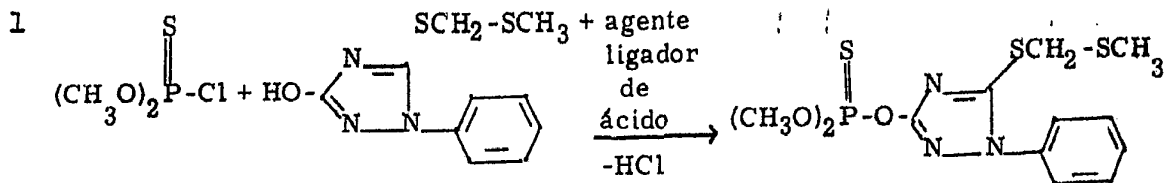
cloruro de diéster de ácido O,O-dimetiltionofosfórico y 1-fenil-3-

hidroxi-5-metilmercapto-metil-mercapto-triazol(1,2,4), el desarrollo

de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema

de fórmulas:

25



Las sustancias de partida a emplear están definidas terminantemente por las fórmulas generales (II) y (III). En éstas, sin embargo, de preferencia representan

10 R alquilo o alcoxi lineal o ramificado con 1 a 4, particularmente 1 a 3 átomos de carbono,

R' alquilo, alcoxi o monoalquilamino lineal o ramificado con 1 a 5, particularmente 1 a 3 átomos de carbono, o fenilo,

R'' alquilmercaptoalquil con 1 a 3, particularmente 1 o 2 átomos de carbono por cadena de alquilo y

15 R''' fenilo o alquilo con 1 a 3, particularmente 1 o 2 átomos de carbono.

Los halogenuros de ésteres de ácidos fosfóricos, fosfónicos, fosfínicos, tionofosfóricos, tionofosfónicos y tionofosfínicos, respectivamente de amidas de ésteres de ácidos fosfóricos y tionofosfóricos (II) son conocidos de la literatura y pueden ser producidos según procedimientos usuales también a grán escala industrial.

20

Como ejemplos de éstos compuestos (II) pueden mencionarse en detalle:

Cloruro de éster de ácido O,O-dimetil-, O,O-dietil-, O,O-di-n-propil-, O,O-di-iso-propil-, O,O-di-n-

25

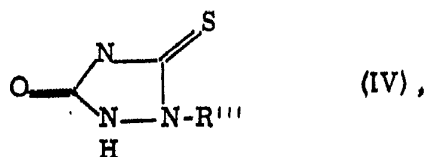


1 butil-, O,O-di-iso-butil-, O,O-di-ter-butil-, O-etil-O-n-propil-,  
O-etil-O-iso-propil- u O-etil-O-sec-butil-fosfórico; además, O-  
metil-, O-etil-, O-n-propil-, O-iso-propil-, O-n-butil-, O-sec-  
5 butil-, O-iso-butil- u O-ter-butil-metano-, -etano-, -n-propano-,  
-iso-propano-, -n-butano-, -iso-butano-, -sec-butano-, -ter-butano-  
o -fenil-fosfónico; además, cloruro de amida de éster de ácido  
O-metil-N-metil-, O-metil-N-etil-, O-metil-N-n-propil-, O-metil-  
N-iso-propil-, O-metil-N-n-butil-, O-metil-N-iso-butil-, O-metil-  
N-ter-butil-, O-metil-N-sec-butil-, O-etil-N-metil-, O-etil-N-  
10 etil-, O-etil-N-n-propil-, O-etil-N-iso-propil-, O-etil-N-n-butil-,  
O-etil-N-iso-butil-, O-etil-N-sec-butil-, O-etil-N-ter-butil-,  
O-n-propil-N-metil-, O-n-propil-N-etil-, O-n-propil-N-n-propil-,  
O-n-propil-N-iso-propil-, O-n-propil-N-n-butil-, O-n-propil-  
N-sec-butil-, O-n-propil-N-ter-butil-, O-iso-propil-N-metil-,  
15 O-iso-propil-N-etil-, O-isopropil-N-n-propil-, O-iso-propil-N-  
iso-propil-, O-iso-propil-N-n-butil-, O-iso-propil-N-sec-butil-,  
O-iso-propil-N-sec-butil-, O-isopropil-N-ter-butil-, O-n-butil-N-  
metil-, O-n-butil-N-etil-, O-n-butil-N-n-propil-, O-n-butil-N-  
iso-propil-, O-ter-butil-N-etil-, O-ter-butil-N-n-propil- u O-  
20 ter-butil-N-n-butil-fosfórico; además, cloruro de ácido dimetano-,  
diecano-, di-n-propano-, di-iso-propano-, di-n-butano-, di-sec-  
butano- o di-ter-butano-fosfónico, así como cada vez los correspon-  
dientes tiono-análogos.

Los 1-alquil- o 1-fenil-3-hidroxi-5-alquil-  
25 mercaptoalquil-mercapto-triazoles, en parte nuevos, de la fórmula



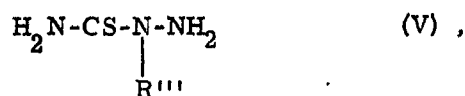
1 (III) pueden ser preparados según procedimientos en principio conocidos. Por ejemplo, (a) ésteres alquílicos de ácidos halogeno carbónicos se hacen reaccionar con sulfocianuro potásico y subsiguientemente con  
5 alquil-, respectivamente fenilhidrazonas a formar los productos- intermedios de la fórmula



en la cual

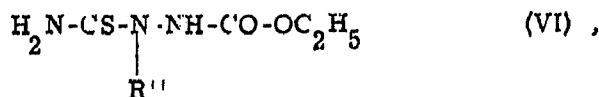
10  $\text{R}^{\text{III}}$  tiene el significado arriba indicado, los cuales entonces por reacción con tioéteres halogenados, en presencia de alcoholatos, pueden ser transformados en los deseados hidroxitriazoles (III), o  
(b) derivados de tiosemicarbacida de la fórmula

15



se hacen reaccionar, p. ej. con éster dietílico de ácido pirocarbónico a formar productos intermedios de la fórmula

20

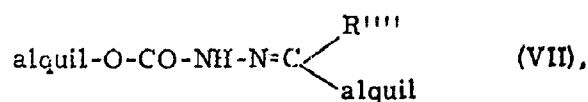


teniendo en esta última fórmula  $\text{R}^{\text{III}}$  el significado arriba indicado, y sometién dose entonces los compuestos (VI) a la ciclización con

25



1 alcoholatos y haciéndoselos reaccionar finalmente con tioéteres  
halogenados, como se ha indicado bajo (a) , o  
(c) para el caso de que R''' es alquilo, hidracidas de ésteres alquílicos  
de ácido carbónico se hacen reaccionar con aldehidos o cetonas a for-  
5 mar los siguientes productos intermedios de la fórmula



representando

R'''' hidrógeno o alquilo,

10 se reducen los compuestos (VII) catalíticamente, se los hacen reac-  
cionar con sulfocianuro de hidrógeno (ácido sulfocianico), se los  
someten, como se ha indicado bajo (a) a la ciclización en presencia  
de alcoholatos y se los hacen reaccionar ulteriormente con tioéteres  
halogenados.

15 Como ejemplos de los derivados de triazol III a  
emplear según la invención, sean mencionados en detalle:

5-metilmercaptometilmercapto-, 5-metilmercaptoetilmercapto-,  
5-etilmercaptometilmercapto-, 5-etilmercaptoetilmercapto- o  
5-n-propilmercaptoetilmercapto-3-hidroxi-1-fenil- o -1-metil- o  
20 1-etil-triazol (1,2,4).

El procedimiento para la producción de las nuevas subs-  
tancias (I) es realizado, de preferencia, con el empleo concomitante  
de disolventes y diluyentes apropiados. Como tales entran en conside-  
ración prácticamente todos los disolventes orgánicos inertes. A  
éstos pertenecen particularmente hidrocarburos alifáticos y



1 aromáticos eventualmente clorados, tales como benceno, tolueno,  
xileno, bencina (nafta), cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro  
de carbono, clorobenceno; éteres, p. ej. éter dietílico, éter dibutílico,  
dioxano además, cetonas, p. ej. acetona, metiletil-, metilisopropil-  
5 o metilisobutilcetona; además, nitrilos, tales como acetonitrilo y  
propionitrilo.

Como aceptores de ácido pueden encontrar  
aplicación todos los usuales agentes ligadores de ácido. Comproba-  
ron ser particularmente eficaces carbonatos y alcoholatos de álcali,  
10 tales como carbonatos, metilatos o etilatos de sodio y de potasio;  
además aminas alifáticas, aromáticas o heterocíclicas, p. ej.  
triethylamina y trimetilamina, dimetilalanilina, dimetilbencilamina y  
piridina.

La temperatura de reacción puede variar den-  
15 tro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja entre 0 y 120°C,  
preferiblemente entre 15 y 80°C.

La reacción es llevada a cabo generalmente a  
la presión normal.

Para la realización del procedimiento, por  
20 lo general, se aplican los materiales de partida en cantidades equimo-  
lares. Un exceso de uno u otro de los componentes de reacción no  
aporta ninguna ventaja esencial. La reacción es llevada a cabo prefe-  
riblemente en los disolventes arriba citados en presencia de aceptores  
de ácido a las temperaturas indicadas bajo agitación de la mezcla y al  
25 cabo de un tiempo de reacción de una a varias horas, en la mayoría



1 de los casos a temperaturas elevadas, la mezcla de reacción es  
elaborada en forma generalmente usual. Por lo general, se la  
vierte en agua, se la recoge en un disolvente orgánico, p. ej.  
cloruro de metileno, se lava y se seca la fase orgánica y se elimina  
5 el disolvente por destilación bajo presión reducida.

En la mayoría de los casos, los nuevos com-  
puestos se presentan en forma de aceites que a menudo no pueden  
ser destilados sin descomposición, pero que pueden ser librados  
de los últimos componentes volátiles y así purificados, mediante la  
10 llamada "destilación inicial", vale decir, por calentamiento prolon-  
gado bajo presión reducida a temperaturas moderadamente elevadas.  
Para su caracterización sirve el índice de refracción. En parte, se  
obtienen los productos también en forma de sustancias cristalinas  
de un punto de fusión agudo.

15 Como ya se ha mencionado varias veces,  
los ésteres de ácidos O-triazolil-fosfóricos, -fosfónicos, -fosfínicos,  
-tionofosfóricos, -tionofosfónicos y -tionofosfínicos y amidas de  
ésteres de ácidos O-triazolil-fosfóricos y -tionofosfóricos, se dis-  
tinguen por una sobresaliente eficacia insecticida también contra in-  
20 sectos habitantes en el suelo acaricida y nematocida. Son eficaces  
contra parásitos de plantas, antihigiénicos y de provisiones y, a una  
baja fitotoxicidad, tienen un buen efecto contra insectos tanto chupa-  
dores como mordedores, así como contra ácaros.

Por esta razón, los compuestos según la  
25 invención pueden ser aplicados con buen resultado, como parasitici-



1 das, en la tarea de la protección de plantas, así como en el sector  
de la higiene y de la protección de provisiones.

A los insectos chupadores pertenecen esencialmente pulgones (Aphidae), tales como el pulgón verde del duraznero  
5 (Myzus persicae), el pulgón negro de las habichuelas (Doralis fabae),  
el pulgón de la avena (Rhopalosiphum padi), el pulgón de las arvejas  
(Macrosiphum pisi), el pulgón de las papas (Macrosiphum solanifolii);  
además, el pulgón de agalla del grosellero (Cryptomyzus korscheltii),  
el pulgón harinoso de manzanos (Sappaphis mali), el pulgón harinoso  
10 de ciruelos (Hyalopterus arundinis) y el pulgón negro de cerezos  
(Myzus cerasi); además, cochinillas (Coccina), por ejemplo, la  
cochinilla de la hiedra (Aspidiotus hederiae) la cochinilla de los agríos  
(Lecanium hesperidum), así como el pulgón pegajoso (Pseudococcus  
maritimus); tisanópteros (Thysanoptera), tales como Hercinothrips  
15 femoralis, y chinches, por ejemplo, la chinche de las remolachas  
(Plesma quadrata), la chinche del algodón (Dysdercus intermedium),  
la chinche de cama (Cimex lectularius), la chinche feroz (Rhodnius  
prolixus) y la chinche de Chagas (Triatoma infestans); además, cigarras,  
tales como Euscelis bilobatus y Nephrotettix bipunctatus.

20 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,  
25 la noctuela de las coles (Mamestra brassicae) y la noctuela de los



1 sembrados (*Agrotis segetum*), la grán 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  
5 egipcio (*Prudenia litura*); además, la polilla de textiles (*Hypono-*  
meuta padella), la polilla de la harina (*Ephestia kühniella*) y la  
grán polilla de la cera (*Galleria mellonella*).

Además, a los insectos mordedores perte-  
necen los coleópteros (*Coleoptera*), p. ej. el gorgojo (*Sitophilus*  
10 granarius) = (*Calandra granaria*), la dorifora (*Leptinotarsa decem-*  
lineata), la crisomela de la romaza (*Gastrophysa viridula*), la criso-  
mela del rábano picante (*Phaedon cochleariae*), el escarabajo bri-  
llante de la colza (*Meligethes aeneus*), el coleóptero del frambueso  
(*Byturus tomentosus*), el gorgojo de las habichuelas (*Bruchidius* =  
15 *Acanthoscelides obtectus*), el dermesto (*dermestes frischi*), el  
el escarabajo de Khapra (*Trogoderma granarium*), el gorgojo pardo  
rojizo de la harina de arroz o tribolio castaño (*Tribolium castaneum*),  
el gorgojo del maíz (*Calandra o Sitophilus zeamais*), el anobio de pán  
(*Stegobium paniceum*), el tenebrio común (*Tenebrio molitor*) y la  
20 carcoma dentada de los cereales (*Oryzaephilus surinamensis*), pero  
también las especies que habitan en la tierra, p. ej. larvas de eláteros  
(*Agriotes spec.*) y larvas de abejorros (*Melolontha melolontha*); cu-  
carachas, tales como la cucaracha alemana (*Blattella germanica*),  
la cucaracha americana (*Periplaneta americana*), la cucaracha de  
25 Madeira (*Leucophaea o Rhyparobia madeirae*), la cucaracha negra

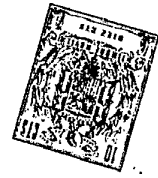


1 de las cocinas (*Blatta orientalis*), la cucaracha gigante (*Blaberus*  
giganteus) y la cucaracha gigante negra (*Blaberus fuscus*), así  
como *Henschoutedenia flexivitta*; además, ortópteros, p. ej. el  
grillo (*Acheta domesticus*); comejenes, tales como los comejenes  
5 de tierra (*Reticulitermes flavipes*) e himenópteros, tales como las  
hormigas, la hormiga de la pradera (*Lasius niger*).

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

A los ácaros (Acari) pertenecen particular-  
mente los ácaros hiladores (*Tetranychidae*), tales como el ácaro  
hilador de habichuelas (*Tetranychus telarius* = *Tetranychus*  
20 *althaeae* o *Tetranychus urticae*) y el ácaro hilador de los frutales  
(*Paratetranychus pilosus* = *Panonychus ulmi*), ácaros de agallas,  
p. ej. el ácaro de agalla del grosellero (*Eriophyes ribis*) y tarsonemidos,  
p. ej. el ácaro amarillo o de la punta de brotes (*Hemitarsonemus latus*)  
y el ácaro del fresal o de ciclámenes (*Tarsonemus pallidus*); final-  
mente el arador del cuero (*Ornithodoros moubata*).





1 tes y/o dispersantes y/o agentes espumantes. En caso de utilización  
de agua como diluyente, pueden utilizarse, como disolventes auxilia-  
res por ejemplo también solventes orgánicos. Como disolventes líqui-  
dos entran básicamente en consideración: hidrocarburos aromáticos  
5 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  
10 éteres y ésteres, cetonas tales como acetona, metileilcetona, metil-  
isobutilcetona o ciclohexanona, solventes polares fuertes tales como  
dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua, bajo agentes di-  
luyentes o portadores gaseosos licuados, se entienden aquellos líquidos  
que son gaseosos a temperatura normal y bajo presión normal, por  
15 ejemplo gases propulsores de aerosol, tales como hidrocarburos ha-  
logenados por ejemplo, freon como portadores sólidos entran en con-  
sideración minerales naturales molidos tales como caolines, arcillas,  
talco, creta, cuarzo, attapulguita, montmorillonita o tierra de diato-  
meas, y minerales sintéticos molidos, tales como ácido silícico al-  
20 tamente disperso, óxido de aluminio y silicatos, como agentes emulsio-  
nantes y/o espumantes entran en consideración: emulsionantes no ionó-  
genos y aniónicos, tales como ésteres polioxietilénicos de ácidos gra-  
sos, éteres polioxietilénicos de alcoholes grasos, por ejemplo éter al-  
quilarilpoliglicólico, alquilsulfonatos, alquilsulfatos y arilsulfonatos;  
25 como agentes dispersantes: por ejemplo lignina, lejías de desecho de



1 Las sustancias activas según el invento pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas.

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

10 Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, en forma de sus formulaciones en las formas de aplicación de ellas preparadas, tales como soluciones listas para el uso, concentrados emulsionables, emulsiones, suspensiones, polvos rociables, pastas, polvos solubles, agentes de espolvoreo y granulados. La aplicación es efectuada en la forma usual, p.ej. por rociada, pulverización, nebulización, espolvoreo, esparcimiento, fumigación, gasificación, riego, desinfección o incrustación.

15 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 %.

20 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 % o hasta de un 100 %.

25 En los siguientes ejemplos de aplicación A hasta E, las sustancias activas según el invento son ensayadas, en cuanto a su eficacia contra una serie de parásitos de plantas,



1 en comparación con compuestos conocidos. Las nuevas sustancias  
ensayadas son identificadas en los diversos ensayos por números  
puestos entre paréntesis que corresponden a los números corridos  
de los ejemplos de preparación.

5 Ejemplo A.

Ensayo con larvas de *Phaedon*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico

10 Para obtener una preparación adecuada de  
sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia ac-  
tiva con la cantidad indicada del disolvente y con la cantidad indicada  
del emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentra-  
ción deseada.

15 La preparación de sustancia activa es rocía-  
da sobre hojas de col (*Brassica oleracea*) hasta su mojadura al grado  
de formación de gotas y sobre estas hojas se colocan larvas de la  
crisomela del rábano picante (*Phaedon Cochleariae*).

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

25 Las sustancias activas, sus concentraciones,  
los tiempos de evaluación y los resultados constan en la siguiente  
tabla 1:



1

TABLA I

(Ensayo con larvas de Phaedon)

	Substancia activa	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
5	<chem>CC1=CN(C)C=C1OP(=S)(OC)OC</chem> (conocida)	0,1	0
10	<chem>CC1=CN(C)C=C1OP(=S)(OCC)OCC</chem>	0,1 0,01 0,001	100 100 0
15	<chem>CSC1=NC(C)N(C)=C1OP(=S)(OC)OC</chem> (conocida)	0,1 0,01 0,001	100 100 0
20	<chem>CSC1=NC(C)N(C)=C1OP(=S)(OCC)OCC</chem> (conocida)	0,1 0,01 0,001	100 100 0
25	<chem>CSC1=NC(C)N(CC)=C1OP(=S)(OC)OC</chem> (conocida)	0,1 0,01 0,001	100 100 0



1

T A B L A 1 (Continuación)

(Ensayo con larvas de Phaedon)

	Substancia activa	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
5	(14)	0,1 0,01 0,001	100 100 85
10	(16)	0,1 0,01 0,001	100 100 85
15	(2)	0,1 0,01 0,001	100 100 95
15	(4)	0,1 0,01 0,001	100 100 100
20	(3)	0,1 0,01 0,001	100 100 100
20	(11)	0,1 0,01 0,001	100 100 90
25			



1

Ejemplo B.

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 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 sustancia activa es rocia-  
da 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 determi-  
na la destrucción en %, significando 100 % que fueron matados todos  
los pulgones, mientras que 0 % significa que no fué matado ningún  
pulgón .

20

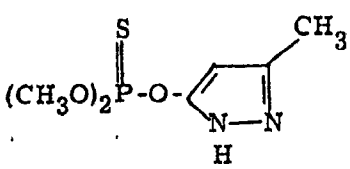
Las sustancias activas, sus concentraciones,  
los tiempos de evaluación y los resultados constan en la siguiente  
tabla 2:



1

T A B L A 2

(Ensayo con Myzus)

	Substancia activa	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
5	 (conocida)	0,1	0
	(14)	0,1	100
10	(16)	0,1	100
	(15)	0,1	100
	(18)	0,1	100
15	(2)	0,1	100
	(4)	0,1	100
	(3)	0,1	100
20	(5)	0,1	100
	(9)	0,1	100
	(8)	0,1	100
25	(11)	0,1	100



1

T A B L A 2 (Continuación)

(Ensayo con Myzus)

5

Substancia activa	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
(10)	0,1	100
(12)	0,1	100
(20)	0,1	100
(19)	0,1	100

10

Ejemplo C

Ensayo con Tetranychus (resistente)

Disolvente: 3 partes de peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico

15

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.

20

La preparación de substancia activa es pulverizada sobre plantas de judías (chauchas) (*Phaseolus vulgaris*) de una altura de 10 a 30 cm, hasta su mojadura al grado de formación de gotas. Estas plantas de judías (chauchas) están fuertemente atacadas por todos los estados de desarrollo del ácaro hilador común o del ácaro hilador de la judía (chaucha) (*Tetranychus urticae*).

25

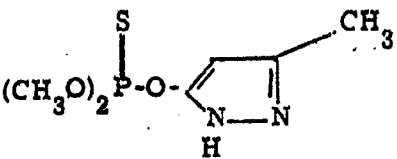
Al cabo de los tiempos indicados, se determi-



1 na la destrucción en % significando 100 % que fueron matados todos  
los ácaros hiladores, mientras que 0 % significa que no fué matado  
ningún ácaro hilador.

5 Las substancias activas, sus concentraciones,  
los tiempos de evaluación y los resultados constan en la siguiente  
tabla 3;

T A B L A 3.  
(Ensayo con Tetranychus)

Substancia activa	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 2 días
 (conocida)	0,1	0
(16)	0,1	99
(2)	0,1	100
(4)	0,1	100
(3)	0,1	100
(5)	0,1	100
(9)	0,1	90
(8)	0,1	99
(11)	0,1	100
(10)	0,1	95
(20)	0,1	100
(19)	0,1	100



1

Ejemplo D

Ensayo de concentración límite / insectos habitantes en el suelo

Insecto de ensayo: cresas de *Phorbia antiqua* en el suelo

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

5

Emulsivo: 1 parte en peso de eteralquilarilpoliglicólico

Para obtener una preparación adecuada de  
substancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa  
con la cantidad indicada del disolvente, se agrega la cantidad indica-  
da del emulsivo y se diluye el concentrado con agua hasta la concen-  
10 tración deseada.

15

Se mezcla la preparación de sustancia activa  
íntimamente con tierra. En esto, la concentración de la sustancia  
activa en la preparación no tiene prácticamente ninguna importancia,  
decisiva es tan solo la cantidad en peso de la sustancia activa por  
unidad de volumen de la tierra, cuya cantidad se indica en ppm  
(= mg/litro). Se introduce la tierra en macetas y se dejan éstas  
en reposo a la temperatura ambiente.

20

Al cabo de 24 horas, se introducen los animales  
de ensayo en la tierra tratada y, al cabo de otras 48 horas, se deter-  
mina en % el grado de efecto de la sustancia activa, contándose los  
insectos de ensayo muertos y vivos. El grado de efecto es de un 100 %,  
si todos los insectos de ensayo fueron matados, y es de un 0 %, si  
sigue viviendo todavía un número de insectos de ensayo exactamente  
igual que en la tierra testigo no tratada.

25

Las sustancias activas, sus cantidades de apli-



1 cación y los resultados constan en la siguiente tabla 4:

T A B L A 4

(Cresas de Phorbía antigua en el suelo)

5	Substancia activa	concentración de la substancia activa en ppm	grado de destrucción en %
		20	0
	(conocida)		
10	(14)	20	100
		10	100
		5	90
	(16)	20	100
		10	100
		5	90
15	(11)	20	100
		10	100
		5	100
	(6)	20	100
		10	95
	(4)	20	100
		10	90

20



1

Ejemplo E.

Ensayo de concentración límite / insectos habitantes en el suelo .

Insecto de ensayo: *Meloidogyne incognita*.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

5 Emulsivo: 1 parte en peso de eteralquilarilpoliglicólico

Para obtener una preparación adecuada de  
substancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia acti-  
va con la cantidad indicada del disolvente, se agrega la cantidad indica-  
da del emulsivo y se diluye el concentrado con agua hasta la concentra-  
10 ción deseada.

Se mezcla la preparación de sustancia activa  
íntimamente con tierra. En esto, la concentración de la sustancia  
activa en la preparación no tiene prácticamente ninguna importancia,  
decisiva es tan solo la cantidad en peso de la sustancia activa por  
15 unidad de volumen de la tierra, cuya cantidad se indica en ppm  
(= mg/litro). Se introduce la tierra en macetas y se dejan éstas  
en reposo a la temperatura ambiente.

Al cabo de 24 horas, se introducen los anima-  
les de ensayo en la tierra tratada y, al cabo de otras 48 horas, se de-  
20 termina en % el grado de efecto de la sustancia activa, contándose los  
insectos de ensayo muertos y vivos. El grado de efecto es de un 100 %, si  
si todos los insectos de ensayo fueron matados, y es de un 0 %, si  
sigue viviendo todavía un número de insectos de ensayo exactamente  
igual que en la tierra testigo no tratada.

25

Las sustancias activas, sus cantidades de apli-

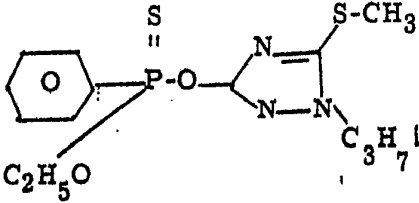
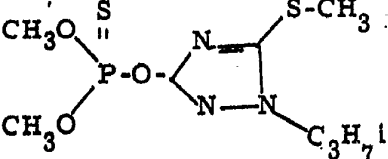
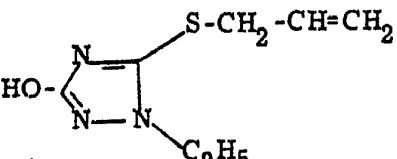


1 cación y los resultados constan en la siguiente tabla 5:

T A B L A 5.

( Ensayo con nematocida)

(Meloidogyne incognita)

5	Substancia activa	grado de destrucción en % a una concentración de la substancia activa de	
		20	10 ppm
10	 <p>(conocida)</p>	0	0
15	 <p>(conocida)</p>	0	0
20	 <p>(conocida)</p>	0	0
25	(8)	100	100
	(11)	100	100
	(2)	100	100
	(3)	100	100
	(12)	100	100

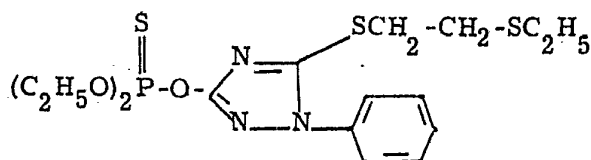


1

Ejemplos de Preparación :

Ejemplo 1.

5



10

15

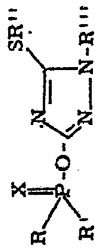
A una mezcla de 28 g (0,1 mol) de 1-fenil-3-hidroxi-5-etilmercaptoetilmercapto-triazol(1,2,4) en 200 cm<sup>3</sup> de acetonitrilo y de 15 g de carbonato de potasio, se agregan 19 g (0,1 mol) de cloruro de diéster de ácido O,O-dietiltionofosfórico; despues de una agitación durante 4 horas a 80°C, se vierte la solución de reacción en agua y se la recoge en cloruro de metileno. Se lava y se seca la fase orgánica. Subsiguientemente se elimina el disolvente por destilación bajo presión reducida. Se somete el residuo a la llamada "destilación inicial". Así se obtienen 33 g (76 % de la teoría) de éster de ácido O,O-dietil-O-[1-fenil-5-etilmercaptoetilmercapto-1,2,4-triazol (3) il]-tionofosfórico con el índice de refracción  $n_D^{22} = 1,5702$ ,

20

25



Análogamente al Ejemplo 1, pueden prepararse los compuestos a contin



Ejemplo No.	R	R'	X R''
2	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S -CH <sub>2</sub> -SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
3	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S -CH <sub>2</sub> -SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
4	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	S -CH <sub>2</sub> -SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
5	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O -CH <sub>2</sub> -SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
6	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		S -CH <sub>2</sub> -SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
7	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	S -CH <sub>2</sub> -SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
8	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
9	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	S -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
10	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

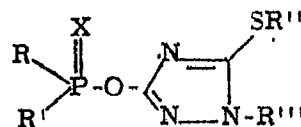
ión descriptivos de la fórmula

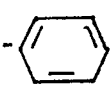
(I)

R'''	índice de refracción
-CH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> : 1,5379
-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> : 1,5232
-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> : 1,5377
-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> : 1,5065
-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> : 1,5738
-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> : 1,5630
-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1,5231
-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> : 1,5351
-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> : 1,5049

Análogamente al Ejemplo 1, pueden prepararse los compuestos a contin

ión des



Ejemplo No.	R	R'	X R''	R
2	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S -CH <sub>2</sub> -SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C
3	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S -CH <sub>2</sub> -SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-
4	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	S -CH <sub>2</sub> -SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-
5	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O -CH <sub>2</sub> -SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-
6	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		S -CH <sub>2</sub> -SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-
7	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	S -CH <sub>2</sub> -SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-
8	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-
9	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	S -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-
10	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-

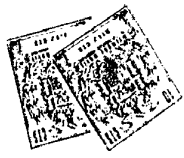


ontin ión descriptos de la fórmula






( I )

R'''	índice de refracción
-CH <sub>3</sub>	$n_D^{22} : 1,5379$
-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	$n_D^{22} : 1,5232$
-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	$n_D^{22} : 1,5377$
-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	$n_D^{22} : 1,5065$
-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	$n_D^{22} : 1,5738$
-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	$n_D^{22} : 1,5630$
-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	$n_D^{23} : 1,5231$
-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	$n_D^{22} : 1,5351$
-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	$n_D^{22} : 1,5049$

**POOR  
QUALITY**








T A B L A (Continuación)

Ejemplo No.	R	R'	X   R''	R'''	Índice de refracción
11	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> : 1,5350
12	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-NH-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	S -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> : 1,5320
13	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	S -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1,5580
14	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S -CH <sub>2</sub> -SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		n <sub>D</sub> <sup>22</sup> : 1,5738
15	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O -CH <sub>2</sub> -SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		n <sub>D</sub> <sup>22</sup> : 1,5528
16	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S -CH <sub>2</sub> -SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		n <sub>D</sub> <sup>22</sup> : 1,5890
17	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	S -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		n <sub>D</sub> <sup>22</sup> : 1,5852
18	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		n <sub>D</sub> <sup>22</sup> : 1,5532
19	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1,5350
20	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	S -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1,5513

**POOR QUALITY**



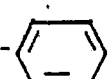

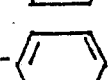
T A B L A (Continuación)

Ejemplo No.	R	R'	X   R''	R'
11	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>3</sub> F
12	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-NH-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	S -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>3</sub> I
13	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	S-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>3</sub> I
14	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S-CH <sub>2</sub> -SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
15	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O -CH <sub>2</sub> -SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
16	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S -CH <sub>2</sub> -SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
17	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	S -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
18	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
19	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>
20	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	S -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>

POOR  
QUALITY



ación

R <sup>III</sup>	Índice de refracción
-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> : 1,5350
-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> : 1,5320
-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> : 1,5580
	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> : 1,5738
	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> : 1,5528
	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> : 1,5890
	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> : 1,5852
	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> : 1,5532
-CH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1,5350
-CH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1,5513

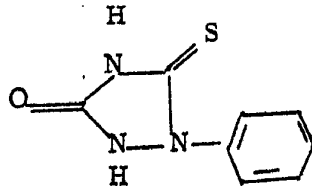
**POOR  
QUALITY**



1 La preparación de los derivados de triazol  
(III) que sirven de sustancias de partida; puede ser efectuada p. ej.  
de la siguiente manera:

a)

5



10

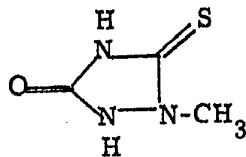
15

20

se mezclan 96 g (1 mol) de sulfocianuro potásico secado suspendidos en 500 ml de acetona seca, a 30-40°C con 109 g de éster etílico de ácido clorocarbónico. Se agita la mezcla durante la noche. Entonces se la mezcla con una solución que fué preparada por instilación de 108 g de fenilhidracina en 200 ml de acetona a 40-45°C, por agitación durante 3 horas, por vertimiento en benceno, por secado y por evaporación del disolvente. Se agita la mezcla de reacción durante la noche, se la recoge por succión y se la separa por evaporación, y se calienta el residuo con 800 ml de agua y 100 ml de ácido clorhídrico a 30°C con reflujo. Después del enfriamiento, se recoge el precipitado por succión, se lo recristaliza en acetonitrilo y se obtienen 48 g (25 % de la teoría) de 1-fenil-3-oxo-5-tio-triazolidina (1,2,4) del P. f. = 235 °C.

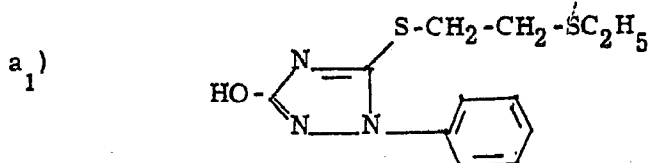
En forma análoga puede prepararse el compuesto de la siguiente fórmula

25



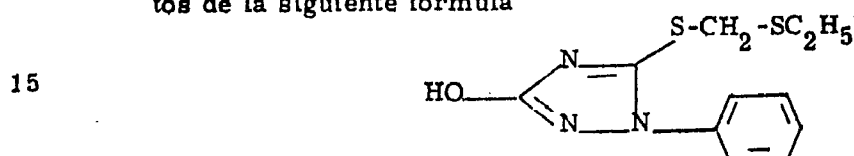


1 del P. f. = 250°C con un rendimiento al 65 %.

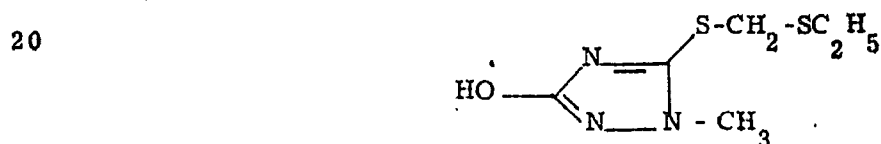


5 A una solución de 97 g (0,5 moles) del producto obtenido como se ha descrito bajo a), en 400 ml de etanol, se agregan 0,5 moles de una solución de metilato de sodio y 63 g de tioéter etílico de β-cloroetilo, se agita la mezcla de reacción durante 4 horas a 70°C se la enfría, se la vierte en agua y se recoge por succión el precipitado que se recristaliza en acetonitrilo.  
10 Se obtienen 94 g (67 % de la teoría) de 1-fenil-3-hidroxi-5-etilmercapto-etilmercapto-triazol(1,2,4) del P. f. = 110°C

Análogamente pueden prepararse los compuestos de la siguiente fórmula



del P. f. = 119°C con un rendimiento al 69 %, y de la siguiente fórmula

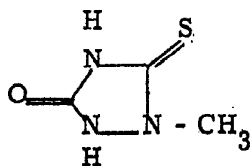


del P. f. = 73°C con un rendimiento al 28 %

25 b)



1



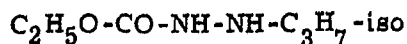
5

Una mezcla consistente en 35,4 g (0,2 moles) de  $\text{H}_2\text{N}-\text{CS}-\overset{\text{CH}_3}{\text{N}}-\text{NH}-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$  (preparado a partir de metiltiosemicarbacida y de éster dietílico de ácido pirocarbónico) del P. f. =  $170^\circ\text{C}$  y en 0,2 moles de etilato de sodio - disueltos en 100 ml de metanol - es calentada durante 5 horas con reflujo; subsiguientemente es concentrada por evaporación bajo presión reducida; el residuo es disuelto en agua y reprecipitado con ácido clorhídrico. Se obtienen 17 g (65 % de la teoría) de 1-metil-3-oxo-5-tio-triazolidina (1,2,4) del P. f. =  $250^\circ\text{C}$ .

10

La reacción ulterior con tioéteres halogenados es realizada como se ha descrito bajo a<sub>1</sub>).

15



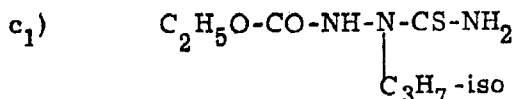
20

Una solución de hidrazono de éster etílico de ácido carbónico ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{N}=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3$ , preparado a partir de hidracida de éster etílico de ácido carbónico y de acetona) del P. f. =  $70^\circ\text{C}$  en 500 ml de etanol, es sometida a la hidrogenación con 10 g de un catalizador de 5 % de platino sobre carbón bajo alta presión a  $60^\circ\text{C}$ ; subsiguientemente se filtra la mezcla de reacción, se elimina el disolvente por evaporación y se destila el residuo a  $87^\circ\text{C} / 6 \text{ mm Hg}$ . Se obtienen 110 g (76 % de la teoría) de hidracida de éster etílico de ácido N-iso-propilcarbónico del índice de refracción  $n_D^{20} : 1,4362$ .

25



1



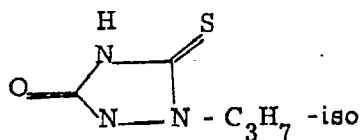
5

10

A una solución de 73 g (0,5 moles) del producto obtenido como se ha descrito bajo c), en 200 ml de agua, se agregan 45 ml de ácido clorhídrico concentrado y subsiguientemente 50 g de sulfocianuro de potasio, se calienta la mezcla de reacción hasta una breve ebullición, se la concentra por evaporación bajo una presión de 30 mm Hg y entonces se calienta el residuo durante 2 horas a 100°C. Subsiguientemente se enfría la preparación y se recrystaliza el producto de reacción en agua. El producto de la fórmula arriba indicada es obtenido con un rendimiento al 68 % y tiene el punto de fusión de 168°C.

15

c<sub>2</sub>)



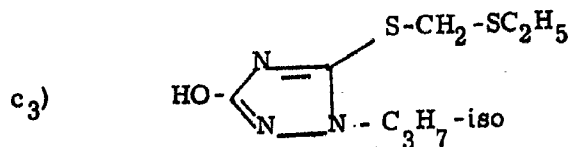
20

25

A una solución de 205 g (1 mol) del producto obtenido como se ha descrito bajo c<sub>1</sub>), en 400 ml de metanol, se agrega 1 mol de solución de metilato de sodio y se calienta la preparación durante 8 horas a la temperatura de ebullición con reflujo. Subsiguientemente se concentra la solución de reacción por evaporación y se suspende el residuo en un poco de agua, por succión se recoge el precipitado, se lo lava y se lo recrystaliza en metanol. Se obtienen 96 g (60 % de la teoría) de 1-iso-propil-3-oxo-5-tio-triazolidina (1,2,4) del P. f. = 228°C.



1

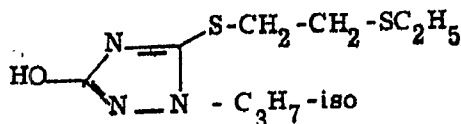


5

10

A una solución de 159 g (1 mol) del producto obtenido como se ha descrito bajo c<sub>2</sub>), en 700 ml de metanol, se agrega 1 mol de una solución de metilato de sodio y entonces en la mezcla de reacción a 5-10°C se instilan 115 g de tioéter etílico de clorometilo. Después de una agitación durante 3 horas, se recoge el residuo por succión y se concentra la solución por evaporación. El residuo que queda, es frotado con ligroina para iniciar la cristalización. Se obtienen 147 g (63 % de la teoría) de 1-iso-propil-3-hidroxi-5-etilmercaptometilmercaptotriazol(1,2,4) del P.f. = 86°C.

15



del P.f. = 60°C con un rendimiento al 59 %.

N O T A

20

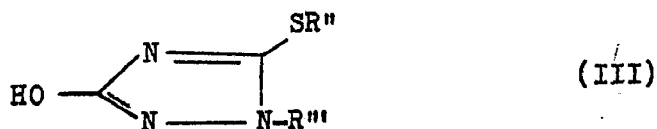
25

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





1 en la cual R, R' y X tienen los significados arriba definidos  
y Hal representa un átomo de halógeno, preferiblemente de  
cloro, se hacen reaccionar con derivados de 1-alkil-, res-  
pectivamente 1-fenil-3-hidroxi-5-alkilmercaptoalkil-mercap-  
5 to-triazol, de fórmula



10 en la cual R'' y R''' tienen los significados arriba definidos,  
en presencia de aceptores de ácidos o en forma de las corres-  
pondientes sales alcalinas, alcalinoterreas o de amonio, en  
presencia de un disolvente orgánico inerte, a temperaturas  
entre 0 y 120°C, preferiblemente entre 15 y 80°C.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación  
1, caracterizado porque como aceptor de ácido se emplean  
preferiblemente carbonatos y alcoholatos alcalinos.

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

20 4.- Procedimiento para preparar ésteres y  
amidas de ésteres de ácidos O-triazolil-(tiono)-fosfóricos (fos-  
fónicos, fosfínicos), tal y como queda sustancialmente descri-  
to en la presente Memoria.

25 Esta Memoria consta de 37 hojas escritas  
a máquina por una sola cara.

Madrid,

- 7 MAYO 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

1. GOMEZ ACEBS Y MODEI  
p. p. Firmador: L. Gasta Fernández