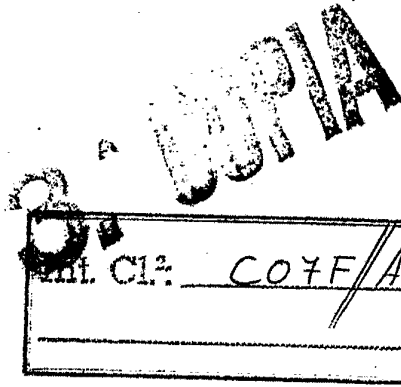


437694

PATENTE DE INVENCION

Le A 15 720-Sp.



Memoria Descriptiva

sobre:

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

=====

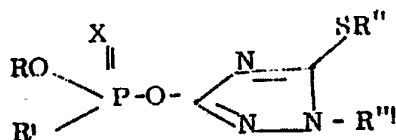
Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,
residente en Leverkusen-Bayerwerk,
República Federal Alemana.

=====

1 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos ésteres y amidas de ésteres de ácidos O-triazolil(tiono)-fosfóricos(fosfónicos, útiles como insecticidas, acaricidas y nematocidas.

5 Ya es conocido que ésteres de ácidos pirazoliltionofosfóricos, por ejemplo el éster de ácido O,O-dimetil u O,O-dietil-O- $\sqrt{3}$ -metilpirazol(5)il $\sqrt{}$ -tionofosfórico, y ésteres de ácidos triazoliltionofosfónicos, por ejemplo el éster de ácido O-etil-O- $\sqrt{1}$ -iso-propil-5-metiltio-triazol(3)il $\sqrt{}$ -tionofenilfosfónico, tienen propiedades insecticidas y acaricidas (compárese: Patente Norteamericana No. 2.754.244 y Patente publicada no examinada de la República Federal Alemana No. 2.259.960).

15 Ahora se ha encontrado que los nuevos ésteres y amidas de ésteres de ácidos O-triazolil(tiono)-fosfóricos(fosfónicos), de fórmula



20 en la cual representan

R alquilo con 1 a 6 átomos de carbono,

R' alquilo, alcoxi o alquilamino, cada uno con 1 a 6 átomos de carbono, amino o fenilo.

25 R'' alquilo, cianoalquilo o alquiltioalquilo, cada uno con

7 1 a 4 átomos de carbono o alqueno con 2 a 6
átomos de carbono,

R^{III} cianoalquilo con 1 a 4 átomos de carbono y

X un átomo de oxígeno o de azufre

5 tienen fuertes propiedades insecticidas, acaricidas y nematocidas.

Además se ha encontrado que se obtienen los
nuevos ésteres de ácidos O-triazolid-fosfóricos, -tionofosfóricos, -
fosfónicos y -tionofosfónicos y amidas de ésteres de ácidos fosfóricos
y -tionofosfóricos de la constitución (I), si halogenuros de ésteres de
10 ácidos fosfóricos, -tionofosfóricos, -fosfónicos o -tionofosfónicos,
respectivamente halogenuros de amidas de ésteres de ácidos fosfóri-
cos o tionofosfóricos, de la fórmula

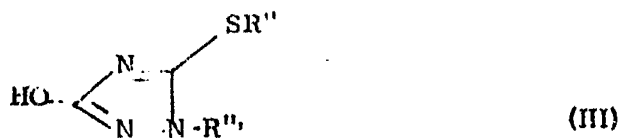


15 en la cual

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

Hal representa un átomo de halógeno, preferi-
blemente de cloro,

20 se hacen reaccionar con derivados de triazolilo de la fórmula



en la cual

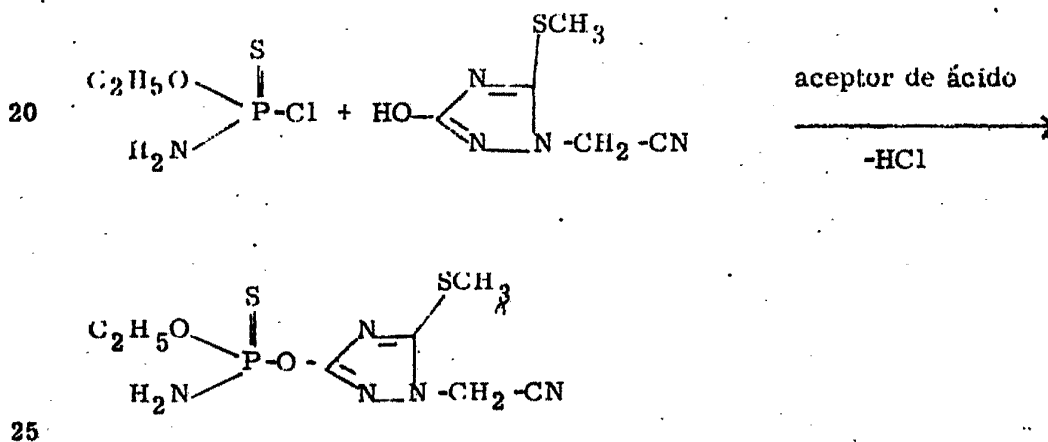
R'' y R''' tienen los significados arriba definidos,

25

1 en presencia de un aceptor de ácido o en forma de las correspondien-
tes sales alcalinas, alcalinotérreas o de amonio.

Sorprendentemente, los ésteres de ácidos O-tria-
zolid-fosfóricos, -tionofosfóricos, -fosfónicos y -tiofosfónicos y ami-
5 das de ésteres de ácidos fosfóricos y -tionofosfóricos según la inven-
ción, muestran un mejor efecto insecticida, acaricida y nematocida
que los compuestos anteriormente conocidos de una constitución análo-
ga y de igual orientación de actividad, actuando los nuevos productos
no solamente contra insectos y ácaros nocivos para plantas, sino
10 también en el sector de la medicina veterinaria contra ectoparásitos
en animales, tales como por ejemplo larvas parasitarias de moscas.
Por consiguiente, representan un verdadero enriquecimiento de la téc-
nica.

Si, como materias primas a título de ejemplo,
15 se emplean cloruro de amida de éster de ácido O-etil-tionofosfórico y
1-cianometil-3-hidroxi-5-metiltio-1, 2, 4-triazol, el desarrollo de la
reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:



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

- 5 R alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de
carbono,
- R' alquilo, alcoxi, monoalquilamino o dialquilamino
lineal o ramificado, cada uno con 1 a 4 átomos de
carbono, amino o fenilo,
- 10 R'' alquilo o alquiltioalquilo lineal o ramificado, cada
uno con 1 a 3 átomos de carbono, alqueno con
3 y 4 átomos de carbono, cianometilo, 1- o 2-
cianoetilo,
- R''' cianometilo, 1- o 2-cianoetilo y
- 15 X un átomo de oxígeno o de azufre.

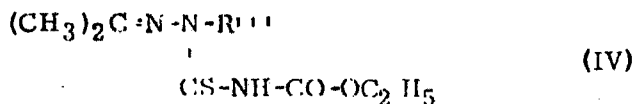
Los derivados de ésteres de ácidos O-triazo-
lil, - fosfóricos, - tionofosfóricos, -fosfónicos y -tionofosfónicos y
amidas de ésteres de ácidos fosfóricos y -tionofosfóricos, (II) a em-
plear como sustancias de partida, son conocidos de la literatura y pue-
den ser producidos según procedimiento usuales.

20 Como ejemplos de los mismos sean detallados :
Cloruros de diésteres de los ácidos 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-*ter*-butil-, O-etil-O-*n*-propil-,
O-etil-O-*iso*-propil-, O-*n*-butil-O-etil-, O-etil-O-*sec*-butil-, y
25 O-etil-O-metil-fosfóricos, y los correspondientes tiono-análogos :

1 Cloruros de ésteres de los ácidos O-metil-, O-etil-, O-
n-propil-, O-iso-propil-, O-n-butil-, O-sec-butil-, O-iso-butil-
y O-ter-butil-metano-, -etano-, -n-propano-, -iso-propano-,
-n-butano-, -iso-butano-, -sec-butano-, -ter-butano- y -fenil-
5 fosfónicos y los correspondientes tiono-análogos; además,

Cloruros de amidas de ésteres de los ácidos O-metil-N-
metil-, O-etil-N-metil-, O-n-propil-N-metil-, O-iso-propil-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-,
10 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 y O-ter-
butil-N-etil-fosfóricos, las correspondientes dialquilamidas, las
amidas libres y los respectivos correspondientes tiono-análogos.

15 Los nuevos derivados de triazol de la fórmula
(III) pueden ser preparados según procedimientos usuales, y es decir,
haciéndose reaccionar cianoalquilhidracina con acetona y subsiguiente-
mente con aceite de mostaza de éster etílico de ácido carbónico (obte-
nido a partir de éster etílico de ácido clorofórmico y de sulfocianuro
20 potásico), a formar productos intermedios de la siguiente fórmula :



en la cual R^{III} tiene el significado arriba indicado, sometándose los
compuestos de la fórmula (IV) a la ciclización y haciéndoselos reac-
25

1. particularmente hidrocarburos alifáticos y aromáticos eventualmente
clorados, tales como benceno, tolueno, xileno, bencina (nafta), cloru-
ro de metileno, cloroformio, tetracloruro de carbono, clorobenceno, éteres
por ejemplo éter dietílico, éter dibutílico, dioxano; además, cetonas,
5 por ejemplo acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona y metil =
isobutilcetona; además, nitrilos, tales como acetonitrilo y propionitri-
lo.

Como aceptores de ácido pueden encontrar apli-
cación todos los usuales agentes ligadores de ácido. Comprobaron ser
10 particularmente eficaces los carbonatos y alcoholatos de álcali, tales
como carbonatos, metilatos y etilatos de sodio y de potasio; además,
aminas alifáticas aromáticas o heterocíclicas por ejemplo, trietilamina,
trimetilamina, dimetilánilina, dimetilbencilamina y piridina.

La temperatura de reacción puede variar dentro
15 de un margen amplio. Por lo general, se trabaja entre 0 y 130°C, pre-
feriblemente entre 20° y 80°C.

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

Para la realización del procedimiento, por lo ge-
20 neral, se aplican las sustancias de partida en relaciones equimolares.
Un exceso de uno u otro de los componentes generalmente no aporta nin-
guna ventaja esencial. La reacción es llevada a cabo preferiblemente en
presencia de uno de los precitados disolventes, eventualmente en presen-
cia de un aceptor de ácidos a las temperaturas indicadas. Al cabo de un
25 tiempo de reacción de una o varias horas, en la mayoría de los casos a

1 temperaturas elevadas, se enfria la mezcla de reacción, se la vierte
en agua y se la recoge en un disolvente orgánico, por ejemplo, cloru-
ro de metileno. Subsiguientemente se elabora la mezcla en forma usual
por lavado y secado de la fase orgánica, por evaporación del disolvente,
5 y eventualmente por destilación del residuo. Pero también, una vez
terminada la duración de la reacción, pueden separarse a succión los
sólidos salinos precipitados, evaporarse el disolvente y eventualmente
destilarse el residuo .

Los nuevos compuestos se presentan en parte
10 en forma de aceites que, en la mayoría de los casos, no pueden ser
destilados sin descomposición, pero que pueden ser librados de los
últimos componentes volátiles y así purificados, mediante la llamada,
"destilación inicial", vale decir, por un calentamiento prolongado bajo
presión reducida a temperaturas moderadamente elevadas. Para su
15 caracterización sirve el índice de refracción. Una parte de los com-
puestos se presenta en estado cristalino con un punto de fusión agudo.

Como ya se ha mencionado repetidas veces, los
ésteres de ácidos O-triazolil-fosfóricos-tionofosfóricos, -fosfónicos-
y tionofosfónicos y amidas de ésteres de ácidos fosfóricos y -tiono =
20 fosfóricos, según la invención se distinguen por una sobresaliente efi-
cacia insecticida, acaricida y nematocida. Son eficaces no solamente
contra parásitos de plantas, anthigiénicos y de provisiones, sino tam-
bién en el sector de la medicina veterinaria contra parásitos en anima-
les (ectoparásitos), tales como larvas parasitarias de moscas. A una
25 baja fitotoxicidad tienen un buen efecto contra insectos tanto chupadores

1 como mordedores y contra ácaros. Algunos de los compuestos mues-
tran también un efecto contra insectos habitantes en el suelo.

Por esta razón, los compuestos de acuerdo con
la invención pueden ser aplicados como parasiticidas con buen resulta-
5 do en la tarea de la protección de plantas, de la higiene y de la protec-
ción de provisiones y 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*),
10 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 korschelti*),
el pulgón harinoso de manzanos (*Sappaphis mali*), el pulgón harinoso
de ciruelos (*Hyalopterus arundinis*) y el pulgón negro de cerezos (*Myzus*
15 *cerasi*); además, cochinillas (*Coccina*), por ejemplo, la cochinilla de 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 chinches, por
ejemplo, la chinche de las remolachas (*Piesma quadrata*), la chinche del
20 algodón (*Dysdercus intermedium*), la chinche de cama (*Cimex lectularius*),
la chinche feroz (*Rhodnius prolixus*) y la chinche de chagas (*Triatoma in-*
festans); además, cigarras, tales como *Muscelis bilobatus* y *Nephotettis bi-*
punctatus.

En cuanto a los insectos mordedores, principalmente
han de mencionarse las orugas de mariposas (*Lepidoptera*), tales como la
25 palomilla de las coles (*Plutella maculipennis*), la lagarta peluda -

1 (Lymantra dispar), la esfinge ano de oro (Euproctis chysorrhoea),
la oruga de librea (Malacosoma neustria); además, la noctuela de las
coles (Mamestra brassicae) y la noctuela de los sembrados (Agrotis
segetum), la gran piéride de las coles (Pieris brassicae), la pequeña
5 falena invernal (Cheimatobia brumata), la lagarta pequeña de la en-
cina (Tortrix viridana), la oruga negra de antfope (Laphygma frugi-
perda) 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
10 mellonella).

Además, a los insectos mordedo-
res pertenecen los coleópteros (Coleoptera), por ejemplo el gorgojo
(Stiphilus granarius) (Calandra granaria), la dorifora (Leptinotarsa
decemlineata, la crisómela de la romaza (Gastrophysa viridula),
15 la crisómela del rábano picante (Pahedon cochleariae), el escarabajo
brillante de la colza (Meligethes aeneus), el coleóptero del frambueso
(Byturus tomentosus), el gorgojo de las habichuelas (Bruchidius =
Acanthoscelides obtectus), el dermesto (dermestes frischi), el esca-
rabajo de Khapra (Trógoderma granarium), el gorgojo pardo rojizo
20 de la harina de arroz o tribolio castaño (Tribolium castaneum), el
gorgojo del maíz (Calandra o Sitophilus zeamais), el anobio de pan
(Stegobium paniceum), el tenebrio común (Tenebrio molitor) y la car-
coma dentada de los cereales (Oryzophilus surinamensis), pero tam-
bién las especies que habitan en la tierra, por ejemplo larvas de elá-
25 teros (Agriotes spec.) y larvas de abejorros (Melolontha melolontha);

1 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 orientales*), la cucaracha gigante (*Blaberus*
5 *giganteus*) y la cucaracha gigante negra (*Blaberus fuscus*), así como
Henschoutedenia flexivitta; además, ortópteros, por ejemplo, el gri-
llo (*Acheta domesticus*); comejenes, tales como los comejenes de
tierra (*Reticulitermes flavipes*) e himenópteros, tales como las hor-
migas, la hormiga de la pradera (*Lasius niger*).

10 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 domestica*), la pequeña mosca doméstica (*Fannia canicularis*)
la mosca brillante (*Phormia segina*) y el moscón azul de la carne (*Galliphora*
15 *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
20 los ácaros hiladores (*Tetranychidae*), tales como el ácaro hilador de
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 tersonemidos por ejemplo, el ácaro
25 amarillo o de la punta de brotes (*Hemitarsonemus latus*) y el ácaro del

1 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 mdsas y mosquitos, los pro -
5 ductos del procedimiento se distinguen, además, por un excelente e -
fecto residual sobre madera y arcilla, así como por una buena resis -
tencia a álcalis sobre bases encaladas.

A una baja toxicidad para animales de sangre
caliente, las sustancias activas según el invento tienen fuertes propieda -
10 des nematocidas y, por ésto, pueden ser empleados para combatir ne -
matodos. A éstos pertenecen esencialmente los nematodos destruc -
tores de hojas (*Arphelenchoides*), tales como el nematodo anquiliforme
de crisantemo (*A. ritzemabosi*), de frutilla (*A. fragaria*) de arroz
(*A. oryzae*); nematodos destructores de tallos (*Ditylenchus*), tales
15 como la dipsacácea (*D. Dipsaci*); nematodos de agallas de raíces (*Meloi -
dogyne*), tales como *M. arenaria* y *M. incognita*; nematodos formadores
de quistes (*Heterodera*) tales como el nematodo de patata (*H. rosto -
chiensis*), el nematodo de remolacha (*H. schachtii*); así como nemato -
dos de raíces de vida libre, por ejemplo de los géneros *Pratylenchus*,
20 *Paratylenchus*, *Rotylenchus*, *Xiphinema* y *Radopholus*.

Las sustancias activas según la invención pue -
den ser llevadas a las siguientes formulaciones usuales, tales como
soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados.
Estas se preparan en forma en si conocida por ejemplo por mezclado
25 de las sustancias activas con diluyentes, vale decir, disolventes lí-

1 quidos, gases licuados que se encuentran bajo presión y/o sustancias
portadoras sólidas, eventualmente bajo utilización de agentes tensioac-
tivos, vale decir emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes espuman-
tes. En caso de utilización de agua como diluyente, pueden utilizarse,
5 como disolventes auxiliares por ejemplo también solventes orgánicos.
Como disolventes líquidos entran básicamente en consideración: hidro-
carburos aromáticos tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnaf-
talenos, hidrocarburos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáti-
cos clorados, tales como clorobenzenos, cloroetilenos o cloruro de
10 metileno, hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano, parafinas
por ejemplo fracciones de petróleo, alcoholes tales como butanol o
glicol, así como sus éteres y ésteres, cetonas tales como acetona,
metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, solventes pola-
res fuertes tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como
15 agua, bajo agentes diluyentes o portadores gaseosos licuados, se en-
tienden aquellos líquidos que son gaseosos a temperatura normal y ba-
jo presión normal, por ejemplo gases propulsores de aerosol, tales
como hidrocarburos halogenados por ejemplo, freon, como portadores
sólidos entran en consideración minerales naturales molidos tales como
20 caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulguita, montmorillonita,
o tierra de diatomeas, y minerales sintéticos molidos, tales como ácido
silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos, como agentes
emulsionantes y/o espumantes entran en consideración: emulsionantes
no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres polioxi-etilénicos de ácidos
25 grasos, éteres polioxi-etilénicos de alcoholes grasos, por ejemplo éter

1' alquilarilpoliglicólico, alquilsulfonatos, alquilsulfatos y arilsulfonatos como agentes dispersantes por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

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

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

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

Las concentraciones de la sustancia activa en las preparaciones listas para aplicar, pueden variar dentro de límites 20 amplios. Por lo general, están entre 0,0001 y 10% preferiblemente entre 0,01 y 1%.

Las sustancias activas pueden ser aplicadas también con buen resultado en el procedimiento de volumen ultra-bajo donde es posible aplicar formulaciones de hasta un 95% o hasta de un 25 100%

1 los pulgones mientras que 0% significa que no fue matado ningún pulgón.

Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados constan en la siguiente tabla:
5

Tabla 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
(9)	0,1	100
	0,01	100
	0,001	75
(8)	0,1	100
	0,01	100
	0,001	99
(11)	0,1	100
	0,01	100
	0,001	60
(12)	0,1	100
	0,01	100
	0,001	70
(1)	0,1	100
	0,01	95
	0,001	60
(7)	0,1	100
	0,01	100
	0,001	80

Ejemplo B

Ensayo con Doralis (efecto sistemático)

Disolvente : 3 partes en peso de acetona

Emulsivo : 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico

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.

Con la preparación de substancia 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 substancia activa penetra en el suelo sin mojar las hojas de las plantas de judías (chauchas). La substancia activa es absorbida por las plantas desde el suelo y así llega a las hojas atacadas.

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 fué matada ninguna cochinilla.

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

Tabla 2

(Ensayo con Doralis / efecto sistemático)

Substancia activa	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 4 días
(A)	0,1	0
(C)	0,1	0
(9)	0,1	100
(8)	0,1	100
(11)	0,1	100
(10)	0,1	100
(12)	0,1	100
(3)	0,1	100
(14)	0,1	100
(15)	0,1	100
(1)	0,1	100

Ejemplo C

Ensayo con Tetranychus (resistente)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona;

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico

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.

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*).

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 fué matado ningún ácaro hilador.

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

Tabla 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
(9)	0,1	100
(8)	0,1	100
(11)	0,1	100
(10)	0,1	100
(2)	0,1	99
(3)	0,1	99
(14)	0,1	100
(13)	0,1	100

1

Ejemplo D

Ensayo con larvas parasitarias de moscas

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

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 sustancia 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 fueron matadas todas las larvas, y 0% que no fué matada ninguna larva.

15

Los resultados de los ensayos estan resumidos en la tabla 4.

20

25

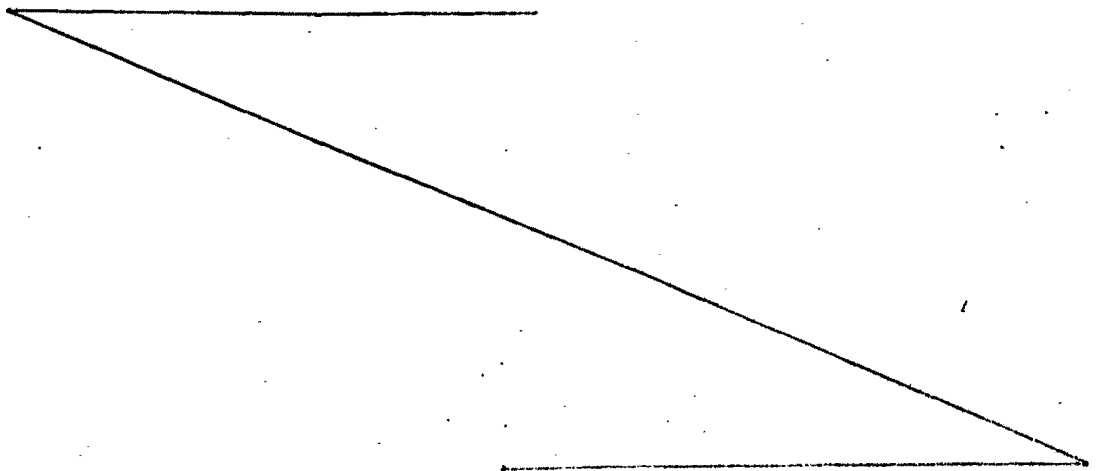


Tabla 4

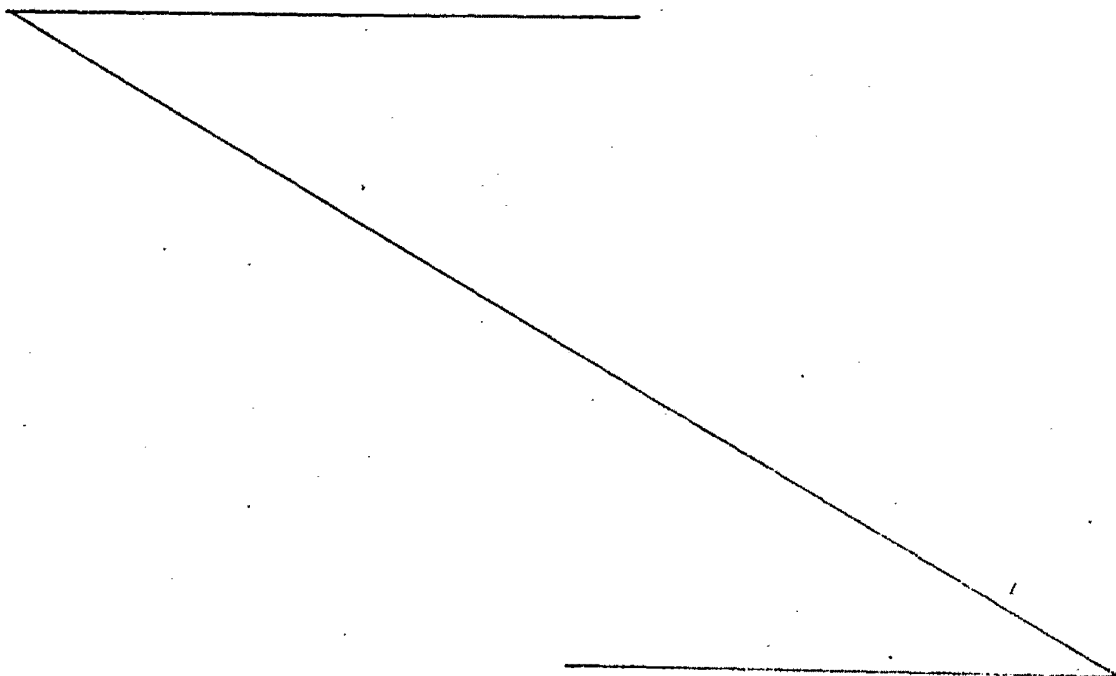
(Ensayo con larvas parasitarias de moscas)

Substancia activa	Concentración de la substancia activa en ppm	Grado de destrucción en % (Lucilia cuprina res.)
(8)	100 30 10 3 1	100 - 100 - >50
(9)	100 30 10 - -	100 100 100 - -
(10)	100 30 10 - -	100 - 100 - -
(11)	100 30 10 -	100 - >50 -
(13)	100 30 10 -	100 100 >50 -
(15)	100 30 10 -	100 - >50 -

Tabla 4

(Ensayo con larvas parasitarias de moscas)

Substancia activa	Concentración de la substancia activa en ppm.	Grado de destrucción en % (<i>Lucilia cuprina</i> res.)
(3)	100	100
	30	-
	10	>50
	-	-
(4)	100	100
	30	-
	10	100
	-	-
(1)	100	100
	30	-
	10	>50
	-	-



1

Ejemplo E

Ensayo de concentración límite.

Nematodo de ensayo : *Meloidogyne incognita*

Disolvente : 35 partes en peso de éter etileno-poliglicol-monometilico.

5 Emulsivo : 35 partes en peso de éter nonilfenol-poliglicólico.

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

10

Se mezcla la preparación de substancia activa intimamente con tierra fuertemente infestada con los nematodos de ensayo. En esto, la concentración de la substancia activa en la preparación es prácticamente sin importancia, decisiva es tan solo la cantidad de substancia activa por unidad de volumen de tierra, cuya cantidad de substancia activa se indica en ppm. Se introduce la tierra en macetas, se siembra lechuga y se mantienen las macetas a una temperatura de invernáculo de 27° C. Al cabo de 4 semanas, se examinan las raíces de las plantas de lechuga en cuanto al ataque de nematodos y se determina en % el grado de acción de la substancia activa. El grado de acción es de un 100%, si el ataque es evitado completamente; el mismo es de un 0%, si el ataque es exactamente igual a aquél en las plantas testigos cultivadas en tierra no tratada, pero igualmente infestada.

15

20

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

25

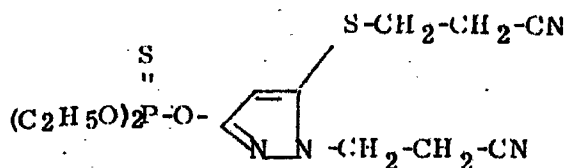
Tabla 5

Ensayo de concentración límite/nematodos
(*Meloidogyne incognita*)

Substancia activa	Grado de destrucción en % a una concentración de la substancia activa de 20 ppm.
(A)	0
(B)	0
(C)	0
(8)	100
(11)	100
(12)	100
(13)	100
(14)	100
(3)	100
(1)	100
(7)	100

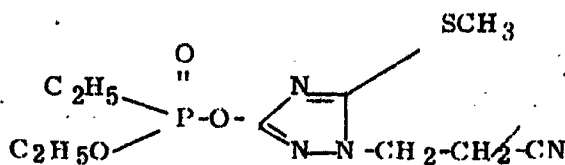
Ejemplos de Preparación:

Ejemplo 1:



A una mezcla de 22 g (0,1 mol) de 1-(2'-ciao-
noetil)-3-hidroxi-5-(2'-ciaoetilmercapto)-triazol (1, 2, 4) en 200 ml de
acetoniitrilo y de 15 g de carbonato de potasio, se agregan 19 g de cloru-
10 ro de diéster de ácido O,O-dietil-tionfosfórico y se agita la mezcla du-
rante 4 horas a 80° C. Entonces se vierte la mezcla de reacción en agua
se la agita con cloruro de metileno y despues del lavado y del secamiento,
de la fase orgánica, se elimina el disolvente por destilación en vacfo.
Después de la llamada destilación inicial del residuo, éste se solidifica
15 y se lo recristaliza en una mezcla de éster acético/ligroina. Se obtie-
nen 15 g (38% de la teoría) de éster de ácido O,O-dietil-O- [1-(2'-ciao-
noetil)-5-(2'-ciaoetilmercapto)-triazol (3) il]-tionfosfórico del P. f. =
73-76° C.

Ejemplo 2:



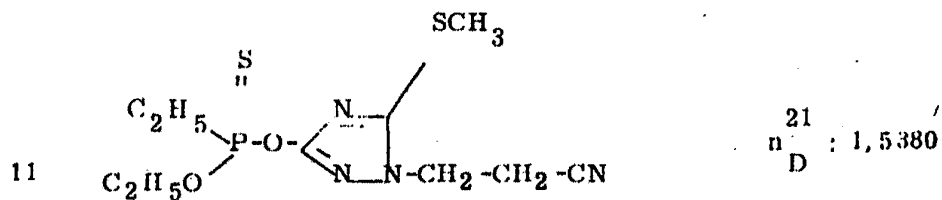
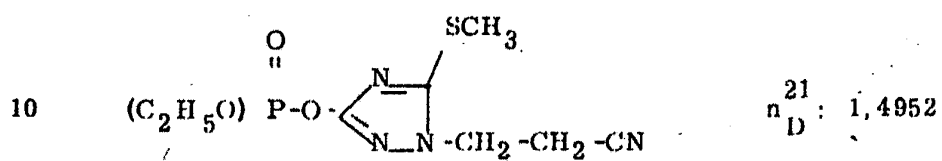
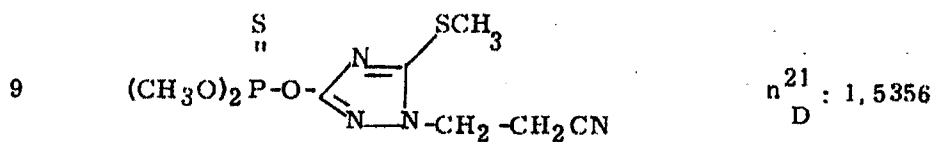
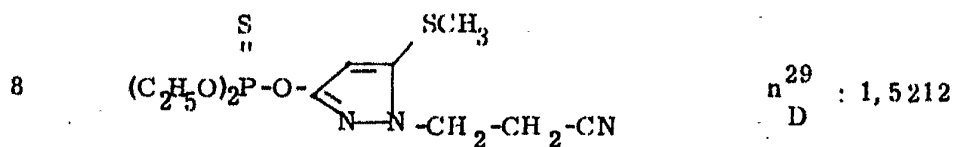
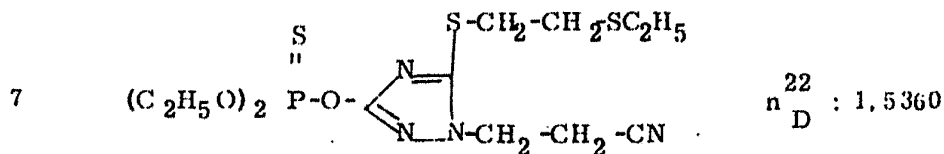
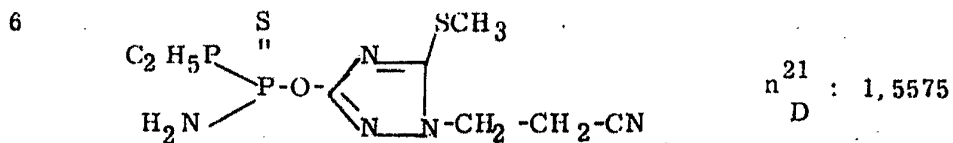
A una mezcla de 19 g (0,1 mol) de 1-(2'-ciao-
25 etil)-3-hidroxi-5-metilmercapto-triazol (1, 2, 4) en 200 ml de acetoni =

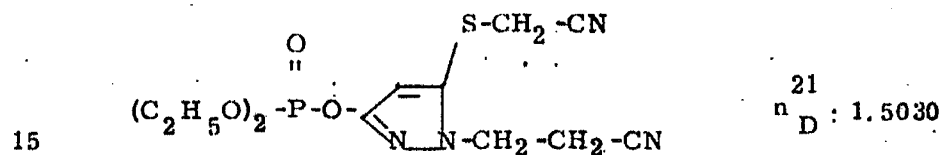
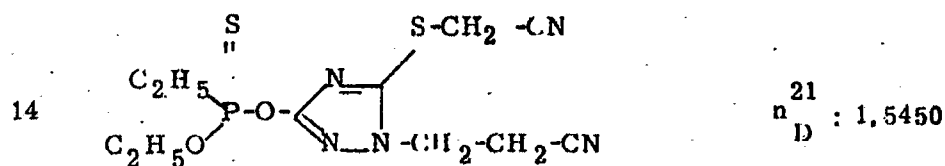
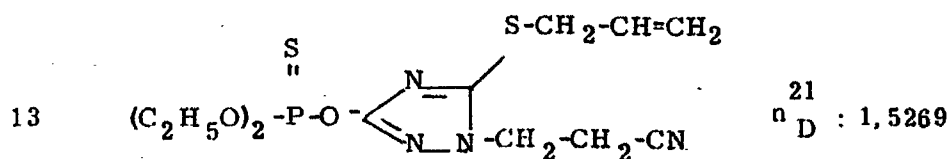
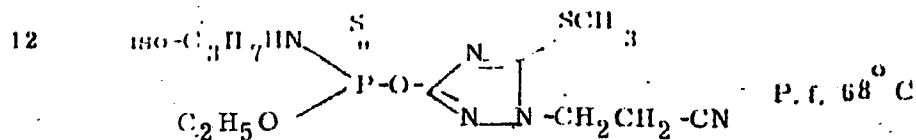
1 trilo y de 15 g de carbonato de potasio, se agregan 17 g de cloruro de éster de ácido O-etil-etanofosfónico y se la agita durante 4 horas a 40-45^oC. Por filtración a succión se separa el sólido salino, se elimina el disolvente por destilación en vacío y se somete el residuo a la llamada destilación inicial. Se obtienen 20 g (66% de la teoría) de éster de ácido O-etil-O-[1-(2'-cianoetil)-5-metilmercapto-triazol (3) il]-etanofosfónico del índice de refracción $n_D^{20} = 1,5080$.

Análogamente a uno de los Ejemplos 1 y 2

pueden prepararse los siguientes compuestos :

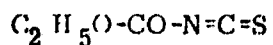
Ejemplo N ^o	Constitución	datos físicos (índice de refracción, punto de fusión)
3		$n_D^{21} : 1,5255$
15		$n_D^{21} : 1,5114$
20		$n_D^{20} : 1,5750$





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

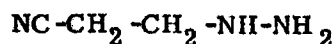
1)



A 200 g (2 moles) de sulfocianuro potásico en 800 ml. de acetona se agregan 218 g de éster etílico de ácido cloro - fórmico recién destilado a 60-70°C y se agita durante 2 horas. Subsiguientemente por filtración a succión se eliminan los sólidos precipi -

1 tados, entonces se evapora el disolvente y se destila el residuo a 55°C y 12 mm. Hg. Se obtienen 84 g (32% de la teoría) de aceite de mostaza de éster etílico de ácido carbónico.

2)

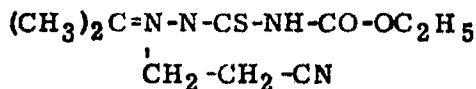


5

A 110 g (2 moles) de hidracina al 80% en 50 ml de agua se agregan a 0-5°C gota a gota 106 g de acrilonitrilo, se concentra por evaporación a una temperatura de baño de 35-40°C y se destila el residuo a 100°C/4 mm Hg. Se obtienen 134 g (79% de la teoría de 2-

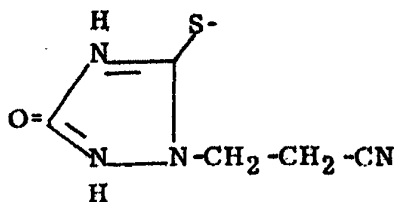
10

3)



En 300 ml de acetona se instilan 85 g del compuesto descrito bajo 2), recién destilado, y se mantiene la temperatura de reacción de la mezcla a 30-40°C y se agita todavía durante 2 horas. Subsiguientemente, a 30-35°C, se agregan 131 g del compuesto descrito bajo 1), se agita durante 2 horas, se concentra por evaporación y se recristaliza el residuo en una mezcla de éster acético/ligroina. Se obtienen 187 g (73% de la teoría) del compuesto deseado de P. f. = 80°C.

20 4)

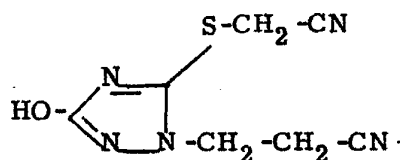


25

Se calienta una mezcla de 200 ml de agua, de 26 g

1 (1 mol) del producto descrito bajo 3) y de 10 ml de ácido clorhídrico a unos 65° C hasta que se presenta una solución clara; se enfría ésta, se recogen por succión los sólidos existentes y se recristalizan éstos en agua. Se obtienen 12 g (70% de la teoría) de 1-(2'-cianoetil)-3-oxo-5-tia-triazolidina (1, 2, 4) del P. f.=115-118° C (descomposición).

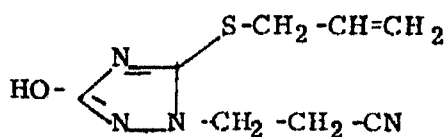
5) 5)



10 A una mezcla de 85 g (0, 5 moles) del producto descrito bajo 4), de 400 ml de metanol y de una solución 0, 5 molar de metilato de sodio, a 50-60° C, se agregan 38 g de cloroacetonitrilo y se agita esta mezcla a 50-60° C todavía durante 3 horas. Subsiguientemente se elimina el disolvente por evaporación, se frota el residuo con agua, se lo recoge por succión y se lo seca sobre arcilla. Se obtienen 63 g (60% de la teoría) de 1-2'-cianoetil)-3 hidroxil-5-cianometil-triazol (1, 2, 4) del P. f. = 180°-185° C.

En forma análoga pueden prepararse los siguientes compuestos, por reacción con

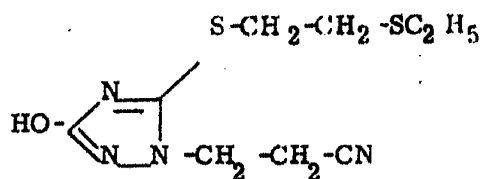
20 a) bromuro de alilo :



P. f. = 128-130° C
Rendimiento : 69%
de la teoría

b) tioéter 2-cloroetiletílico :

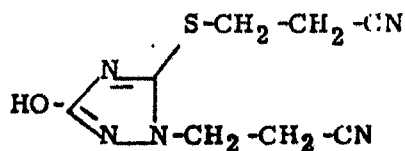
1



P. f. = 135° C
Rendimiento : 62%
de la teoría.

y, c) 2-bromo-propionitrilo :

5



P. f. = 158-160° C
Rendimiento: 38% de
la teoría

6)

10



A 50 ml de agua y 4 g de hidróxido de sodio se agregan 17 g (0,1 mol) del compuesto descrito bajo 4), y subsiguientemente 13 g de sulfato de dimetilo, manteniéndose la temperatura de reacción a 30-35° C. Después de agitarse durante 2 horas, el sólido precipitado es recogido por succión, secado y recristalizado en metanol. Se obtienen 12 g (65% de la teoría) de 1-(2'-cianoetil)-3-hidroxi-5-metiltio-triazol (1, 2, 4) del P. f. = 193° C.

N O T A

=====

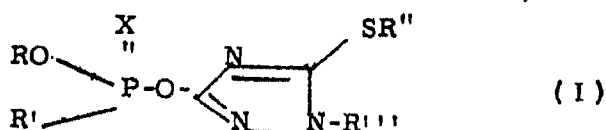
20

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Ale-

25

1 mania con el nº P 24 23 683.7 de 15 de mayo de 1.974; acogiéndose
me por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios In-
ternacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del
referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por
5 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES Y
AMIDAS DE ESTERES DE ACIDOS O-TRIAZOLIL(TIONO)-FOSFORICOS(FOSFO-
NICOS); caracterizándose por lo siguiente:

10 1.- Procedimiento para preparar ésteres y
amidas de ésteres de ácidos O-triazolil(tiono)-fosfóricos(fosfó-
nicos), de fórmula:



15 en la que R es alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, R' es alquilo,
alcoxi o alquilemino, cada uno con 1 a 6 átomos de carbono, amino
o fenilo, R'' es alquilo, cianoalquilo o alquiltioalquilo, cada
uno con 1 a 4 átomos de carbono o alqueno con 2 a 6 átomos de
20 carbono, mientras que R''' representa cianoalquilo con 1 a 4 áto-
mos de carbono y X es un átomo de oxígeno o de azufre; caracteri-
zado porque halogenuros de ésteres, respectivamente halogenuros
de amidas de ésteres, de ácidos (tiono)fosfóricos(fosfónicos),
de fórmula



