

42715



COMO DIVISIONAL DE LA SOLICITUD DE PATENTE
Nº 417017 de 17.7.73.

Int. Cl.: C07D//A01N

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: ELI LILLY AND COMPANY

RESIDENCIA: 307 East McCarty Street, INDIANAPOLIS,

Indiana ESTADOS UNIDOS.-

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION
DE UN COMPUESTO DE 3-FLUORALQUIL- Δ^2
-1,2,4-TRIAZOLIN4- O 1-IL-VINILFOSFATO1-
O 4-SUSTITUIDO.

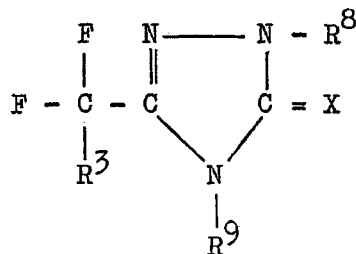
Prioridad: Patente estadounidense n.º 273.224 del 19.7.72 y
" " " 273.248 " 19.7.72



1

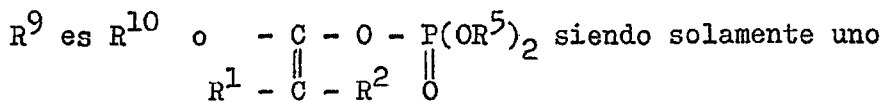
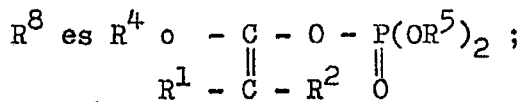
Esta invención se refiere a nuevos compuestos de 3-fluor-alkuil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-4 ó 1-il-vinilfosfato 1 ó 4-sustituídos de fórmula I:

5

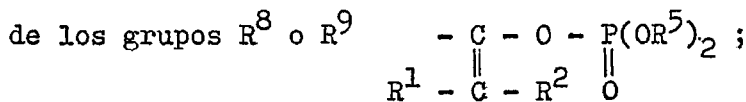


donde

10



15



X representa oxígeno o azufre;

R^1 y R^2 representan independientemente cloro, bromo, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$ o hidrógeno;

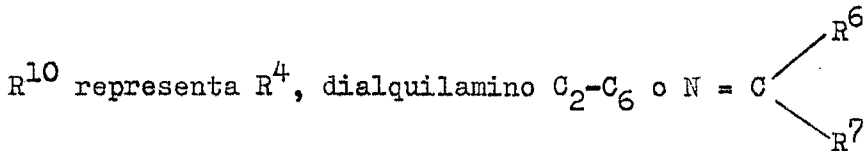
20

R^3 representa hidrógeno, flúor, cloro, trifluormetilo o difluormetilo;

R^4 representa alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_8$ o alqueno $\text{C}_3\text{-C}_4$;

R^5 representa alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$;

25

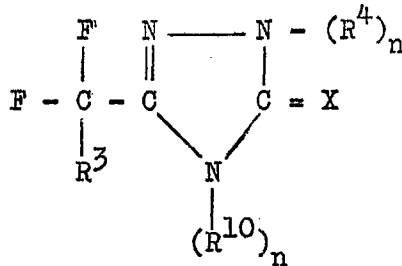


donde R^6 y R^7 representan independientemente hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ o fenilo, opcionalmente monosustituído con alquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_3$, halógeno o haloalquilo $\text{C}_1\text{-C}_3$.

30



1 Estos compuestos se obtienen por reacción de
una 3-fluoralquil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-ona o tiona 1- ó
4-sustituída de la siguiente Fórmula II:



10 donde R^3 , R^4 , R^{10} y X son los definidos anteriormente y n
es 0 ó 1, siendo 1 solamente uno de los símbolos n, con un
cloruro de acetilo apropiadamente sustituido en presencia
de una base y después haciendo reaccionar con un fosfito de
trialquilo.

15 Los compuestos son útiles como pesticidas, in
cluéndose en este término los significados de insecticidas,
acaricidas, fungicidas, herbicidas y controladores de los
agentes patógenos que afligen a los cultivos.

20 Los químicos orgánicos han estado trabajando
durante muchos años en la investigación dirigida a la sínte
sis y desarrollo de nuevos insecticidas y acaricidas. Duran
te muchos años se ha sabido que los insecticidas químicos
orgánicos son muy valiosos para el hombre. Los insecticidas
químicos orgánicos, que han sido sintetizados en los progra
mas de investigación de productos químicos, son útiles para
25 aumentar las cosechas de los cultivos, para aumentar los
rendimientos de los productos de la cría de animales y para
destruir los insectos y acáridos que son directamente perju
diciales al hombre.

30 A pesar del alto grado de perfección al que ha
llegado la técnica de los insecticidas químicos orgánicos,



1 quedan todavía muchos problemas por resolver por nuevos y
mejores insecticidas. Por ejemplo, después de haber utili-
zado un insecticida típico durante un cierto periodo de
tiempo, los insectos y acáridos que han sido expuestos al
5 mismo desarrollan resistencia. Es decir, los individuos que
han sido expuestos pero no han sido destruídos por el insecticida tienen tendencia a producir insectos jóvenes que tam-
poco son dañados por el insecticida. Durante un periodo de
muchas generaciones, el rasgo heredado de resistencia a ese
10 insecticida se vuelve muy intenso. Además, ningún insecticida es tan perfecto que no pueda ser sustituido beneficiosamente por nuevos insecticidas de mayor actividad, mayor selectividad o menor riesgo para el hombre, para las plantas cultivables y para los animales.

15 Por lo tanto, los individuos y organizaciones interesados en la investigación de insecticidas químicos orgánicos continúan buscando nuevos y mejores compuestos. Un campo especialmente productivo de la química en el que continúan encontrándose nuevos insecticidas es el campo de los
20 fosfatos orgánicos. Por ejemplo, los siguientes investigadores químicos realizaron interesantes contribuciones a la técnica de los insecticidas fosfatados.

25 En la patente belga 741.142 se describen derivados de fosfato donde el radical fosfato está unido a un anillo de pirazol o benzopirazol a través de un grupo vinilo o vinilo sustituido.

30 La patente holandesa 70/18.254 describe una clase de fosfatos donde el radical fosfato está unido a un anillo bencénico clorado a través de un grupo bromovinilo.

La patente holandesa 70/13.728 describe una



1 clase de derivados vinilfosfóricos de una serie de anillos heterocíclicos que contienen azufre, oxígeno o nitrógeno.

5 La patente japonesa 71/14.478 describe fosfatos, que según dicen poseen actividad insecticida y herbicida, donde el radical fosfato está unido a través de un grupo diclorovinilo a un anillo de diclorobenceno.

10 Cebalo, Auslegeschrift alemana 2.029.375 y Timmler, patente estadounidense 3.594.390, han descrito la utilidad insecticida y los métodos de preparación de derivados fosforados de 5-tioxo- Δ^2 -1,2,4-triazolina.

La patente inglesa 713.278 describe la actividad insecticida de derivados fosforados de una gama muy amplia de compuestos heterocíclicos que contienen grupos oxo o tioxo.

15 Nuestra invención, descrita en esta memoria y reivindicaciones, trata, como las referencias anteriores, de derivados fosforados de un compuesto heterocíclico. Sin embargo, resultará evidente para los expertos en química orgánica, y especialmente para los expertos en el campo de los fosfatos de la técnica insecticida con productos químicos orgánicos, que esta invención es distinta de todos los trabajos anteriores.

20 En la fórmula genérica anterior, los términos químicos generales tienen su significado habitual en química orgánica. Daremos algunos ejemplos de los grupos abarcados por los términos generales con objeto de estar seguros de que la fórmula es comprendida por los expertos en la técnica.

25 Los términos alquilo C_1-C_2 , alquilo C_1-C_3 , cicloalquilo C_3-C_8 , alquilo C_1-C_4 , alquenilo C_3-C_4 y alcoxi



1 C₁-C₃ se refieren a grupos químicos como metilo, etilo, iso-
propilo, butilo, sec-butilo, alilo, crotilo, etoxi, isopro-
poxi, ciclopentilo y ciclooctilo.

5 El término halógeno se refiere a flúor, cloro,
bromo y yodo.

El término haloalquilo C₁-C₃ se refiere a gru-
pos como diclorometilo, trifluormetilo, tetrafluoretilo, 2-
bromoetilo, y 2,2,diyodopropilo.

10 El término dialquilamino C₂-C₆ se refiere a
grupos como dietilamino, etilpropilamino y dipropilamino.

Los dos grupos identificados como R⁵ son idéñ-
ticos en cada caso.

15 Los siguientes compuestos, que son ilustrati-
vos pero no exhaustivos de nuestros nuevos fosfatos de tria-
zolina, se citan para hacer más comprensible el alcance de
nuestra invención.

2-bromo-2-cloro-1-(3-difluormetil-4-metil-5-
oxo-Δ²-1,2,4-triazolin-1-il)vinilfosfato de dipropilo

20 2-bromo-1-(4-isopropil-5-tioxo-3-trifluorme-
til-Δ²-1,2,4-triazolin-1-il)vinilfosfato de di-isopropilo

1-(4-s-butil-3-difluormetil-5-oxo-Δ²-1,2,4-
triazolin-1-il)-2-clorofenilfosfato de dibutilo

1-(4-propil-5-tioxo-3-trifluormetil-Δ²-1,2,
4-triazolin-1-il)-1-butenilfosfato de dimetilo

25 1-(3-difluormetil-5-oxo-4-metil-Δ²-1,2,4-
triazolin-1-il)-2-metil-1-butenilfosfato de di-s-butilo

2,2-dibromo-1-(4-(2-metil)-5-tioxo-3-tri-
fluormetil-Δ²-1,2,4-triazolin-1-il)vinilfosfato de dimeti-
lo

30 1-(4-(2-butenil)-3-difluormetil-5-oxo-Δ²-1,



1 2,4-triazolin-1-il/2-metilpropenil/fosfato de di-terc-butilo

1-(4-dipropilamino-5-tioxo-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-1-il)vinil/fosfato de dietilo

5 2-cloro-1-(3-difluormetil-4-dimetilamino-5-oxo- Δ^2 -1,2,4-triazolin-1-il)-1-butenil/fosfato de dibutilo

2-bromo-1-(4-di-isopropilamino-5-tioxo-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-1-il)propenil/fosfato de dimetilo

10 2-bromo-1-(3-difluormetil-4-dietilamino-5-oxo- Δ^2 -1,2,4-triazolin-1-il)propenil/fosfato de di-s-butilo

1-(4-butilidenamino-5-tioxo-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-1-il)-2-clorovinil/fosfato de dipropilo

15 2-etil-1-(3-difluormetil-4-metilenamino-5-oxo- Δ^2 -1,2,4-triazolin-1-il)-1-butenil/fosfato de di-terc-butilo

2-cloro-1-4-((1-etilpropiliden)amino)-5-tioxo-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-1-il/propenil/fosfato de di-isopropilo

20 1-5-oxo-3-(1,1,2,2-tetrafluoretil)-4-(3-trifluormetilbencilidenamino)- Δ^2 -1,2,4-triazolin-1-il/vinil/fosfato de dibutilo

25 1-3-clorodifluormetil-4-(4-metilbencilidenamino)-5-tioxo- Δ^2 -1,2,4-triazolin-1-il/butenil/fosfato de dietilo

1-3-difluormetil-5-oxo-4-(2-propilbencilidenamino)- Δ^2 -1,2,4-triazolin-1-il/vinil/fosfato de dipropilo

30 1-4-(4-bromobencilidenamino)-5-tioxo-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-1-il/vinil/fosfato de dimetilo



1 Δ^1 - Δ^4 -(4-etoxibencilidenamino)-5-oxo-3-(1,1,2,2-tetrafluoretil)- Δ^2 -1,2,4-triazolin-1-il/propenil/fosfato de dibutilo

5 Δ^1 - Δ^3 -clorodifluormetil-4-(2-yodobencilidenamino)-5-tioxo- Δ^2 -1,2,4-triazolin-1-il/vinil/fosfato de dietilo

Δ^1 - Δ^3 -difluormetil-4-(3-metoxibencilidenamino)-5-oxo- Δ^2 -1,2,4-triazolin-1-il/vinil/fosfato de dipropilo

10 Δ^1 - Δ^4 -(4-clorobencilidenamino)-5-tioxo-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-1-il/propenil/fosfato de dimetilo

Δ^1 - Δ^3 -clorodifluormetil-4-(3-diclorometilbencilidenamino)-5-oxo- Δ^2 -1,2,4-triazolin-1-il/propenil/fosfato de dibutilo

15 Δ^1 -(4-metil-3-pentafluoretil-5-tioxo- Δ^2 -1,2,4-triazolin-1-il)vinil/fosfato de dimetilo

Δ^1 -(4-ciclopropil-5-oxo-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-1-il)vinil/fosfato de dietilo

20 Δ^2 -cloro-(4-ciclopentil-3-difluormetil-5-tioxo- Δ^2 -1,2,4-triazolin-1-il)propenil/fosfato de dimetilo

Δ^1 - Δ^3 -clorodifluormetil-4-cicloheptil-5-oxo- Δ^2 -1,2,4-triazolin-1-il/1-butenil/fosfato de dipropilo

Δ^2 -bromo-1-(3-difluormetil-5-oxo-4-pentilidenamino)- Δ^2 -1,2,4-triazolin-1-il)propenil/fosfato de dimetilo

25 Δ^1 -(4-etilidenamino-5-tioxo-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-1-il)propenil/fosfato de dimetilo

Δ^2 -bromo-1- Δ^4 -(1-s-butyl-2-metilbutiliden)amino/3-difluormetil-5-oxo- Δ^2 -1,2,4-triazolin-1-il/1-butenil/fosfato de dietilo

30 Δ^2 -bromo-2-cloro-1-(3-difluormetil-1-metil-5-



- 1 oxo- Δ^2 -1,2,4-triazolin-4-il)vinil]fosfato de dipropilo
[2-bromo-1-(1-isopropil-5-tioxo-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-4-il)vinil]fosfato de di-isopropilo
[1-(1-s-butil-3-difluormetil-5-oxo- Δ^2 -1,2,4-
5 triazolin-4-il)-2-cloropropenil]fosfato de dibutilo
[1-(1-propil-5-tioxo-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,
4-triazolin-4-il)-1-butenil]fosfato de dimetilo
[1-[1-alil-3-(1,1,2,2-tetrafluoretil)-5-tioxo-
 Δ^2 -1,2,4-triazolin-4-il]vinil]fosfato de dietilo
10 [1-(1-crotil-3-pentafluoretil-5-tioxo- Δ^2 -1,2,
4-triazolin-4-il)vinil]fosfato de dimetilo
[1-(1-etil-3-clorodifluormetil-5-oxo- Δ^2 -1,2,
4-triazolin-4-il)vinil]fosfato de dipropilo
[1-(1-ciclopropil-5-oxo-3-trifluormetil- Δ^2 -1,
15 2,4-triazolin-4-il)vinil]fosfato de dietilo
[2-cloro-1-(1-ciclopentil-3-difluormetil-5-tioxo-
 Δ^2 -1,2,4-triazolin-4-il)propenil]fosfato de dimetilo
[1-(3-clorodifluormetil-1-cicloheptil-5-oxo-
 Δ^2 -1,2,4-triazolin-4-il)-1-butenil]fosfato de dipropilo
20 [1-(3-difluormetil-5-oxo-1-alil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-4-il)-2-metil-1-butenil]fosfato de di-s-butilo
[2,2-dibromo-1-[1-(2-metil-1)-5-tioxo-3-trifluor
metil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-4-il]vinil]fosfato de dimetilo
[1-[1-(2-butenil)-3-difluormetil-5-oxo- Δ^2 -1,
25 2,4-triazolin-4-il]-2-metilpropenil]fosfato de di-terc-butilo
lo

Los siguientes compuestos específicos son las especies preferidas de nuestra invención

- 30 [2-cloro-1-(1-metil-5-tioxo-3-trifluormetil-
 Δ^2 -1,2,4-triazolin-4-il)vinil]fosfato de dietilo



1

Δ^2 -1,2,4-triazolin-4-il)vinilfosfato de dietilo

Δ^2 -1,2,4-triazolin-4-il)propenilfosfato de dietilo

5

Δ^2 -1,2,4-triazolin-4-il)vinilfosfato de dimetilo

Δ^2 -1,2,4-triazolin-4-il)vinilfosfato de dietilo

10

Δ^2 -1,2,4-triazolin-1-il)vinilfosfato de dietilo

Δ^2 -1,2,4-triazolin-1-il)vinilfosfato de dietilo

Δ^2 -1,2,4-triazolin-1-il)propenilfosfato de dietilo

15

Δ^2 -1,2,4-triazolin-1-il)vinilfosfato de dimetilo

Δ^2 -1,2,4-triazolin-1-il)vinilfosfato de dietilo

20

Nuestros nuevos fosfatos de triazolina se preparan por los siguientes métodos generales de síntesis. El procedimiento consiste en formar el anillo de triazolina y después adicionar al anillo el radical vinilfosfato apropiado.

25

Todos los compuestos que son materiales de partida para nuestros fosfatos de triazolina son fácilmente asequibles o pueden ser preparados por métodos muy conocidos en química orgánica.

30

Los anillos de triazolin-5-ona se preparan muy cómodamente por el procedimiento de Cebalo, patente estadounidense 3.625.951, que consiste en cerrar el anillo de



1 una tiosemicarbazida 1,4 ó 1,2-disustituída apropiadamente,
en solución acuosa básica.

5 Los anillos de triazolin-5-ona se preparan por
metilación de una triazolin-5-tiona seguido de oxidación
con peróxido de hidrógeno o por cierre del anillo de una se
micarbazida apropiadamente sustituida por fusión.

10 El grupo vinilfosfato se adiciona a la posición
1 ó 4 del anillo de triazolina en dos etapas, sin aislamien
to intermedio. Se forma un producto intermedio por reacción
del compuesto cíclico con un cloruro de acetilo apropiada-
mente sustituido, en presencia de una base como una amina
terciaria. Después se adiciona el radical dialquilfosfato
al compuesto intermedio por reacción con un fosfito de tria
15 quilo a una temperatura comprendida entre la ambiente y
100°C.

Los siguientes ejemplos ilustran la preparación
de algunos de los compuestos de esta invención.

20 La primera etapa en la síntesis de nuestros
compuestos es la formación del anillo de triazolina. Los si
guientes métodos sencillos son eficaces para la síntesis de
los anillos de triazolin-5-tiona. Pueden utilizarse otros
métodos para preparar estos compuestos de partida, si se de
sea.

4-Metil-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-tiona

25 Se añaden lentamente 12 g de fluoruro de tri-
fluoracetilo a una mezcla bien agitada de 10,9 g de 4-metil
tiosemicarbazida y 8,2 g de piridina en 100 ml de cloruro
de metileno a -60°C. Se utiliza un condensador de hielo se-
co para evitar el escape del fluoruro de acilo. Después de
30 la adición, la mezcla de reacción se deja calentar a la tem



1 peratura ambiente y después se refluje durante 2 horas. A
continuación se evaporan los volátiles a vacío y se encuen-
tra que el residuo es 4-metil-1-trifluoracetil-tiosemicar-
bazida por análisis RMN.

5 Se calientan a reflujo durante 2 horas 4 g del
producto intermedio anterior con 30 ml de solución acuosa
de Na_2CO_3 al 10 %. Después la mezola se enfría a unos 10°C
y se acidula con HCl para dar un producto sólido crudo. El
10 producto crudo se recristaliza de cloruro de metileno/éter
de petróleo para dar el producto purificado, 4-metil-3-tri-
fluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-tiona, p-f- 119-120°C.

15 El método anterior, con ligeras alteraciones
que pueden ser introducidas fácilmente por el experto en
química orgánica, se utiliza para preparar otros compuestos
de triazolin-5-tiona. Por ejemplo, los siguientes compues-
tos se preparan de la misma forma.

4-alil-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-tiona

4-dimetilamino-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-
tiona

20 4-bencilidenamino-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-
5-tiona

X 3-difluormetil-4-metil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-⁵tiona

4-dietilamino-3-(1,1,2,2-tetrafluoretil)- Δ^2 -1,2,4-tria-
zolin-5-tiona

25 4-ciclohexil-3-pentafluoretil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-tio-
na.

1-Metil-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-tiona

30 Se añaden 6 g de 2-metil-1-trifluoracetiltiose-
micarbazida a 100 ml de una solución acuosa al 2 % de KOH.
La mezcla se calienta a reflujo durante la noche. Después se



1 enfriía la mezcla, se acidula a pH 2 y se concentra a vacío
para separar el agua. Después de evaporar, el residuo se di
suelve en etanol y se filtra. El filtrado se concentra a va
cío hasta dar un sólido y el producto se recristaliza de he
5 xano. El producto se identifica como 2,4 g de 1-metil-3-tri
fluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-tiona, p-f. 118-120°C, por
análisis RMN.

10 El método anterior, con pequeñas alteraciones
que pueden ser fácilmente introducidas por el experto en
química orgánica, se utiliza para preparar otras triazolin-
5-tionas. Por ejemplo, los siguientes compuestos se prepa
ran de la misma forma:

15 1-alil-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-tiona
1-ciclobutil-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-tiona
3-difluormetil-1-crotil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-tiona
1-butil-3-difluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-tiona
1-ciclohexil-3-pentafluoretil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-tio
na.

20 La síntesis anterior no es eficaz para preparar
los compuestos cíclicos de triazolin-5-ona. Estos anillos se
preparan por los dos procedimientos siguientes.

4-Metil-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-ona

25 Se prepara una solución de 2 g de 4-metil-3-tri
fluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-tiona y 75 ml de metanol. A
la solución se añaden 500 mg de NaOCH_3 y la mezcla se agita
durante 1 hora. Después se añaden 2,3 g de yoduro de metilo
y la mezcla de reacción se agita durante la noche a 50-60°C.
El metanol se evapora a vacío y el residuo se recristaliza
de benceno-hexano. Por RMN se encuentra que el producto es
30 4-metil-3-trifluormetil-5-metiltio-1H-1,2,4-triazol.



1 Se calientan 2 g del producto intermedio anterior en un baño de vapor, durante la noche, con 25 ml de ácido acético y 6 ml de H₂O₂. A la mañana siguiente, la mezcla de reacción se neutraliza a pH 7, se enfría y se extrae con acetato de etilo. El acetato de etilo se evapora a vacío y el residuo se recrystaliza de hexano normal. El producto recrystalizado es 430 mg de 4-metil-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-ona, p.f. 79-82°C.

5 El microanálisis teórico da: C, 28,75 %; H, 2,41; y N, 25,15 %. El análisis real es: C, 28,91; H, 2,45% y N, 25,13 %.

10 Los métodos anteriores, solamente con pequeñas alteraciones, se utilizan para preparar otros compuestos de triazolin-5-ona, como los siguientes:

- 15
- 4-etil-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-ona
 - 3-difluormetil-4-metil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-ona
 - 4-ciclohexil-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-ona

20 El siguiente método constituye una efectiva síntesis de una sola etapa de 3-fluoralquil-triazolin-5-onas.
4-Metil-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-ona

25 En un baño de aceite a 160-180°C se funden, durante unas 2 horas, 2 g de 1-trifluoracetil-4-metilsemicarbazida. Cuando la mezcla gomosa se ha enfriado, se tritura con acetato de etilo disolviendo el producto.

30 La solución en acetato de etilo se concentra a vacío y el residuo sólido se tritura en benceno. Después la solución bencénica se cromatografía sobre 150 ml de gel de sílice empleando mezclas de benceno y acetato de etilo. Las fracciones que se eluyen con 10 % de acetato de etilo/90 % de benceno y 20 % de acetato de etilo/80 % de benceno se com



1 binan y recuperan por evaporación de los disolventes. Por
recristalización del producto de benceno-hexano se obtienen
300 mg de 4-metil-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-ona
cristalina.

5 1-Metil-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-ona

Se prepara una solución de 2 g de 1-metil-3-tri-
fluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-ona y 75 ml de metanol.
A la solución se añaden 500 mg de NaOCH_3 y la mezcla se agi-
ta durante 1 hora. Después se añaden 2,3 g de yoduro de me-
10 tilo y la mezcla de reacción se agita durante la noche a
50-60°C. El metanol se evapora a vacío y el residuo se re-
cristaliza de benceno-hexano. Por RMN se encuentra que el
producto es 1-metil-3-trifluormetil-5-metiltio-1H-1,2,4-tria-
zol.

15 En un baño de vapor se calientan durante la no-
che 2 g del producto intermedio anterior con 25 ml de ácido
acético y 6 ml de H_2O_2 al 30 %. A la mañana siguiente, la
mezcla de reacción se neutraliza a pH 7, se enfría y se ex-
trae con acetato de etilo. El acetato de etilo se evapora a
20 vacío y el residuo se recristaliza de hexano normal. El pro-
ducto recristalizado se identifica por análisis RMN como 430
mg de 1-metil-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-ona.

El método anterior, solamente con pequeñas alte-
raciones, se utiliza para preparar otros compuestos de tria-
25 zolin-5-ona como los siguientes:

- 1-etil-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-ona
- 3-difluormetil-1-metil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-ona
- 3-difluormetil-1-isopropil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-ona
- 1-metil-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-ona
- 30 1-ciclooctil-3-(1,1,2,2-tetrafluoretil)- Δ^2 -1,2,4-triazo-
lin-5-ona.



1 El método dado a continuación constituye una eficaz síntesis en una sola etapa de 3-fluoralquil-triazolin-5-onas.

1-Metil-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-ona

5 En un baño de aceite a 160-180°C se funden durante unas 2 horas 2 g de 1-trifluoracetil-2-metilsemicarbazida. Cuando la mezcla gomosa se ha enfriado, se tritura con acetato de etilo disolviendo el producto.

10 La solución en acetato de etilo se concentra a vacío y el residuo sólido se tritura con benceno. La solución bencénica se cromatografía después sobre 150 ml de gel de sílice empleando mezclas de benceno y acetato de etilo. Se combinan las fracciones que se eluyen con 10 % de acetato de etilo/90 % de benceno y 20 % de acetato de etilo/80 %
15 de benceno y se recuperan por evaporación de los disolventes. Por recristalización del producto de benceno-hexano se obtienen 300 mg de 1-metil-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-ona.

20 El radical vinilfosfato de nuestros compuestos se adiciona al anillo de triazolina por etapas. Los Ejemplos 1 a 3 ilustran los métodos eficaces para la síntesis de todos los compuestos de esta invención.

EJEMPLO 1

25 2,2-Dicloro-1-(4-metil-5-oxo-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-1-il)vinilfosfato de dimetilo

A una mezcla de 5,0 g de 4-metil-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-ona, 3 g de trietilamina y 200 ml de éter etílico se añaden 5,5 g de cloruro de tricloroaceti
30 lo en 50 ml de éter etílico. La mezcla se calienta a reflujo durante 2 horas y después se agita a la temperatura am-



1 biente durante la noche. Se filtra la mezcla y el filtrado
se vierte inmediatamente en un nuevo matraz. A esta solu-
ción se añaden 3,7 g de fosfito de trietilo en éter etílico
y la mezcla se agita a la temperatura ambiente durante el
5 fin de semana.

La solución se lava dos veces con solución de
 Na_2CO_3 al 2 % y después la capa orgánica se seca sobre sul-
fato magnésico anhidro. La solución orgánica seca se evapo-
ra después a vacío para separar los disolventes y el produc-
to se cromatografía sobre 250 ml de gel de sílice empleando
10 mezclas de benceno/acetato de etilo. Las fracciones en las
que por cromatografía en capa fina se encuentra producto se
combinan y evaporan para producir 4,8 g de un líquido amari-
llo pálido que se identifica como $\sqrt{2}$,2-dicloro-1-(4-metil-
15 5-oxo-3-trifluorometil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-1-il)vinil7fosfa-
to de dimetilo por RMN.

EJEMPLO 2

1-(1-Metil-5-tioxo-3-trifluorometil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-4-
20 il)vinil7fosfato de dimetilo

Se enfría a 0°C una mezcla de 940 mg de 1-metil-
3-trifluorometil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-tiona, 1,0 g de ácido
cloroacético y 75 ml de cloruro de metileno. A esta mezcla
se añaden gota a gota 1,2 g de dicitclohexilcarbo-di-imida
en 25 ml de cloruro de metileno. La mezcla se deja calentar
25 a la temperatura ambiente y se agita durante la noche. Des-
pués la mezcla se enfría en hielo y se filtra para separar
1,3 g de dicitclohexilurea.

Al filtrado se añaden gota a gota 800 mg de fos-
fito de trimetilo en 25 ml de cloruro de metileno. Esta mez-
30 cla se agita durante la noche. Después la mezcla de reacción



1 se calienta a reflujo durante un corto tiempo, se enfría y
se extrae con una solución de carbonato sódico al 2 %. La
capa orgánica se seca sobre sulfato magnésico anhidro y se
5 evapora a vacío para aislar el producto oleoso crudo. Este
producto se cromatografía sobre 250 ml de gel de sílice em-
pleando benceno/acetato de etilo como eluyente. Las fraccio-
nes que contienen el producto se combinan y evaporan a vacío
para producir 550 mg del producto, que se identifica por
RMN como Δ^2 -1,2,4-triazolin-4-il)-vinilfosfato de dimetilo.

EJEMPLO 3

Δ^2 ,2-Dicloro-1-(1-metil-5-oxo-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-4-il)vinilfosfato de dietilo

15 A una mezcla de 1,6 g de 1-metil-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-ona, 1,0 g de trietilamina y 200 ml de éter etílico se añaden 1,7 g de cloruro de tricloroacetilo en 50 ml de éter etílico. La mezcla se calienta a reflujo durante 2 horas y después se agita a la temperatura ambiente durante la noche. Se filtra la mezcla y el filtra-
20 do se vierte inmediatamente en un nuevo matraz. A esta solución se añaden 1,3 g de fosfito de trietilo en éter etílico y la mezcla se agita a la temperatura ambiente durante 2 días.

25 La solución se lava dos veces con solución de Na_2CO_3 al 2 % y después la capa orgánica se seca sobre sulfato magnésico anhidro. La solución orgánica seca se evapora después a vacío para separar los disolventes y el producto se cromatografía sobre 250 ml de gel de sílice utilizando una mezcla de benceno/acetato de etilo. Las fracciones
30 en las que se encuentra por cromatografía en capa fina el



1 producto se combinan y evaporan para dar 1,7 g del producto que se identifica como Δ^2 -2,2-dicloro-1-(1-metil-5-oxo-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-4-il)vinilfosfato de dietilo por análisis RMN.

5 Los siguientes compuestos, ilustrativos de nuestros nuevos fosfatos, son sintetizados convenientemente por métodos análogos a los descritos en los Ejemplos 1 a 3.

Δ^2 -1-(1-alil-5-tioxo-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-4-il)vinilfosfato de dimetilo

10 Δ^2 -1-(1-metil-5-tioxo-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-4-il)propenilfosfato de dietilo

Δ^2 -1-(1-metil-5-tioxo-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-4-il)vinilfosfato de dietilo

15 Δ^2 -1-(1-metil-5-oxo-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-4-il)vinilfosfato de dietilo

Δ^2 -2-cloro-1-(1-metil-5-oxo-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-4-il)vinilfosfato de dietilo

Δ^2 -1-(1-ciclobutil-5-oxo-3-pentafluoretil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-4-il)propenilfosfato de dipropilo

20 Δ^2 -1-(3-clorodifluormetil-1-ciclohexil-5-tioxo- Δ^2 -1,2,4-triazolin-4-il)-1-butenilfosfato de dimetilo

Δ^2 -1-(4-dimetilamino-5-tioxo-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-1-il)vinilfosfato de dimetilo, aceite

25 Δ^2 -1-(4-alil-5-tioxo-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-1-il)vinilfosfato de dimetilo, aceite

Δ^2 -1-(4-metil-5-tioxo-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-1-il)vinilfosfato de dietilo, aceite

Δ^2 -2,2-dicloro-1-(4-metil-5-oxo-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-1-il)vinilfosfato de dietilo, aceite

30 Δ^2 -1-(4-metil-5-oxo-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-



1 triazolin-1-il)vinil]fosfato de dietilo, aceite
[1-(4-metil-5-tioxo-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-

triazolin-1-il)vinil]fosfato de dimetilo, aceite
[2-cloro-1-(4-metil-5-oxo-3-trifluormetil- Δ^2 -
5 1,2,4-triazolin-1-il)vinil]fosfato de dietilo, aceite

[1-(4-bencilidenamino-5-tioxo-3-trifluormetil-
 Δ^2 -1,2,4-triazolin-1-il)vinil]fosfato de dimetilo, aceite.

Nuestros nuevos fosfatos de triazolina son úti-
les para destruir los insectos y acáridos. Los valores in-
secticidas y acaricidas dados a continuación indican que
10 nuestros compuestos son eficaces para destruir una amplia
variedad de especies de insectos y acáridos dañinos. La frac-
ción que será destruída de las plagas que han entrado en
contacto con los compuestos depende de la resistencia de la
15 especie de insecto y de la cantidad de compuesto que entra
en contacto con el mismo.

Es necesario que la plaga que ha de ser destruí-
da entre en contacto por lo menos con una cantidad efectiva
del compuesto pesticida. Las cantidades efectivas de pesti-
cidas son medidas habitualmente por la concentración del
20 compuesto activo en la composición insecticida o acaricida.
Por ejemplo, para una plaga dada a controlar, la cantidad
efectiva puede ser del 5 % del compuesto activo en una com-
posición en polvo fino o 100 ppm de compuesto activo en una
25 composición dispersada en agua. La determinación de la can-
tidad efectiva para cada plaga se realiza simplemente apli-
cando diferentes composiciones a la plaga o a su hábitat y
observando el resultado. La cantidad efectiva del compuesto
insecticida o acaricida está comprendida aproximadamente en-
30 tre 1 y 1000 ppm de compuesto activo en una composición dis-



1 persada en agua o entre 0,5 y 10 % de compuesto activo en una composición en polvo fino.

5 Estos compuestos son activos, por ejemplo, contra acáridos tales como la arañuela roja, el ácaro de los cítricos, la arañuela bima-
culada, ácaro del Pacífico, ácaro del trébol, piojuelo de las gallinas, diversas especies de garrapatas y diversas especies de arañas. Los compuestos también son activos contra insectos de diversos órdenes entre los que se encuentran el escarabajo mejicano de la judía, el gorgojo del algodón, el gusano de la raíz del maíz, el escarabajo de las hojas de los cereales, el escarabajo pulga, los taladros, el escarabajo de la patata del Colorado, escarabajos de los cereales, gorgojo de la alfalfa, escarabajo de las alfombras, escarabajo confuso de la harina, post-
15 escarabajo del polvo, larvas de escarabajos, gorgojo del arroz, escarabajo del rosal, curculio de la ciruela, escarabajo japonés, larvas blancas, áfido del melón, áfido del rosal, mosca blanca, áfido de los cereales, áfido de la hoja de maíz, áfido del guisante, chinche harinosa, pulgones, sal-
20 tadores de hojas, trips, áfido de los cítricos, áfido manchado de la alfalfa, áfido verde del melocotón, áfido de la judía, chinche del vencentósigo, chinche dorado de las plantas, chinche del saúco, chinche de las camas, chinche de la calabaza, chinche de los cereales, hormigas, mosca doméstica, mosquito de la fiebre amarilla, mosca de los establos, mosca cornuda, pulgas, piojos, larvas del ganado vacuno, cresa de la col, mosca dorada de la zanahoria, cresa de la si-
25 miente de maíz, gusano soldado del sur, eucósmido, agrotis, polilla de la ropa, polilla india de la harina, rizos de las
30 hojas, lombriz del maíz, taladro europeo del maíz, gusano de



1 la col importado, saltador de la col, gusano de la cápsula
del algodón, gusano del saco, oruga telaria, oruga de tien-
da, gusano soldado de otoño, cucaracha alemana y cucaracha
americana.

5 Hemos demostrado la eficacia insecticida y aca-
ricida de estos compuestos mediante ensayos científicos. Los
ensayos indicados aquí se realizaron disolviendo el compues-
to de fosfato activo en un disolvente miscible con agua,
añadiendo emulgentes y dispersando la solución en agua en
10 la cantidad adecuada para dar la concentración indicada más
adelante en cada ensayo. Esta composición insecticida o aca-
ricida se aplica después a la peste contra la que se va a
probar el compuesto o a su hábitat.

15 Por ejemplo, cuando se aplica a las plantas una
composición que contiene 100 ppm de Δ^1 -(1-metil-5-tioxo-3-
trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-4-il)vinil/ fosfato de di-
metilo y las plantas se infestan después con escarabajo me-
jicano de la judía, muere el 90 % de los escarabajos. Este
mismo compuesto mata al 90 % de los áfidos del melón que se
20 dejan alimentar sobre una planta que ha sido pulverizada
con 25 ppm del compuesto. Cuando las arañuelas bimaculadas
se dejan alimentarse en una planta que ha sido pulverizada
con una composición que contiene 10 ppm del compuesto ante-
rior, el 90 % de los ácaros son matados.

25 Este mismo compuesto mata por lo menos al 90 %
de los insectos y acáridos individuales expuestos cuando
los gusanos soldados del sur se ponen en contacto con una
composición que contiene 250 ppm, cuando el chinche del ven-
cetósigo se pone en contacto con una composición que contie-
30 ne 500 ppm cuando las moscas domésticas se ponen en contac-



1 to con una composición que contiene 100 ppm y cuando los
 gorgojos de la cápsula del algodón se ponen en contacto con
 una composición que contiene 1000 ppm.

5 En las tablas dadas a continuación, se indica
 en forma de clasificación el porcentaje de los insectos o
 acáridos que son matados cuando entran en contacto con el
 compuesto a la concentración citada. Una clasificación de 1,
 por ejemplo, significa que del 11 al 20 % de la peste pues-
 ta en contacto es destruída; una clasificación de 2 indica
 10 que del 21 al 30 % de la peste puesta en contacto es des-
 truída y así sucesivamente hasta una clasificación de 9 que
 indica que del 91 al 100 % de la peste puesta en contacto
 es destruída.

15 2-Cloro-1-(4-metil-5-tioxo-3-trifluormetil- Δ^2 -1,2,4-tria-
 zolin-1-il)vinil fosfato de dietilo

Escarabajo mejicano de
 la judía

500 ppm	250 ppm	50 ppm
9	9	9

20 gusano soldado del sur

500 ppm	100 ppm	25 ppm
9	9	7

áfido del melón

25

500 ppm	100 ppm	5 ppm
9	9	6

arañuela bimaculada

500 ppm	100 ppm	5 ppm
9	9	5

30 chinche del vencetósigo

500 ppm	100 ppm
9	9



1	mosca doméstica, contacto directo			
	500 ppm	100 ppm	5 ppm	
	9	9	7	
5	mosca doméstica, contacto con el hábitat			
	500 ppm	100 ppm	10 ppm	
	9	9	8	
	cucaracha oriental			
10	500 ppm	100 ppm	25 ppm	
	9	9	8	
	gorgojo de la cápsula			
	500 ppm	100 ppm	10 ppm	
	9	9	8	
15	<u>Δ^1-(4-Metil-5-tioxo-3-trifluormetil-Δ^2-1,2,4-triazolin-1-il)vinil fosfato de dietilo</u>			
	Escarabajo mejicano de la judía			
	500 ppm	250 ppm	50 ppm	
20	9	9	9	
	gusano soldado del sur			
	500 ppm	100 ppm		
	9	9		
	áfido del melón			
25	500 ppm	50 ppm	5 ppm	
	9	9	6	
	arañuela bimaculada			
	500 ppm	100 ppm	10 ppm	
30	9	9	7	



1	chince del vencesésigo	500 ppm	100 ppm	
		9	8	
5	mosca doméstica, contacto directo	250 ppm	50 ppm	5 ppm
		9	9	9
10	mosca doméstica, contacto con el hábitat	250 ppm	25 ppm	5 ppm
		9	9	7
	cucaracha oriental	500 ppm	100 ppm	25 ppm
		9	9	9
15	gorgojo de la cápsula	500 ppm	50 ppm	
		9	8	
20	<u>1-(4-Metil-5-tioxo-3-trifluormetil-Δ^2-1,2,4-triazolin-1-il)propenil fosfato de dietilo</u>			
	Escarabajo mejicano de la judía	1000 ppm	250 ppm	25 ppm
		9	9	8
25	gusano soldado del sur	1000 ppm		
		8		
30	áfido del melón	500 ppm	100 ppm	25 ppm
		9	9	9



1	arañuela bimaculada			
	500 ppm	100 ppm	25 ppm	
	9	9	8	
	chinche del vencesésigo			
5	1000 ppm	250 ppm	25 ppm	
	9	9	9	
	mosca doméstica, contacto			
	directo			
	500 ppm	100 ppm	25 ppm	
10	9	9	9	
	mosca doméstica, contacto			
	con el hábitat			
	500 ppm	50 ppm	10 ppm	
	9	9	8	
15	cucaracha oriental			
	1000 ppm	500 ppm		
	8	7		
	gorgojo de la cápsula			
	1000 ppm	100 ppm	50 ppm	
20	9	9	9	
	<u>1-(4-Dimetilamino-5-tioxo-3-trifluormetil-Δ^2-1,2,4-triazó</u>			
	<u>lin-1-il)vinil]fosfato de dimetilo</u>			
	Escarabajo mejicano, de			
	la judía			
25	1000 ppm	250 ppm		
	9	9		
	gusano soldado del sur			
	1000 ppm			
	8			
30				



1	áfido del melón			
	1000 ppm	100 ppm	25 ppm	
	9	9	9	
	arañuela bimaculada			
5	1000 ppm	100 ppm	50 ppm	
	9	9	9	
	chinche del vencesésigo			
	1000 ppm	250 ppm		
	9	9		
10	mosca doméstica, contacto directo			
	1000 ppm	250 ppm	50 ppm	
	9	9	9	
	mosca doméstica, contacto con el hábitat			
15	1000 ppm	250 ppm	50 ppm	
	9	9	7	
	cucaracha oriental			
	1000 ppm	500 ppm	10 ppm	
20	9	9	8	
<u>1-(4-Bencilidenamino-5-tioxo-3-trifluormetil-Δ²-1,2,4-triazolin-1-il)vinil fosfato de dimetilo</u>				
	Escarabajo mejicano de la judía			
25	1000 ppm	250 ppm	100 ppm	
	9	8	5	
	gusano soldado del sur			
	1000 ppm	250 ppm		
30	9	8		



1	áfido del melón			
	1000 ppm	250 ppm	50 ppm	
	9	9	9	
	arañuela bimaculada			
5	1000 ppm	250 ppm	50 ppm	
	9	9	7	
	chinche del vencetósigo			
	1000 ppm	250 ppm		
	9	9		
10	mosca doméstica, contacto directo			
	1000 ppm	250 ppm	50 ppm	
	9	9	6	
	mosca doméstica, contacto con el hábitat			
15	1000 ppm	250 ppm	100 ppm	
	9	9	9	
	gorgojo de la cápsula			
	500 ppm	100 ppm		
20	9	6		
<u>1-(4-Alil-5-tioxo-3-trifluormetil-Δ^2-1,2,4-triazolin-1-il)vinil fosfato de dimetilo</u>				
	Escarabajo mejicano de la judía			
25	1000 ppm	250 ppm	50 ppm	
	9	9	5	
	gusano soldado del sur			
	1000 ppm	250 ppm	100 ppm	
30	9	9	9	



1	áfido del melón			
	500 ppm	100 ppm	10 ppm	
	9	9	9	
	arañuela bimaçulada			
5	1000 ppm	250 ppm	50 ppm	
	9	9	9	
	chinche del vencetósigo			
	1000 ppm	100 ppm		
	9	9		
10	mosca doméstica, contacto directo			
	1000 ppm	250 ppm	50 ppm	
	9	9	8	
	mosca doméstica, contacto con el hábitat			
15	1000 ppm	250 ppm	25 ppm	
	9	9	9	
	cucaracha oriental			
	1000 ppm	250 ppm		
20	9	9		
	gorgojo de la cápsula			
	1000 ppm	500 ppm		
	9	7		
25	<u>Δ^1-(4-Metil-5-oxo-3-trifluormetil-Δ^2-1,2,4-triazolin-1-il)-</u> vinil/fosfato de dietilo			
	Escarabajo mejicano de la judía			
	1000 ppm	500 ppm	50 ppm	
30	9	9	7	



1	gusano soldado del sur	1000 ppm	250 ppm	50 ppm
		9	9	7
	áfido del melón	1000 ppm	100 ppm	10 ppm
5		9	9	8
	arañuela bimaculada	1000 ppm	100 ppm	25 ppm
		9	9	7
10	chinche del vencesésigo	1000 ppm	250 ppm	
		9	9	
	mosca doméstica, contacto directo	1000 ppm	250 ppm	50 ppm
15		9	9	9
	mosca doméstica, contacto con el habitat	1000 ppm	250 ppm	25 ppm
20		9	9	9
	cucaracha oriental	1000 ppm	250 ppm	50 ppm
		9	9	7
	gorgojo de la cápsula	1000 ppm	100 ppm	
25		9	9	
	<u>2,2-Dicloro-1-(4-metil-5-oxo-3-trifluormetil-Δ^2-1,2,4-triazolin-1-il)vinil fosfato de dietilo</u>			
	Escarabajo mejicano de la judía	1000 ppm	500 ppm	
30		9	8	



1	gusano soldado del sur			
	1000 ppm	500 ppm		
	9	6		
	áfido del melón			
5	1000 ppm	250 ppm	50 ppm	
	9	9	9	
	arañuela bimaculada			
	1000 ppm	250 ppm	50 ppm	
	9	9	7	
10	chinche del vencesésigo			
	1000 ppm	100 ppm		
	9	9		
	mosca doméstica, contacto			
	directo			
15	500 ppm	100 ppm	10 ppm	
	9	9	8	
	mosca doméstica, contacto			
	con el hábitat			
	1000 ppm	250 ppm	50 ppm	
20	9	9	9	
	cucaracha oriental			
	500 ppm			
	9			
25	<u>2,2-Dicloro-1-(4-metil-5-oxo-3-trifluormetil-Δ^2-1,2,4-</u> <u>triazolin-1-il)vinil fosfato de dimetilo</u>			
	áfido del melón			
	1000 ppm	250 ppm	50 ppm	
	9	9	7	
	arañuela bimaculada			
30	1000 ppm	100 ppm		
	8	6		



1	mosca doméstica, contacto directo	1000 ppm	250 ppm	50 ppm
		9	9	7
5	mosca doméstica, contacto con el hábitat	1000 ppm	250 ppm	50 ppm
		9	9	8
10	<u>2-Cloro-1-(4-metil-5-oxo-3-trifluormetil-Δ^2-1,2,4-triazol-1-il)vinil</u> fosfato de dietilo			
	Escarabajo mejicano de la judía	1000 ppm	250 ppm	50 ppm
		9	9	8
15	gusano soldado del sur	1000 ppm	100 ppm	
		9	9	
	áfido del melón	500 ppm	100 ppm	10 ppm
20		9	9	9
	arañuela bimaculada	1000 ppm	250 ppm	50 ppm
		9	9	9
25	mosca doméstica, contacto directo	1000 ppm	250 ppm	25 ppm
		9	9	9
30	mosca doméstica, contacto con el hábitat	500 ppm	100 ppm	10 ppm
		9	9	9



1	cucaracha oriental			
	1000 ppm	250 ppm	100 ppm	
	9	9	8	
	gorgojo de la cápsula			
5	1000 ppm	250 ppm	50 ppm	
	9	9	7	
<u>1-(4-Metil-5-tioxo-3-trifluormetil-Δ^2-1,2,4-triazolin-1-il)vinil fosfato de dimetilo</u>				
	Escarabajo mejicano de			
10	la judía			
	500 ppm	100 ppm	10 ppm	
	9	9	8	
	gusano soldado del sur			
	1000 ppm	250 ppm	25 ppm	
15	9	9	8	
	áfido del melón			
	250 ppm	50 ppm	5 ppm	
	9	9	8	
	arañuela bimaculada			
20	250 ppm	50 ppm	5 ppm	
	9	9	8	
	chinche del vengatósigo			
	1000 ppm	250 ppm		
	9	9		
25	mosca doméstica, contacto			
	directo			
	250 ppm	50 ppm	10 ppm	
	9	9	9	
30	-----/-----			



1	mosca doméstica, contacto con el hábitat	250 ppm	50 ppm	5 ppm
		9	9	9
5	cucaracha oriental	1000 ppm	250 ppm	25 ppm
		9	9	9
	gorgojo de la cápsula	1000 ppm	250 ppm	25 ppm
10		9	9	8

Los pesticidas de esta invención son útiles para destruir las plagas de las plantas. También son útiles para el control de las plagas en otros muchos ambientes donde estas plagas son dañinas. Por ejemplo, los compuestos pueden ser combinados con tintas, adhesivos, jabones, polímeros, aceites cortantes y pinturas para el control de las plagas en estas sustancias o en las superficies a las cuales son aplicadas estas sustancias. Los compuestos pueden ser aplicados a los textiles y a los materiales laminados de celulosa y pueden emplearse en la impregnación de madera, tableros y fibras. Los compuestos también pueden ser usados eficazmente para proteger el grano o las semillas almacenadas contra las plagas.

Una aplicación insecticida especial para la que son adecuados estos compuestos es la destrucción de las larvas de los mosquitos. Como es sabido, las larvas de los mosquitos pasan toda su existencia preadulta en el agua. Para controlar las larvas, es necesario poner el compuesto larvicida en contacto con las larvas a través del agua. Los derivados fosforados de triazolina pueden ponerse en contacto



1 con las larvas a través del agua introduciendo en el agua
cualquiera de las composiciones insecticidas descritas más
adelante.

5 Para controlar los acáridos e insectos con es-
tos compuestos, estos últimos deben ponerse en contacto con
la peste. Es posible poner en contacto directamente la pes-
te con el compuesto o depositar el compuesto sobre el lugar
que infesta la peste. Por ejemplo, puede depositarse un com-
puesto sobre el alimento de la peste, en el agua que esta
10 última habita o sobre superficies inertes o plantas habita-
das por las pestes o simplemente puede ser dispersado en
forma de aerosol.

15 Los compuestos se ponen en contacto con la pes-
te que ha de ser destruída, o con su hábitat, en forma de
composiciones insecticidas o acaricidas que son formuladas
de acuerdo con métodos habituales en la química agrícola.
Para un mejor conocimiento de los métodos más adecuados de
uso de estos compuestos, daremos a continuación algunas ex-
plicaciones sobre la formulación de nuestras composiciones
20 insecticidas y acaricidas.

25 Las composiciones insecticidas y acaricidas com-
prenden uno de los derivados fosforados activos de triazo-
lina y por lo menos un vehículo inerte. Los vehículos iner-
tes pueden seleccionarse entre líquidos, sólidos y, en el
caso de las composiciones en aerosol, incluso gaseosos.

30 Con mucha frecuencia, los compuestos se prepa-
ran en forma de preparados concentrados que se aplican al
hábitat de la peste en forma de dispersiones o emulsiones
acuosas que contienen alrededor de 1 a 1000 ppm del compues-
to activo. Los concentrados dispersables o emulsionables en



1 agua son sólidos habitualmente conocidos como polvos moja-
bles o líquidos habitualmente conocidos como concentrados
emulsionables.

5 Los polvos mojables pesticidas están constituí-
dos por una mezcla íntima del compuesto activo, un vehículo
inerte y agentes tensoactivos. La concentración del compues-
to activo es habitualmente, por razones de economía, razona-
blemente alta, por ejemplo del 10 al 90 %. El vehículo iner-
te, también por razones de economía, se selecciona habitual-
10 mente entre las arcillas atapulgíticas, las arcillas mont-
morilloníticas, las tierras de diatomeas o, en casos excep-
cionales, entre los silicatos purificados. Los agentes ten-
soactivos efectivos, que habitualmente se utilizan a razón
de 0,5 a 10 % aproximadamente, se seleccionan en general en-
15 tre las ligninas sulfonatadas, los naftalensulfonatos con-
densados, los naftalensulfonatos, los alquilbenzosulfona-
tos, los alquilsulfatos y los agentes tensoactivos no ióni-
cos como los aductos de óxido de etileno y fenol.

20 Los concentrados emulsionables pesticidas de
los derivados fosforados habitualmente están constituidos
por una concentración conveniente del compuesto activo, por
ejemplo de 0,5 a 4 libras por galón de líquido (0,059 a
0,469 kg/l) aproximadamente, disuelto en un vehículo inerte
que es una mezcla de un disolvente orgánico no miscible con
25 agua y emulgentes. El disolvente orgánico, naturalmente, de-
be ser elegido teniendo en cuenta su fitotoxicidad, si la
mezcla ha de ser aplicada a las plantas o su toxicidad para
los mamíferos y el precio de coste. Los disolventes orgáni-
cos útiles son los compuestos aromáticos, especialmente los
30 xilenos y las fracciones del petróleo, especialmente esen-



1 cia mineral y las fracciones naftalénicas y olefínicas de
elevado punto de ebullición del petróleo, incluida la nafta
aromática pesada. También pueden utilizarse otros disolven-
tes orgánicos, como los disolventes terpénicos entre los
5 que se encuentran los derivados de la resina de pino y di-
solventes de gran potencia disolvente como el tetrahidrofu-
rano y el dimetilsulfóxido. Los emulgentes adecuados para
los concentrados emulsionables se seleccionan entre los
mismos tipos de agentes tensoactivos utilizados para los
10 polvos mojables.

Puede ser conveniente agregar sustancias a una
dispersión o emulsión acuosa de uno de nuestros compuestos
activos con objeto de favorecer la adherencia del compuesto
activo a la sustancia a la que es aplicado. Por ejemplo, se
15 emplean con eficacia gomas dispersables en agua, compuestos
de polibuteno, agentes tensoactivos catiónicos y polímeros
dispersables en agua, especialmente para la aplicación a
las plantas. Estas sustancias pueden ser útiles para mante-
ner los compuestos de triazolina en contacto con el hábitat
20 de las pestes.

Los compuestos también son aplicados frecuente-
mente al hábitat de las pestes en forma de polvos finos. La
formulación de un polvo fino pesticida de uno de nuestros
compuestos habitualmente solo exige la mezcla íntima del
25 pesticida finamente molido con un vehículo inerte sólido,
barato y finamente molido. Los vehículos ampliamente utili-
zados para los polvos insecticidas son las arcillas caolini-
ticas, carbonato cálcico, azufre, arcillas pirofilíticas,
arcillas montmorilloníticas, tierras volcánicas y polvos ve-
30 getales como la cáscara de nuez molida. Los polvos finos



1 pesticidas de los derivados fosforados de triazolina habi-
tualmente contienen de 0,5 a 5 % de compuesto activo, se-
gún la intensidad y la identidad de la peste de mayor impor-
tancia. Cuando los polvos finos se preparan con arcillas ac-
5 tivas muy absorbentes es necesaria la presencia de un esta-
bilizante tal como un glicol o un aceptor de ácido, como la
epiclorhidrina.

10 Cuando se desea suspender uno de los compuestos
en forma de aerosol para ponerlo en contacto con las pestes
arrastradas por el aire, el problema fundamental es atomi-
zar suficientemente una solución del compuesto. La forma
más habitual de obtener aerosoles pesticidas es envasar el
compuesto activo en un envase presurizado comúnmente conoci-
do como "bomba aerosol". Estos productos comprenden un enva-
15 se a prueba de presión llenado con una solución del compues-
to activo en un vehículo inerte que es un disolvente mezcla-
do con propelentes que a su vez son gases a las temperatu-
ras ambientes normales. El envase se cierra con una válvula
atomizadora. Los disolventes y propelentes deben ser selec-
20 cionados teniendo en cuenta su toxicidad, ya que son atomi-
zados junto con el compuesto activo.

25 Los disolventes para uso en los preparados en
aerosol se seleccionan habitualmente entre los alcoholes de
bajo peso molecular, los disolventes halogenados especial-
mente cloruro de metileno, cetonas de bajo peso molecular
como acetona y parafinas de bajo peso molecular como hexano.
Los propelentes se seleccionan entre los gases hidrocarbona-
dos, especialmente propano y los butanos, los gases halocar-
bonados como tetrafluoruro de carbono, diclorodifluormeta-
30 no y 1,2-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoretano y, en casos excep-



1 cionales, entre los gases inertes como el nitrógeno o el
dióxido de carbono comprimidos. Los preparados en aerosol
de estos compuestos contienen habitualmente unas concentra
ciones muy pequeñas del compuesto activo, del orden de 0,005
5 a 1 % aproximadamente.

Quando los compuestos han de ser utilizados pa-
ra el control de las plagas que habitan en el agua o en la
tierra, puede ser conveniente formular el compuesto en for
ma de gránulos. Estos gránulos comprenden típicamente el
10 compuesto pesticida dispersado en un vehículo inerte granu
lado que habitualmente es una arcilla molida groseramente.
El tamaño de partícula de los gránulos pesticidas agrícolas
varía en general entre 0,1 y 3 mm aproximadamente. El proce
so de formulación habitual consiste en disolver el compues
15 to fosforado en un disolvente barato, como queroseno o naf
ta aromática pesada y aplicar la solución al vehículo en un
mezclador de sólidos apropiado. También el compuesto pesti
cida puede ser dispersado en una masa constituida por arci
lla húmeda u otro vehículo inerte, aunque esto es menos eco
20 nómico. Después la masa se seca y se muele groseramente pa
ra producir el producto granulado deseado.

Un método especialmente preferido de formación
de gránulos de los nuevos compuestos es conocido por marume
rización y se lleva a cabo en un equipo específico que está
25 descrito en la patente estadounidense 3.579.719. El proceso
de marumerización comprende la dispersión del compuesto ac
tivo en una masa húmeda de un vehículo inerte apropiado, es
pecialmente arcilla como atapulgita, caolín o tierra de dia
tomeas, la extrusión de la masa pesticida a través de una
30 matriz que contiene pequeños agujeros del orden de unos 0,2



1 a 3 mm y el rodado del extruído sobre un plato giratorio ho
rizontal. El plato gira en el fondo de un cilindro vertical
y habitualmente está rayado o dotado de aspereza para aumen
tar la fricción entre el plato giratorio y el extruído. La
5 acción de rodado de las partículas de extruído rompe las
grandes partículas en secciones cuya longitud es aproxima
damente igual al espesor del extruído, hace rodar las partí
culas rotas unas contra otras y configura las partículas en
10 forma de gránulos elipsoidales redondeados o aproximadamen
te esféricos con una mayor uniformidad de tamaño, ausencia
de polvo y mejores características de fluidez.

Con frecuencia se emplean mezclas de pestici
das, por ejemplo dos o más insecticidas o un insecticida y
un fungicida, para permitir el tratamiento de un hábitat pa
15 ra el control de varias pestes mediante una sola aplicación.
Es factible el uso de los derivados fosforados de triazoli
na en estas mezclas y está comprendido dentro del alcance
de esta invención.

Los compuestos de nuestra invención poseen
20 otras actividades biológicas útiles además de sus activida
des insecticida y acaricida. Algunos de nuestros compuestos
son fungicidas y herbicidas. Nuestros fosfatos de triazoli
na fungicidas son útiles para el control de hongos como,
por ejemplo, la roña de la judía y la antracnosis.

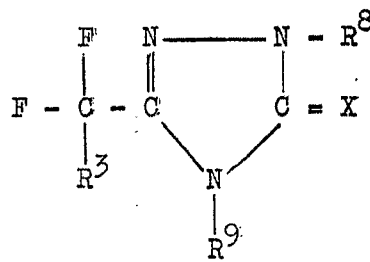
25 Cuando nuestros compuestos se han de utilizar
para el control de los agentes patógenos que afligen a los
cultivos, como la roña bacteriana de las judías, estos pue
den ser formulados y aplicados al hábitat del organismo que
ha de ser destruído en forma de composiciones idénticas a
30 nuestras composiciones insecticidas y acaricidas.



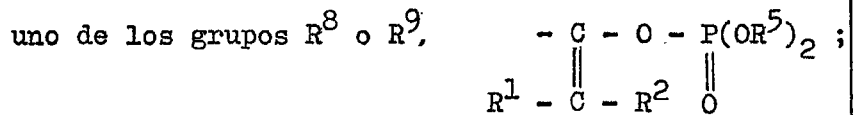
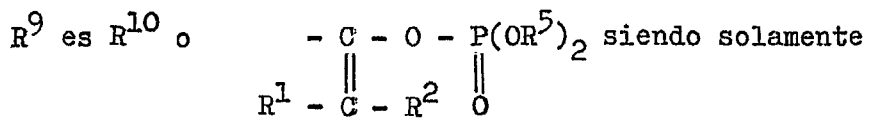
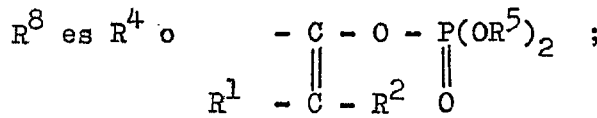
1 En resumen, la Patente de Invención que se solici
cita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para la preparación de un
compuesto de 3-fluoralquil- Δ^2 -1,2,4-triazolin-4- ó 1-il-vi
nilfosfato 1- ó 4-sustituido, caracterizado por la fórmu
la I:



donde



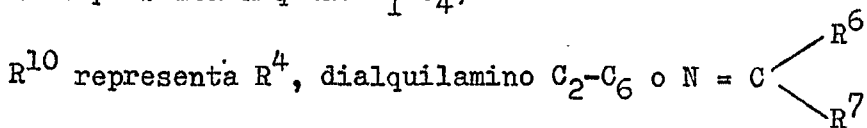
X representa oxígeno o azufre;

R^1 y R^2 representan independientemente cloro, bromo, alquilo C_1 - C_2 o hidrógeno;

R^3 representa hidrógeno, flúor, cloro, trifluormetilo o difluormetilo;

R^4 representa alquilo C_1 - C_4 , cicloalquilo C_3 - C_8 o alquenoilo C_3 - C_4 ;

R^5 representa alquilo C_1 - C_4 ;





1 X es oxígeno o azufre.

5 5. Un procedimiento según la Reivindicación 2, caracterizado porque uno de los radicales R_1 y R_2 es hidrógeno, cloro, o metilo; R_3 es flúor; los dos radicales R_5 son metilo o etilo; R_4 es metilo; y X es oxígeno o azufre.

10 6. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN COMPUESTO DE 3-FLUORALQUIL- Δ^2 -1,2,4-TRIAZOLIN-4- O 1-IL-VINILFOSFATO 1- O 4-SUSTITUIDO.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de cuarenta y tres páginas mecanografiadas.

Madrid, 17 Noviembre 1.975

BERNARDO UNGRIA

P.P.

15

20

25

30