

3. 1944
PATENTE DE INVENCION

Le A 15 709-Sp.

COFE/AOIN

Memoria Descriptiva

sobre:

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

=====

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

=====

1

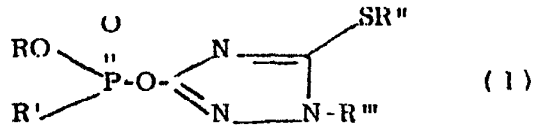
La presente invención se refiere a un
procedimiento para preparar ésteres y amidas de ésteres de
ácidos O-triazolil-fosfóricos (fosfónicos), útiles como in-
secticidas y acaricidas.

1

Ya es conocido que esteres de acidos pirazolit-
tionofosforicos. por ejemplo el ester de acido O, O-dimetil- u O O
diethyl-O-[3-metilpirazol(5)il]-tionofosforico. y esteres de acidos
triazolit-tionofosforicos. por ejemplo el ester de acido O-etil-O-
5 [1-isopronil-5 metiltio 1 2 4-triazolil(3) il]- tionofenilfosfonico.
tienen propiedades insecticidas y acaricidas (comparese: Patente
norte-americana No. 2.754.244 y Patente publicada no examinada
de la Rep. Fed. Alemana No. 2.259.960).

10

Se ha encontrado que tienen fuertes propieda
des insecticidas y acaricidas los nuevos esteres y amidas de esteres
de acidos O-triazolil-fosforicos y -fosforicos. de la formula



15

en la cual representan

R alquilo con 1 a 6 atomos de carbono.

R' alquilo, alcoxi o alquilamino. cada uno con 1 a 6 atomos de carbo-
no. o fenilo.

20

R'' cianoalquilo con 1 a 4 atomos de carbono o alquenilo con 2 a 6
atomos de carbono o tambien alquilo con 1 a 4 atomos. si R' ,
representa alquilamino. y

1 R''' alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

Además se ha encontrado que se obtienen los nuevos ésteres y amidas de ésteres de ácidos O triazolil-fosforicos y fosforicos de la constitucion (I) si halogenuros de ésteres, respectivamente halogenuros de amidas de ésteres, de ácidos O triazolil fosforicos, respectivamente fosforicos de la formula



en la cual

10 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 la formula



15 en la cual

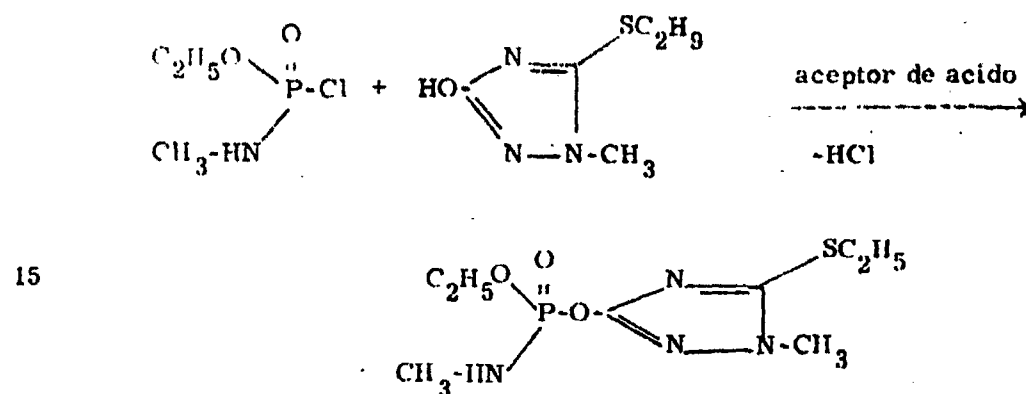
R'' y R''' tienen los significados arriba definidos en presencia de un aceptor de ácido o en forma de las correspondientes sales alcalinas alcalinoterreas o de amonio eventualmente en presencia de un disolvente o diluyente.

20 Sorprendentemente los ésteres y amidas de ésteres de ácidos O triazolil fosforicos y fosforicos, de acuerdo con la invencion muestran un mejor efecto insecticida y acaricida que los compuestos anteriormente conocidos de una constitucion analoga y de igual orientacion de actividad, pudiendo aplicarse los nuevos productos no solamente contra insectos y ácaros nocivos para plantas.

25

1 sino tambien contra parasitos antihigienicos y de provisiones y/o
sobre el sector de la medicina veterinaria. contra ectoparasitos
en animales. tales como por ejemplo larvas parasitarias de moscas
Por consiguiente representan un verdadero enriquecimiento de la
5 tecnica.

Empleandose. como materias primas a
titulo de ejemplo. cloruro de amida de ester de acido O-etil-N-
metil-fosforico y 1-metil-3-hidroxi-5-etiltiotriazol-(1.2.4). el
desarrollo de la reaccion puede ser representado por el siguiente
10 esquema de fórmulas:



Las sustancias de partida a emplear estan
definidas terminantemente por las formulas generales (II) y (III). En
20 las mismas sin embargo. representan preferiblemente:

R alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono.

R' alquilo. alcoxi. mono- o dialquilamino lineal o ramificado.
cada uno con 1 a 4 átomos de carbono. o fenilo.

R'' alquilo lineal o ramificado con 1 a 3 átomos de carbono.

25 alquenilo con 3 y 4 átomos de carbono. cianometilo. 1- o 2-

1 cianoetilo. y

R^m alquilo lineal o ramificado con 1 a 3 atomos de carbono.

Los derivados de acido fosforico o fosfonico
(II) a emplear como sustancias de partida. son conocidos de la lite-
5 ratura y pueden ser producidos segun procedimientos usuales.

Como ejemplos de los mismos sean menciona-
dos en detalle:

Cloruro de diester de acido O. O-dimetil

O. O-dietil-. O O-di-n-propil-. O. O-di-iso-propil- O. O-di-n-
10 butil-. O O-di-iso butil-. O. O-di-sec-butil-. O O-di-ter-butil-
O-etil-O-n-propil-. O-etil O-iso-propil-. O-n-butil O-etil-. O-
etil-O-sec-butil- u O etil-O metil-fosforico asi como

Cloruro de ester de acido O-metil . O-etil-

O-n-propil-. O-iso propil- O-n-butil- O-sec-butil- O iso-
15 butil- u O-ter-butil-metano-, -etano-, n-propano-, -iso-pro-
pano-, -n-butano -, -iso-butano-, -sec-butano-, -ter-butano- o
-fenil-fosfonico; ademas,

Cloruro de amida de ester de acido O-metil-

N-metil-, O-etil-N-metil-, O-n-propil-N-metil-, O-iso-propil-
20 N-metil-, O-n-butil-N-metil-, O-sec-butil-N-metil-, O-metil-N-
etil-, O-etil-N-etil-, O-n-propil-N-etil-, O-iso-propil-N-etil-,
O-n-butil-N-etil-, O-sec-butil-N-etil-, O-metil-N-n-propil-, O-
etil-N-n-propil-, O-n-propil-N-n-propil-, O-n-propil-N-n-butil-,
O-iso-propil-N-etil-, O-iso-propil-N-n-butil- u O-ter-butil-N-
25 etil-fosforico y los correspondientes dialquilamino-compuestos.

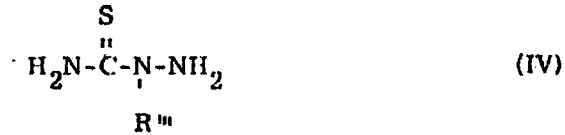
1

Los derivados de triazol de la fórmula (III)

que en parte son nuevos, pueden ser producidos según procedimientos usuales, y es decir, de tal manera que

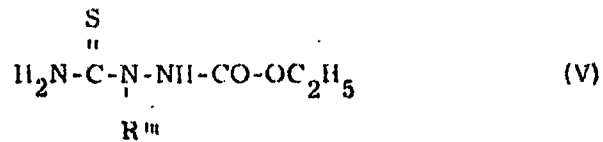
(a) los conocidos derivados de tiosemicarbacida de la fórmula

5



se hacen reaccionar con éster dietílico de ácido pirocarbónico a formar productos intermedios de la fórmula

10



en cuya última fórmula R^m tiene el significado arriba indicado,

estos productos intermedios entonces se someten a la ciclización y

se hacen reaccionar, por ejemplo según el siguiente esquema, con un

15

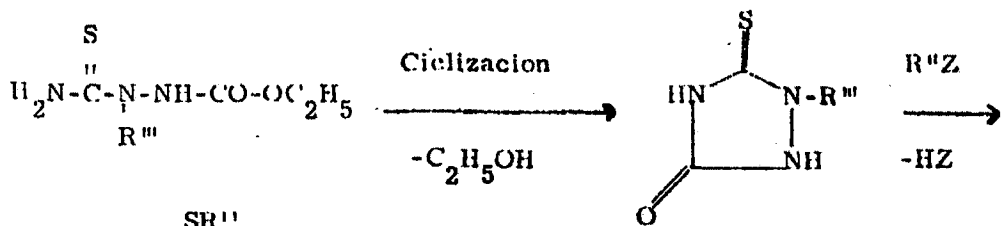
componente de la fórmula



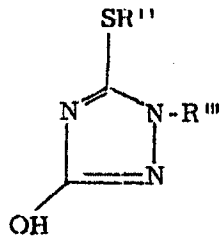
en la cual

Z es un radical fácilmente saliente, por ejemplo halógeno.

20



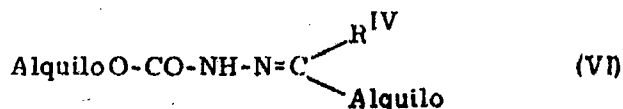
25



1

(b) hidracidas de esteres alquílicos de ácido carbónico se hacen reaccionar con aldehidos o cetonas a formar los productos intermedios de la siguiente fórmula

5



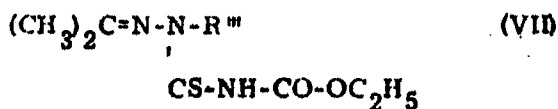
en la cual

R^{IV} significa hidrógeno o alquilo; subsiguientemente se reduce el compuesto (VI) catalíticamente, se lo hace reaccionar con sulfocianuro de hidrógeno, se lo somete a la ciclización como indicado bajo (a) en presencia de alcoholato y se lo hace reaccionar, como se ha descrito ulteriormente, con un componente de la fórmula R''Z;

10

(c) hidracinas alquílicas se hacen reaccionar con acetona y estas hidrazonas se hacen reaccionar con aceite de mostaza etílico de ácido carbónico a formar los productos intermedios de la siguiente fórmula

15



20

y éstos se someten directamente a la ciclización en presencia de agua y ácido clorhídrico, para entonces hacerselos reaccionar, como se ha descrito, con un componente R''Z, teniendo R'' y R''' los significados arriba definidos.

Como ejemplos de derivados de triazolil (III)

25

a hacerse reaccionar según el procedimiento, en detalle, sean mencio-

1 nados:

1-metil-, 1-etil-, 1-n-propil- o 1-iso-propil-3-hidroxi-5-
metiltiotriazol (1, 2, 4); además, los correspondientes -5-etiltio-,
-5-n-propiltio-, -5-iso-propiltio-, -5-aliltio-, -5-butenil(2) tio-,
5 -5-cianometiltio-, -5-(2'-cianoetil)tio- y -5-(1'-cianoetil)-tio-
derivados.

El procedimiento de producción es realiza-
do preferiblemente con el empleo concomitante de disolventes y di-
luyentes apropiados. Como tales entran en consideración practica-
10 mente todos los disolventes orgánicos inertes. A estos pertenecen
particularmente hidrocarburos alifáticos y aromáticos eventualmen-
te clorados, tales como benceno, tolueno, xileno, bencina (nafta),
cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, cloroben-
ceno; éteres, por ejemplo éter dietílico, eter dibutilico, dioxano;
15 además, cetonas, por ejemplo acetona, metiletil-, metilisopropil- o metil-,
isobutilcetona; además, nitrilos, tales como acetonitrilo y propio-
nitrilo.

Como aceptores de ácido, pueden encontrar
aplicación todos los usuales agentes ligadores de ácido. Comproba-
20 rán ser particularmente eficaces carbonatos y alcoholatos de álcali.
tales como carbonatos, metilatos o etilatos de sodio y de potasio;
además, aminas alifáticas, aromáticas o heterocíclicas, por ejem-
plo trietilamina, trimetilamina, dimetilamilo, dimetilbencilamina,
y piridina.

25 La temperatura de reacción puede variar

1 dentro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja entre 0° y
100°C. preferiblemente entre 35 y 60°C.

 Se lleva a cabo la reaccion generalmente a la
presion normal.

5 Para la realizacion del procedimiento, por lo
general se aplican las sustancias de partida en relaciones equimola-
res. Un exceso de uno u otro de los componentes de reaccion general-
mente no aporta ninguna ventaja esencial. De preferencia, se lleva
a cabo la reaccion en presencia de uno de los precitados disolventes,
10 eventualmente en presencia de un aceptor de acido, a las temperaturas
indicadas. Al cabo de un tiempo de reaccion de una o varias horas, en
la mayoria de los casos, a una temperatura elevada, se enfria la mez-
cla de reaccion, por filtracion a succion se separan los solidos even-
tualmente presentes, se elimina el disolvente por evaporacion en vacio
15 y se recoge el residuo en un disolvente organico, por ejemplo, cloruro
de metileno, o se vierte la mezcla de reaccion en agua, se la agita
con un disolvente organico, por ejemplo cloruro de metileno. Subs-
iguientemente se elabora la mezcla de reaccion en forma usual por la-
vado y secado de la fase organica, por evaporacion del disolvente y even-
20 tualmente por destilacion del residuo.

 Los nuevos compuestos se presentan en parte
en forma de aceites que, en la mayoria de los casos, no pueden ser des-
tilados sin descomposicion, pero que pueden ser librados de los
ultimos componentes volatiles y asi purificados mediante la llamada
25 "destilacion inicial", vale decir, por un calentamiento prolongado bajo

1 presión reducida a temperaturas moderadamente elevadas. Para su
caracterización sirve el índice de refracción.

Como ya se ha mencionado repetidas veces,
los ésteres y amidas de ésteres de ácidos O-triazolil-fosfóricos y
5 -fosfónicos, según la invención, se distinguen por una sobresaliente
eficacia insecticida y acaricida. Actúan no solamente contra parásitos
de plantas, antihigiénicos y de provisiones, sino también en el sector
de la medicina veterinaria contra parásitos en animales (ectoparasi-
tos), tales como larvas parasitarias de moscas. A una baja fitotoxici-
10 dad, tienen un buen efecto contra insectos tanto chupadores como mor-
dedores y contra ácaros.

Por esta razón, los compuestos según la in-
vención pueden ser aplicados con buen resultado como parasiticidas
en la tarea de la protección de plantas, de la higiene y de la protección
15 de provisiones, así como en el sector de la veterinaria.

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
20 (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 cochi-
25 nilla de la hiedra (Aspidiotus hederæ) la cochinilla de los agrinos

1 (Lecanium hesperidum), así como el pulgón pegajoso (Pseudococcus
maritimus); tisanopteros (Thysanoptera), tales como Hecinothrips
femoralis, y chinches, por ejemplo, la chinche de las remolachas
(Pissina quadrata), la chinche del algodón (Dysdercus intermedius),
5 la chinche de cama (Cimex lectularius), la chinche feroz (Rhodnius
prolixus) y la chinche de Chagas (Triatoma infestans); además, ciga-
rras, tales como Euscelis bilobatus y Nephrotettix bipunctatus.

En cuanto a los insectos mordedores, prin-
cipalmente han de mencionarse las orugas de mariposas (Lepidoptera),
10 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 noc-
tuela de las coles (mamestra brassicae) y la noctuela de los sembra-
dos (Agrotis segetum), la gran pléride de las coles (Pieris brassicae),
15 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 (Prudentia litura);
además, la polilla de textiles (Hyponomeuta padella), la polilla de la
harina (Ephestia kühniella) y la gran polilla de la cera (Galleria
20 mellonella).

Además, a los insectos mordedores pertene-
cen los coleopteros (Coleoptera), por ejemplo el gorgojo (Sitophilus
granarius) = (Calandra granaria), la dorifora (Leptinotarsa decemlineata),
la crisomela de la romaza (Gastrophysa viridula), la crisomela del
25 rabano picante (Phaedon cochleariae), el escarabajo brillante de la colza

1 (Meligethes aeneus), el coleóptero del frambueso (Byturus tomentosus), el gorgojo de las habichuelas (Bruchidius † Acanthoscelides obtectus) el dermesto (dermestes frischi), el escarabajo de Khapra (Trogoderma granarium), el gorgojo pardo rojizo de la harina de arroz o bribolio
5 castaño (Tribolium castaneum), el gorgojo del maíz (Calandra o Sitophilus zeamais), el anobio de pan (Stegobium paniceum), el tenebrio común (Tenebrio molitor) y la carcoma dentada de los cereales (Oryzaephilus surinamensis), pero también las especies que habitan en la tierra, por ejemplo larvas de eláteros (Agriotes spec.) y larvas
10 de abejorros (Melolontha melolontha); cucarachas, tales como la cucaracha alemana (Blattella germanica), la cucaracha americana (Periplaneta americana), la cucaracha de Madeira (Leucophaea o Rhyparobia madeirae), la cucaracha negra de las cocinas (Blatta orientalis), la cucaracha gigante (Blaberus giganteus) y la cucaracha gigante negra
15 (Blaberus fuscus), así como Henschoutedenia flexivitta; además, ortopteros, por ejemplo el grillo (Acheta domesticus); comejenes, tales como los comejenes de tierra (Reticulitermes flavipes) e himenópteros, tales como las hormigas, la hormiga de la pradera (Lasius niger).

Los dípteros comprenden esencialmente las
20 moscas, tales como las drosófilas (Drosophila melanogaster), la mosca de frutas del Mediterraneo (Ceratitis capitata), la mosca doméstica (Musca doméstica), la pequeña mosca doméstica (Fannia canicularis), la mosca brillante (Phormia aegina) y el moscón azul de la carne (Calliphora erythrocephala), así como el tábano (Stomoxys calcitrans); además mosquitos, por ejemplo cénzales, tales como el
25

1 mosquito de la fiebre amarilla (*Aedes aegypti*), el mosquito domesti-
co (*Culex pipiens*) y el mosquito de la malaria (*Anopheles stephensi*).

A los acaros (Acari) pertenecen particularmen-
te los acaros hiladores (*Tetranychidae*), tales como el acaro hilador
5 de habichuelas (*Tetranychus telarius* = *Tetranychus althaeae* o
Tetranychus urticae) y el ácaro hilador de los frutales (*Paratetrany-
chus pilosus* = *Panonychus ulmi*), ácaros de agallas, por ejemplo el aca-
ro de agalla del grosellero (*Eriophyes ribis*) y tarsonemidos, por
ejemplo el ácaro amarillo o de la punta de brotes (*Hemitarsonemus*
10 *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
productos del procedimiento se distinguen, además, por un excelente
15 efecto residual sobre madera y arcilla, así como por una buena resis-
tencia a álcalis sobre bases encaladas.

Las sustancias activas según la invención pue-
den ser llevadas a las siguientes formulaciones usuales, tales como
soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados.
20 Estas se preparan en forma en sí 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
portadoras sólidas, eventualmente bajo utilización de agentes tenso-
activos, vale decir emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes espu-
25 mantes. En caso de utilización de agua como diluyente, pueden utilizarse.

1 como disolventes auxiliares por ejemplo también solventes orgánicos.
Como disolventes líquidos entran básicamente en consideración: hidro-
carburos aromáticos tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnafta-
lenos, hidrocarburos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos
5 clorados, tales como clorobenzenos, cloroetilenos o cloruro de metil-
eno, hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano, parafinas por
ejemplo fracciones de petróleo, alcoholes tales como butanol o gli-
col, así como sus éteres y ésteres, cetonas tales como acetona, metil-
etilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, solventes polares fuer-
10 tes tales como dimetilformamida y dimetilsulfoxido, así como agua,
bajo agentes diluyentes o portadores gaseosos licuados, se entienden
aquellos líquidos que son gaseosos a temperatura normal y bajo presión
normal, por ejemplo gases propulsores de aerosol, tales como hidro-
carburos halogenados por ejemplo, freón; como portadores sólidos
15 entran en consideración minerales naturales molidos tales como caoli-
nes, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulguita, montmorillonita o
tierra de diatomeas, y minerales sintéticos molidos, tales como aci-
do silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos, como
agentes emulsionantes y/o espumantes entran en consideración: emul-
20 sionantes no iónicos 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, lejas
de desecho de sulfito y metilcelulosa.

25

Las sustancias activas según el invento pueden

1 dietil-O-[3-metilpirazol(5)il]-tionofosforicos identificados en los
siguientes ensayos con (A) y (B), respectivamente y en comparacion
con el ester del ácido O-etil-O-[1-isopropil-5-metiltio-1, 2, 4-
5 triazol(3)il]-tionofenilfosfónico (C). Las nuevas sustancias ensaya-
das en los diversos ensayos son identificados por los respectivos nu-
meros puestos entre parentesis, correspondientes a los numeros
corridos de los ejemplos de preparacion.

Ejemplo A

Ensayo con Myzus (efecto por contacto)

10 Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

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

Para obtener una preparacion 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
15 emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentracion
deseada.

La preparacion de substancia activa es rocia-
da sobre plantas de col (Brassica oleracea) fuertemente atacadas por
el pulgón del duraznero (myzus persicae), hasta su mojadura al gra-
do de formacion de gotas.
20

Al cabo de los tiempos indicados, se determi-
na la destruccion en %, significando 100% que fueron matados todos
los pulgones, mientras que 0% significa que no fue matado ningun
pulgón.

25 Las sustancias activas, sus concentraciones,

los tiempos de evaluación y los resultados constan en la siguiente tabla:

T A B L A 1
(Ensayo con Myzus)

Substancia activa	Concentración de la substancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 1 día
(A)	0,1	0
(B)	0,1	99
	0,01	40
	0,001	0
(10)	0,1	100
	0,01	100
	0,001	98
(1)	0,1	100
	0,01	100
	0,001	60
(7)	0,1	100
	0,01	100
(3)	0,1	100
	0,01	100
	0,001	98
(5)	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
(6)	0,1	100
	0,01	100
	0,001	80
(8)	0,1	100
	0,01	100
	0,001	50
(4)	0,1	100
	0,01	100
	0,001	95

1 Ejemplo B

Ensayo con Doralis (efecto sistematico)

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 emulsi-
vo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

10 Con la preparación de sustancia activa se riegan
plantas de judías (chauchas) (Vicia faba), fuertemente atacadas por la
cochinilla negra de judías (chauchas) (Doralis fabae), de tal modo que
la preparación de sustancia activa penetra en el suelo sin mojar las
hojas de las plantas de judías (chauchas). La sustancia activa es absor-
bida por las plantas desde el suelo y así llega a las hojas atacadas.

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

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

T A B L A 2
(Ensayo con Doralis / efecto sistematico)

Substancia activa	Concentracion de la substancia activa en %	Grado de destruccion en % al cabo de 4 dias
(A)	0,1	0
(C)	0,1	0
(10)	0,1	100
(1)	0,1	100
(9)	0,1	100
(3)	0,1	100
(5)	0,1	100
(6)	0,1	100
(8)	0,1	100
(2)	0,1	100

Ejemplo C

Ensayo con Tetranychus (resistente)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

5 Emulsivo: 1 parte en peso de eter alquilaril-poliglicolico.

Para obtener una preparaci3n 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 concentraci3n deseada.

10

La preparaci3n de substancia activa es pulverizada sobre plantas de judias (chuchas) (Phaseolus vulgaris) de una al-

1 tura 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 (chucha) (*Tetranychus urticae*).

5 Al cabo de los tiempos indicados, se determina la destrucción en %, significando 100% que fueron matados todos los ácaros hiladores, mientras que 0% significa que no fue matado ningún ácaro hilador.

Las sustancias activas, sus concentraciones.

10 los tiempos de evaluación y los resultados constan en la siguiente tabla:

T A B L A 3
(Ensayo con *Tetranychus* / resistente)

Substancia activa	Concentración de la substancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 2 días
(A)	0, 1	0
(10)	0, 1	100
(1)	0, 1	98
(7)	0, 1	100
(3)	0, 1	100
(5)	0, 1	100
(6)	0, 1	100
(4)	0, 1	100

1 Ejemplo D

 Ensayo con larvas parasitarias de moscas.

 Disolvente: 35 partes en peso de éter etilénpoliglicol-monometilico.

 Emulsivo: 35 partes en peso de éter nonilfenolpoliglicolico.

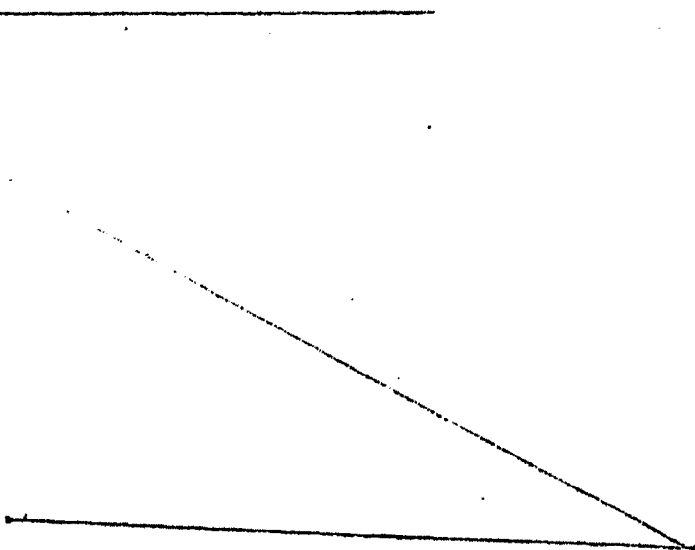
5 Para obtener una preparación adecuada de
 sustancia activa, se mezclan 30 partes en peso de la respectiva sus-
 tancia activa con la cantidad indicada del disolvente que contiene la
 proporción arriba indicada del emulsivo y se diluye el concentrado
 así obtenido con agua hasta la concentración deseada.

10 Unas 20 larvas de moscas (*Lucilia cuprina*)
 son introducidas en un tubito de ensayo que contiene aproximadamente
 2 cm³ 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 fue-
15 ron matadas todas las larvas, y 0% que no fue matada ninguna larva.

 Los resultados de los ensayos están resumi-
 dos en la tabla 4.

20

25



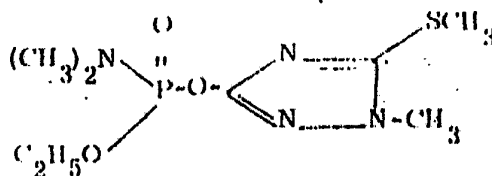
T A B L A 4

(Ensayo con larvas parasitarias de moscas)

Substancia activa	Concentracion de la substancia activa en ppm	Grado de destruccion en % (Lucilia cuprina res.)
(3)	100	100
	10	100
(4)	100	100
	10	100
	1	100
(5)	100	100
	10	100
	1	>50
(7)	100	100
	10	100
(6)	100	100
	10	100
	1	>50
(8)	100	100
	10	100
	1	100
(2)	100	100
(9)	100	100

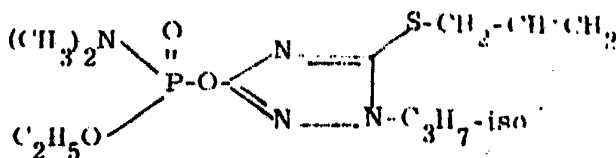
Ejemplos de Preparación

Ejemplo 1:



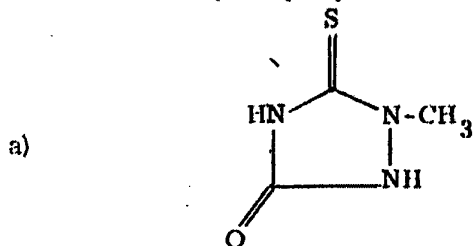
A una mezcla de 15 g (0,1 mol) de 1-metil-3-hidroxi-5-metilmercapto-triazol (1, 2, 4) y de 15 g de carbonato de potasio en 150 ml de acetonitrilo, se agregan 18 g de cloruro de amida de ester de acido O-etil-N,N-dimetil fosforico y se agita la mezcla de reaccion durante 4 horas a 40-45^oC. Luego se separan por filtracion y succion los solidos salinos y se elimina el disolvente por evaporacion en vacio. Se recoge el residuo en cloruro de metileno; despues de lavarse y de secarse la fase organica, se elimina el disolvente por destilacion en vacio y se somete el residuo a la llamada destilacion inicial. Se obtienen 16 g (57 % de la teoria) de amida de diester de acido O-etil-O-[1-metil-5-metilmercapto-triazol(3)il]-N,N-dimetilfosforico con el indice de refraccion $n_D^{22} : 1,4918$.

Ejemplo 2:



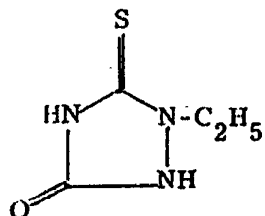
A una mezcla de 20 g (0,1 mol) de 1-iso-propil-3-hidroxi-5-ailmercapto-triazol(1, 2, 4) y de 15 g de carbonato de potasio en 200 ml de acetonitrilo, se agregan 18 g de cloruro de amida de ester de acido O-etil-N,N-dimetil-fosforico y se agita la mezcla de reac-

1 La producción de los derivados de hidroxitriazol que encuentran aplicación como sustancias de partida, puede ser realizada, por ejemplo de la siguiente manera:



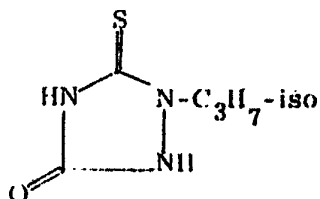
Una mezcla de 35.4 g (0.2 moles) de $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{CH}_3}{\text{CS}}-\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$ del P.f. = 170°C (que se obtiene a partir de metiltiosemicarbacida y de éster dietílico de ácido pirocarbonico) y de 0.2 moles de metilato de sodio - disuelta en 100 ml de metanol - es calentada durante 5 horas con reflujo; subsiguientemente es concentrada por evaporación bajo presión reducida; se disuelve el residuo en agua y se lo reprecipita con ácido clorhídrico. Se recoge por succión el precipitado, se lo seca y se lo recristaliza en metanol. Se obtienen 17 g (65% de la teoría) de 1-metil-3-oxo-5-tia-triazolidina (1. 2. 4) del P.f. = 250°C .

En forma análoga pueden obtenerse:



P.f. = 222°C

Rendimiento: 76 % de la teoría.

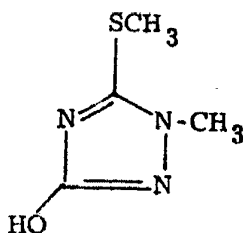


P.f. = 228°C

Rendimiento: 60% de la teoría.

1

a 1)



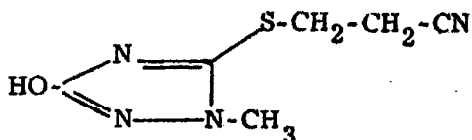
5

A una mezcla de 6 g de hidróxido de potasio, de 50 ml de agua y 13 g (0,1 mol) del compuesto obtenido como se ha descrito bajo a), se agregan gota a gota 13 g de sulfato de dimetilo, teniendo la solución de reacción una temperatura de 30 a 40 °C. Después de dejarse la solución de reacción en reposo durante 24 horas a la temperatura ambiente, se extrae con cloruro de metileno. Se lava la fase orgánica, se la seca y se elimina el disolvente por destilación en vacío. Se recristaliza el residuo en acetonitrilo y se obtienen 4 g (28 % de la teoría) de 1-metil-3-hidroxi-5-metiltio-triazol (1, 2, 4) del P. f. = 130-132 °C.

10

15

a 2)

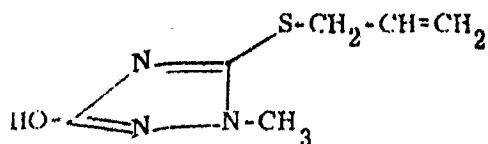


20

A 131 g (1 mol) del compuesto obtenido como se ha descrito bajo a), se agregan 1 mol de metilato de sodio y subsiguientemente a 50-60 °C. 134 g de bromuro de 2-cianoetilo; se agita la mezcla de reacción durante 3 horas a 60 °C, se la evapora y se frota el residuo con agua, se recoge por succión y se seca sobre arcilla. Se obtienen 105 g (57% de la teoría) de 1-metil-3-hidroxi-5-ciano-etiltio-triazol (1, 2, 4) del P. f. = 145-147 °C.

25

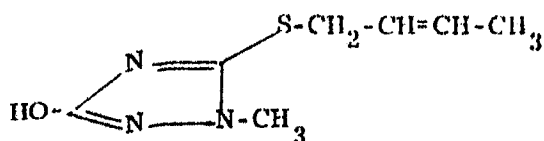
Análogamente, por reacción con bromuro de alilo, puede obtenerse el siguiente compuesto:



P. f. = 105°C

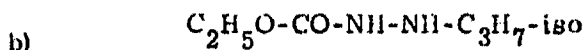
Rendimiento: 77% de la teoría.

con 1-bromobuteno (2)

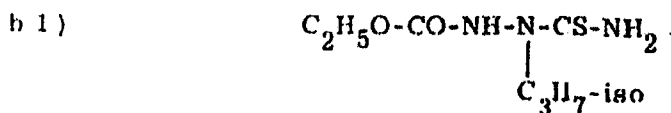


P. f. = 69°C

Rendimiento: 62% de la teoría.



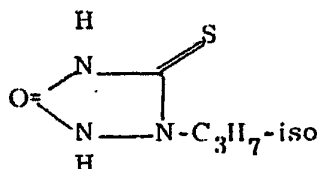
Una solución de hidrazona de ester etílico de ácido carbónico del P. f. = 70°C ($C_2H_5O-CO-NH-N=C(CH_3)-$ preparada a partir de hidracida de ester etílico de ácido carbónico y de acetona), en 500 ml de etanol, es hidrogenada con 10 g de un catalizador de platino al 5% sobre carbon bajo alta presión a 60°C. Subsiguientemente se filtra la mezcla de reacción, se elimina el disolvente por evaporación y se destila el residuo a 87°C / 6 mm Hg. Se obtienen 110 g (76% de la teoría) de hidracida de ester etílico de ácido N-isopropilcarbónico con el índice de refracción n_D^{20} : 1,4362.



A 73 g (0,5 moles) del producto obtenido como se ha descrito bajo b), en 200 ml de agua, se agregan 45 g de ácido clorhídrico concentrado y subsiguientemente 50 g de sulfocianuro potásico. Se calienta la mezcla de reacción brevemente a la temperatura

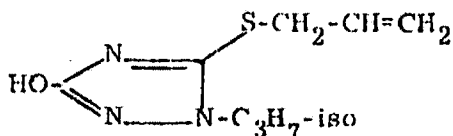
1 de ebullicion, se la concentra por evaporacion en el vacio de 30 mm Hg
y entonces se calienta durante 2 horas a 100°C. Subsiguientemente se
enfria y se recristaliza en agua. El producto del P. f. = 168°C es
obtenido con un rendimiento al 68%.

5 b 2)



A 205 g (1 mol) del producto obtenido como
se ha descrito bajo b1), en 400 ml de metanol, se agrega 1 mol de una
10 solucion de metilato de sodio y se calienta durante 8 horas con reflujo.
Subsiguientemente se concentra la solucion de reaccion por evaporacion
y se moja el residuo en un poco de agua. Se lo acidifica con 80 ml
de acido clorhidrico puro concentrado, se recoge el precipitado por
filtracion a succion, se lo lava y se lo recristaliza en metanol. Se ob-
15 tienen 96 g (60% de la teoria) de 1-isopropil-3-oxo-5-tia-triazolidina
(1, 2, 4) del P. f. = 228°C.

b 3)



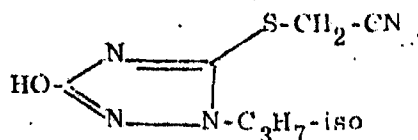
20

A 80 g (0, 5 moles) del producto obtenido
como se ha descrito bajo b2), en 300 ml de acetonitrilo, se agregan
0, 5 moles de una solucion de metilato de sodio y subsiguientemente
61 g de bromuro de alilo. Despues de una agitacion durante 3 horas a
50-60°C, se elimina el disolvente por evaporacion, se frota el residuo
25 con agua para iniciar la cristalizacion y se lo seca sobre arcilla. Se

1 obtienen 56 g (59% de la teoría) de 1-iso-propil-3-hidroxi-5-alitio-
triazol (1, 2, 4) del P.f. = 84-86°C.

c)

5



10

A 80 g (0.5 moles) del producto obtenido como se ha descrito bajo b2), en 300 ml de acetonitrilo, y 75 g de carbonato de potasio se agregan 38 g de cloroacetonitrilo y se agita la mezcla de reacción durante 3 horas a 80°C; se lo enfria, por fil-
tracion a succion se separan los solidos, saños y se elimina el disol-
vente por evaporacion. Para iniciar la cristalizacion se frota el resi-
duo con agua, se lo recoge por succion y se lo recrystaliza en una meza-
cla de ester acetico/liguina (110 : 300). Se obtienen 4 g (4% de la
teoría) de 1-iso-propil-3-hidroxi-5-cianometiltiotriazol (1, 2, 4) del
P.f. = 61-62°C.

15

N O T A

20

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la prácti-
ca, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormen-
te 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 pa-
tente presentada en Alemania con el nº P 24 23 765.8 de 16
de mayo de 1974; acogiéndose por lo tanto a los beneficios
que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo
lo que constituye la esencia del referido invento por lo que

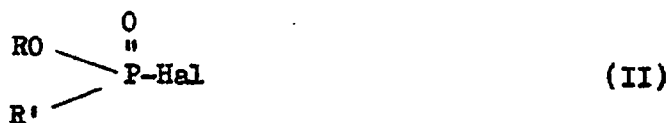
25

1 se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES Y AMIDAS DE ESTERES DE
ACIDOS O-TRIAZOLIL-FOSFORICOS(FOSFONICOS); caracterizándose
por lo siguiente:

5 1.- Procedimiento para preparar ésteres y amidas de
ésteres de ácidos O-triazolil-fosfóricos(fosfónicos), de fórmula:

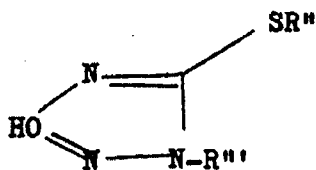


en la que R es alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, R' es
10 alquilo, alcoxi o alquilamino, cada uno con 1 a 6 átomos de
carbono, o fenilo, R'' es cianoalquilo con 1 a 4 átomos de
carbono o alquenoilo con 2 a 6 átomos de carbono o también
alquilo con 1 a 4 átomos, si R' representa alquilamino, mien
15 tras que R'' representa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono;
caracterizado porque halogenuros de ésteres, respectivamente
halogenuros de amidas de ésteres, de ácidos O-triazolil-
fosfóricos(fosfónicos), de fórmula:



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

1



(III)

5

en la cual R'' y R''' tienen los significados arriba definidos, en presencia de un aceptor de ácido o en forma de las correspondientes sales alcalinas, alcalinotérreas o de amonio, eventualmente en presencia de un disolvente o diluyente, a temperaturas entre 0 y 100°C, preferiblemente entre 35 y 60°C.

10

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 o diluyente, se emplea preferiblemente benceno, tolueno o xileno.

15

4.- Procedimiento para preparar ésteres y amidas de ésteres de ácidos O-triazolil-fosfóricos (fosfónicos), tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

20

Madrid, 24 Mayo 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. FERNÁNDEZ ACEBS Y MOJET
Firmados: L. Goeta Fernández