

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



446893

19 ES	11 NUMERO	10 AI
21	22 FECHA DE PRESENTACION	
	19 ABR 1976	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 25 15 794.2	11 de abril de 1.975	REP. FEDERAL ALE MANA.
21 FEB. 1977		

47 FECHA DE PUBLICIDAD	48 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	G04F 1/00	1A

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES DE ACIDOS S-TRIAZOLOBENZOPIRACI NOMETIL(TIONO)TIOL-FOSFORICOS(FOSFONICOS).

71 SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Dr. Walter Lorenz., Dr. Ingeborg Hammann., Dr. Bernhard Homeyer Dr. Wilhelm Stendel

73 TITULAR (ES)

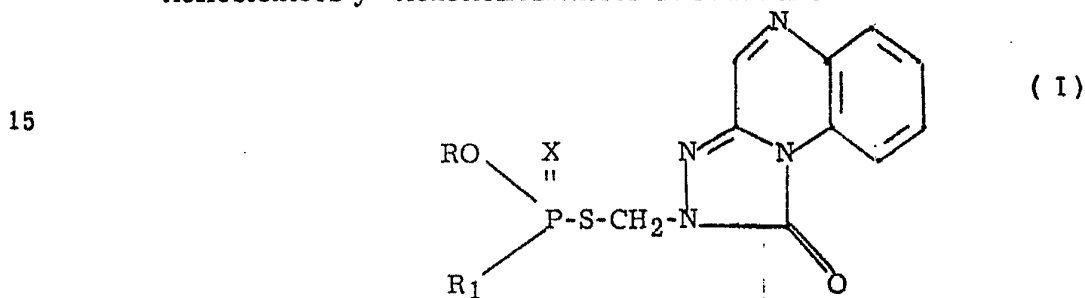
74 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO

POOR
QUALITY

1 La presente invención se refiere a un
procedimiento para preparar nuevos ésteres de ácidos S-tri-
azolobenzopiracinometil(tiono)tiol-fosfóricos(fosfónicos),
que tienen propiedades insecticidas.

5 Ya es conocido que ésteres de ácidos O,O-
dialquiltiolfosforicos, por ejemplo los ésteres de los ácidos O,O-dime-
til-S-(etiltioetil)-tiolfosforico y O,O-dimetil-S-(etiltionoetil)-tiolfosfó-
rico y el éster del ácido O,O-dietil-S-[4-oxo-1,2,3-benzotriacin-3(4H)-
ilmetil]-tionotiolfosfórico, tienen propiedades insecticidas (compárese:
10 Patentes norteamericanas Nos. 2.758.115; 2.759.010 y 2.791.599).

Se ha encontrado que los nuevos ésteres de
ácidos S-triazolobenzopiracinometiltiolfosfóricos, -tionotiolfosfóricos,
-tiolfosfónicos y -tionotiolfosfónicos de la fórmula



en la cual representan

R alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

20 R₁ alquilo o alcoxi cada uno con 1 a 4 átomos de carbono y

X oxígeno o azufre,

tienen un efecto insecticida excelente.

Además se ha encontrado que se obtienen los
nuevos ésteres de ácidos S-triazolobenzopiracinometiltiolfosfóricos,
-tionotiolfosfóricos, -tiolfosfónicos y -tionotiolfosfónicos de la fórmula

25

1 (I), si ésteres de ácidos tiolfosfóricos, tionotiofosfóricos, tiolfosfónicos
y tionotiofosfónicos, respectivamente, de la fórmula



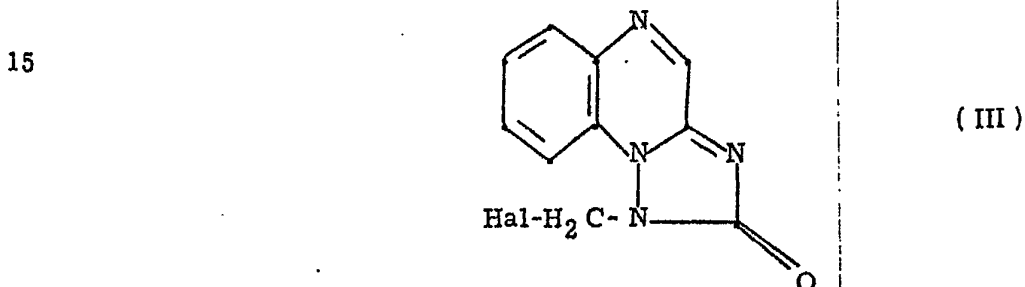
en la cual

R, R₁ y X tienen los significados arriba indicados y

M representa hidrógeno o un equivalente de álcali, de metal alcalino-

10 térreo o de amonio,

se hacen reaccionar con 2-halogenometil-3-oxo-(1, 2, 4-triazolobenzopi-
racina de la fórmula



en la cual

20 Hal representa halógeno,

eventualmente en presencia de un aceptor de ácido y eventualmente

en presencia de un disolvente o diluyente.

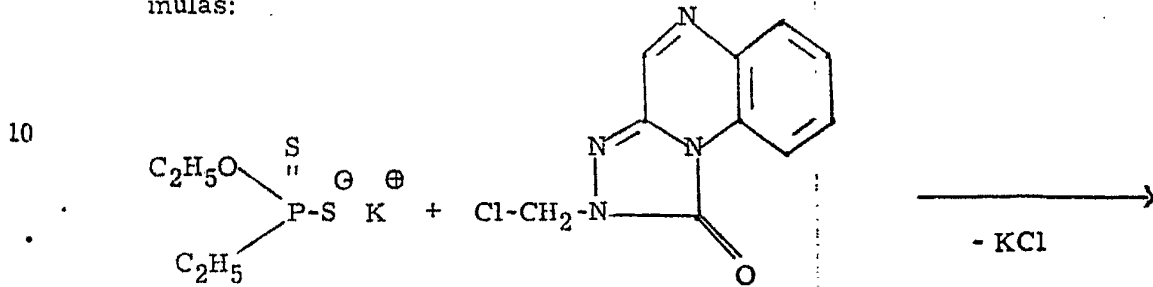
Sorprendentemente, los ésteres de ácidos

S-triazolobenzopiracinometiltiofosfóricos, -tionotiofosfóricos, -tiol-

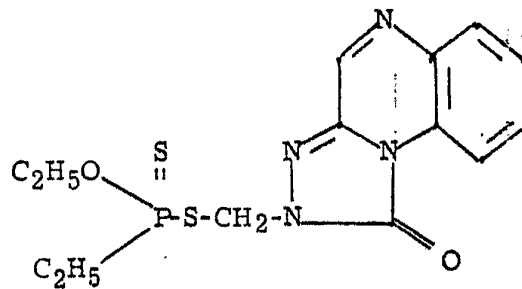
25 fosfónicos y -tionotiofosfónicos, según la invención muestran un mejor

1 efecto insecticida que los compuestos anteriormente conocidos de igual
orientación de actividad. Por consiguiente, las sustancias de acuerdo
con el invento representan un verdadero enriquecimiento de la técnica.

5 Si, como materiales de partida, se emplean
por ejemplo, la sal potásica del éster del ácido O-etil-tionotioletanofos-
fónico y 2-clorometil-3-oxo-1,2,4-triazolobenzopiracina, el desarrollo
de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fór-
mulas:



15



20

Los derivados de ésteres de ácidos tiol- y tiono-
tolfosfóricos, respectivamente tiol- y tionotolfosfónicos y la 2-halogeno-
metil-3-oxo-triazolo-benzopiracina están terminantemente definidos por
las fórmulas generales (II) y (III). Sin embargo, en la fórmula (II),
de preferencia,

25

- 1 R representa alquilo lineal o ramificado con 1 a 3, particularmente
con 1 o 2 átomos de carbono,
R₁ alquilo o alcoxi lineal o ramificado, cada uno con 1 a 3, particular-
mente 1 o 2 átomos de carbono, y
5 X azufre.

Los ésteres de ácidos tiol- y tionotiofosfo-
ricos, respectivamente tiol- y tionotiofosfónicos (II) a emplear como
sustancias de partida, son conocidos de la literatura y pueden ser produ-
cidos según procedimientos generalmente usuales.

10 Como ejemplos de los mismos sean menciona-
dos:

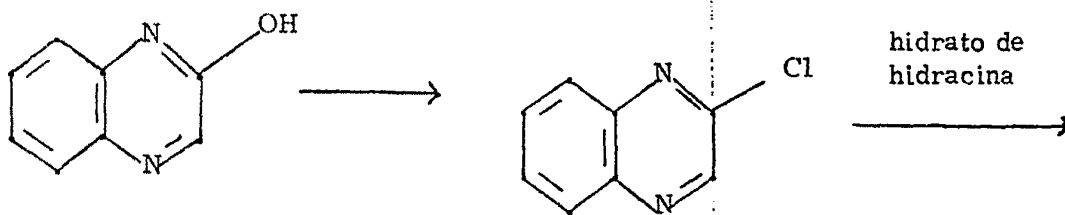
los diésteres de los ácidos O,O-dimetil-, O,O-dietil-, O,O-di-iso-
propil-, O,O-di-n-propil-, O-etil-O-n-propil-, O-etil-O-iso-propil- y
O-metil-O-etiltiofosfóricos, las correspondientes sales alcalinas, al-
calinotérreas y de amonio y de cada vez los correspondientes tiono-
15 análogos; además,

los ésteres de los ácidos O-metil-, O-etil-, O-n-propil- y
O-isopropil-metano-, -etano-, n-propano- e -iso-propanotiofosfóni-
cos, las correspondientes sales alcalinas, alcalinotérreas o de amonio
20 y cada vez los correspondientes tiono-análogos.

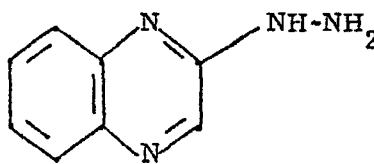
La 2-halogenometil-3-oxo-1, 2, 4-triazolobenzopi-
racina a emplear como sustancia de partida puede ser obtenida según mé-
todos generalmente usuales, de tal manera que se transforma la conocida
2-hidroxi-benzopiracina en la 2-cloro-benzopiracina, ésta se transforma
25 con hidrato de hidracina en el derivado hidracino y subsiguientemente en el

1 derivado 2-etoxicarbonilhidracino. Se efectúa la ciclización en solución
alcalina y subsiguientemente se lleva a cabo la reacción con formaldehído
a formar la 2-hidroximetil-3-oxo-1, 2, 4-triazol-benzopiracina y la halo-
genación de la última, según el siguiente esquema de fórmulas:

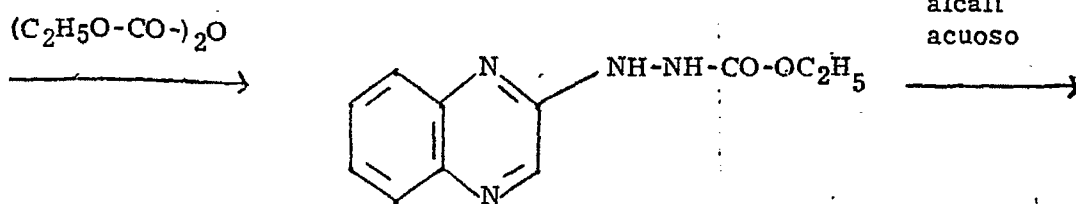
5



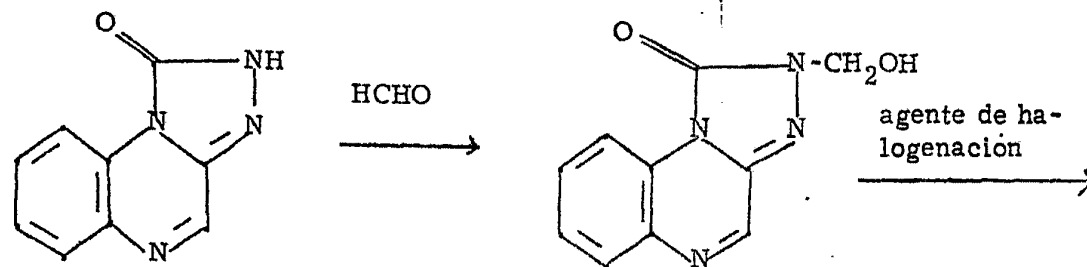
10



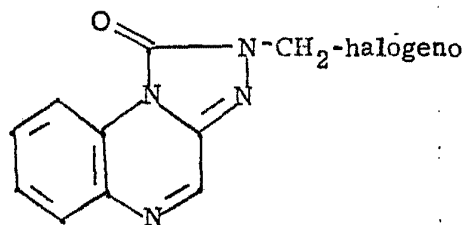
15



20



25



1 Por lo general, se lleva a cabo la reacción
a la presión normal.

5 Para la realización del procedimiento, de
preferencia, se aplica la 2-halogenometil-3-oxo-1, 2, 4-triazolbenzopiraci-
na en un exceso de un 10 % hasta un 20 %. En la mayoría de los casos, se
aplica el componente éster de ácido tiol- y tionotiolfosfórico, respectiva-
mente tiol- y tionotiolfosfónico, en la forma de sal. Después de reunir-
se los componentes, preferiblemente en un disolvente o diluyente, se agita
la solución de reacción durante una o varias horas a una temperatura ele-
10 vada. Terminada la reacción, se filtra la solución todavía caliente, se
elimina el disolvente por destilación y se agrega agua al residuo. En al-
gunos casos, la sustancia que se separa, puede ser recogida directamen-
te por succión, en otros casos, se disgrega la fase acuosa por agitación
con un disolvente orgánico, por ejemplo tolueno y se elabora la capa or-
15 gánica como usualmente por lavado, secamiento y destilación. La mayo-
ría de las sustancias se presentan en forma cristalina y se las caracteri-
zan por su punto de fusión. Algunas de las sustancias son obtenidas en
forma de aceites que, en la mayoría de los casos, no pueden ser destila-
das sin descomposición, pero que pueden ser libradas de los últimos com-
20 ponentes volátiles y así purificados por la llamada "destilación inicial"
vale decir, por un calentamiento prolongado bajo presión reducida a tem-
peraturas moderadamente elevadas. Para su caracterización sirve el ín-
dice de refracción.

25 Como ya se ha mencionado varias veces, los
ésteres de ácidos S-triazolobenzopiracinometiltiolfosfóricos, -tionotiol-

1 fosfóricos, -tiofosfónicos y -tionotiofosfónicos según la invención se
distinguen por una sobresaliente eficacia insecticida. Actúan no sola-
mente contra insectos que atacan las hojas o que habitan en el suelo, y
contra parásitos antihigiénicos y de provisiones, sino también en el sec-
5 tor de la medicina veterinaria contra parásitos de animales (ectoparásitos),
tales como larvas parasitarias de moscas. A una baja fitotoxicidad, tie-
nen un buen efecto contra insectos tanto chupadores como mordedores.

Por esta razón, los compuestos según la inven-
ción pueden ser aplicados con buen resultado como parasiticidas en la
10 protección de plantas, así como en los sectores de la higiene, de la pro-
tección de provisiones y 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*),
15 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 ci-
ruelos (*Hyalopterus arundinis*) y el pulgón negro de cerezos (*Myzus*
20 *cerasi*); además, cochinillas, (*Coccina*), por ejemplo, la cochinilla de la
hiedra (*Aspidiotus hederæ*) la cochinilla de los agríos (*Lecanium hesperi-*
dum), así como el pulgón pegajoso (*Pseudococcus maritimus*); tisanopte-
ros (Thysanoptera), tales como *Hercinothrips femoralis*, y chinches, por
ejemplo, la chinche de las remolachas (*Piesma quadrata*), la chinche
25 del algodón (*Dysdercus intermedius*), la chinche de cama (*Cimex lectula-*

1 rius), la chinche feraz (*Rhodnius prolixus*) y la chinche de Chagas
(*Triatoma infestans*); además, cigarras, tales como *Euscelis bilobatus*
y *Nephotettix bipunctatus*.

5 En cuanto a los insectos mordedores, princi-
palmente han de mencionarse las orugas de mariposa (*Lepidoptera*),
tales como la palomilla de las coles (*Plutella maculipennis*), la lagarta
peluda (*Lymantria dispar*), la esfinge ano de oro (*Euproctis chrysorrhoea*),
la oruga de librea (*Malacosoma neustria*); además, la noctuela de las
10 coles (*Mamestra brassicae*) y la noctuela de los sembrados (*Agrotis se-*
getum), la gran piéride de las coles (*Pieris brassicae*), la pequeña falena
invernal (*Cheimatobia brumata*), la lagarta pequeña de la encina (*Tortrix*
viridana), la oruga negra de antiope (*Laphygma frugiperda*) y la rosquilla
negra del algodón egipcio (*Prudenia litura*); además, la polilla de textiles
(*Hyponomeuta padella*), la polilla de la harina (*Ephestia kühniella*) y la
15 gran polilla de la cera (*Galleria mellonella*).

Además, a los insectos mordedores pertenecen
los coleópteros (*Coleoptera*), por ejemplo el gorgojo (*Sitophilus granarius*)=
(*Calandra granaria*), la dorifora (*Leptinotarsa decemlineata*), la crisome-
la de la romaza (*Gastrophysa viridula*), la crisomela del rábano picante
(*Phaedon cochleariae*), el escarabajo brillante de la colza (*Meligethes*
20 *aeneus*), el coleóptero del frambueso (*Byturus tomentosus*), el gorgojo
de las habichuelas (*Bruchidius = Acanthoscelides obtectus*), el dermesto
(*Dermestes frischii*), el escarabajo de Khapra (*Trogoderma granarium*), el
gorgojo pardo rojizo de la harina de arroz o tribolio castaño (*Tribolium*
castaneum), el gorgojo del maíz (*Calandra o Sitophilus zeamais*), el ambio
de pan (*Stegobium paniceum*), el tenebrio común (*Tenebrio molitor*) y la car-
25 coma dentada de los cereales (*Oryzaephilus surinamensis*), pero también las

1 especies que habitan en la tierra, por ejemplo larvas de elateros
(*Agriotes spec.*) y larvas de abejorros (*Melolontha melolontha*); cucar-
rachas, tales como la cucaracha alemana (*Blattella germanica*), la cucar-
racha americana (*Periplaneta americana*) la cucaracha de Madeira
5 (*Leucophaea* o *Rhyparobia madeirae*), la cucaracha negra de las cocinas
(*Blatta orientalis*), la cucaracha gigante (*Blaberus giganteus*) y la cucara-
cha gigante negra (*Blaberus fuscus*), así como *Henschoutedenia flexivitta*;
además, ortópteros, por ejemplo el grillo (*Acheta domesticus*); comejenes,
tales como los comejenes de tierra (*Reticulitermes flavipes*) e himenópteros,
10 tales como las hormigas, la hormiga de la pradera (*Lasius niger*).

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

20 Las sustancias activas según la invención pue-
den ser llevadas a las siguientes formulaciones usuales, tales como solu-
ciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas se
preparan en forma en sí conocida por ejemplo por mezclado de las sustan-
cias activas con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos, gases licua-
dos que se encuentran bajo presión y/o sustancias portadoras sólidas,
25 eventualmente bajo utilización de agentes tensioactivos vale decir emulsio-

1 nantes y/o dispersantes y/o agentes espumantes. En caso de utilización
de agua como diluyente, pueden utilizarse como disolventes auxiliares
por ejemplo también solventes orgánicos. Como disolventes líquidos en-
tran básicamente en consideración: hidrocarburos aromáticos tales como
5 xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos, hidrocarburos aromáticos
clorados o hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobencenos,
cloroetilenos o cloruro de metileno, hidrocarburos, alifáticos tales como
ciclohexano, parafinas por ejemplo fracciones de petróleo, alcoholes
tales como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres, cetonas tales
10 como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, sol-
ventes polares fuertes 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 co-
15 mo hidrocarburos halogenados por ejemplo, freón, como portadores soli-
dos entran en consideración minerales naturales molidos tales como caoli-
nes, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulguita, montmorillonita, o tie-
rra de diatomeas, y minerales sintéticos molidos, tales como ácido silici-
co altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos, como agentes emul-
20 sionantes y/o espumantes entran en consideración: emulsibnantes no ionó-
genos y aniónicos, tales como ésteres polioxietilénicos de ácidos grasos,
éteres polioxietilénicos de alcoholes grasos, por ejemplo éter alquilarilpo-
liglicólico, alquilsulfonatos, alquilsulfatos y arilsulfonatos; como agentes
dispersantes: por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelu-
25 losa.

1 Las sustancias activas segun 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.

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, 10 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, recubrimiento o incrustación.

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

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

Ejemplo A.

Ensayo con larvas de Phaedon

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de eter alquilaril-pòliglicòlico

Para obtener una preparaci3n adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente y con la cantidad indicada del emulsivo, y dè diluye el concentrado con agua hasta la concentraci3n deseada.

La preparaci3n de sustancia activa es rociada sobre hojas de col (Brassica oleracea) hasta su mojadura al grado de formaci3n de gotas y sobre estas hojas se colocan larvas de la crisomela del rábano picante (Phaedon cochleariae).

Al cabo de los tiempos indicados, se determina la destrucci3n en %, significando 100 % que fueron matadas todas las larvas de crisomela, mientras que 0 % significa que no fuè matada ninguna larva de crisomela.

Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluaci3n y los resultados constan en la siguiente tabla:

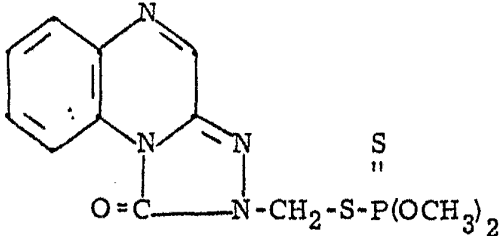
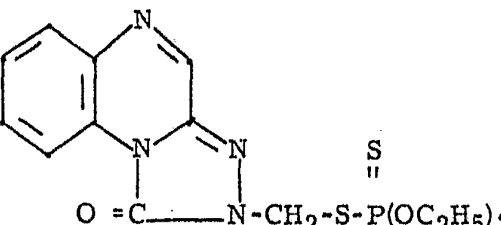
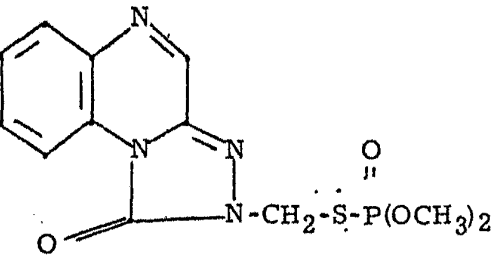
Tabla 1.

(Ensayo con larvas de Phaedon)

Sustancia activa	concentraci3n de la sustancia activa en %	grado de destrucci3n en % al cabo de 3 días
$C_2H_5S-CH_2-CH_2-S-P(=O)(CH_3)_2$ (conocida)	0,1	100
	0,01	100
	0,001	0

Tabla 1. (continuación)

(Ensayo con larvas de Phaedon)

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-P} \\ \parallel \\ \text{O} \\ (\text{OCH}_3)_2 \end{array}$ <p>(conocida)</p>	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 0</p>
 $\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{O=C-N-CH}_2\text{-S-P} \\ \parallel \\ \text{O} \\ (\text{OCH}_3)_2 \end{array}$	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 0</p>
 $\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{O=C-N-CH}_2\text{-S-P} \\ \parallel \\ \text{O} \\ (\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 90</p>
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O=C-N-CH}_2\text{-S-P} \\ \parallel \\ \text{O} \\ (\text{OCH}_3)_2 \end{array}$	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 95</p>

Ejemplo B.

Ensayo con Plutella

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicolico

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

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

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

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

Tabla 2.

(Ensayo con Plutella)

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{S}-\text{P}(\text{OCH}_3)_2$	0,1 0,01	100 0
(conocida)		

Tabla 2. (continuación)

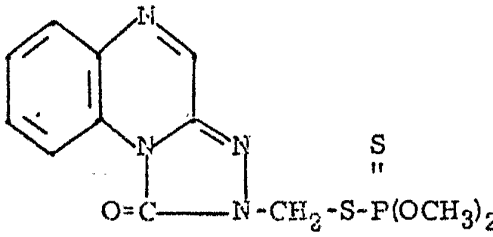
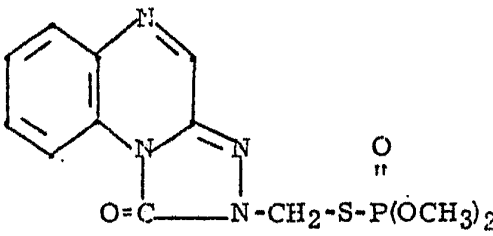
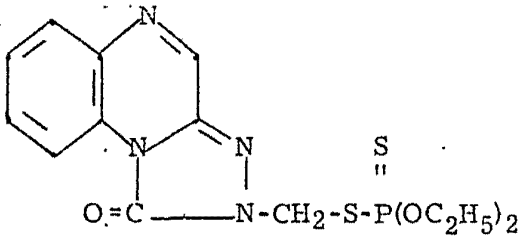
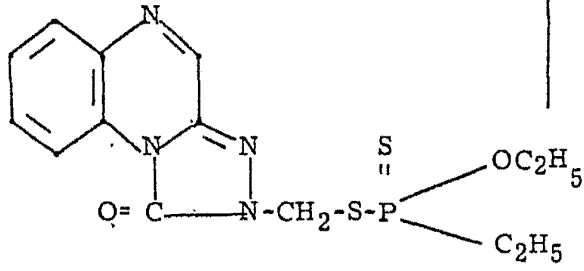
Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \qquad \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-P(OCH}_3)_2 \end{array}$ <p>(conocida)</p>	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 0</p>
 <p>Chemical structure: A quinazolinone ring system with a dimethyl phosphorothioate group (-CH₂-S-P(OCH₃)₂) attached to the nitrogen at position 4. The sulfur atom is double-bonded to an oxygen atom.</p>	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 100</p>
 <p>Chemical structure: A quinazolinone ring system with a dimethyl phosphonate group (-CH₂-S-P(OCH₃)₂) attached to the nitrogen at position 4. The sulfur atom is single-bonded to an oxygen atom.</p>	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 100</p>

Tabla 2. (continuacion)

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destruccion en % al cabo de 3 dias
 <p> <chem>O=C1N=C2C=CN=C2C1N(C)CSP(OC)OC</chem> </p>	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 100</p>
 <p> <chem>O=C1N=C2C=CN=C2C1N(C)CSP(OC)OC</chem> </p>	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 100</p>

1

Ejemplo C.

Ensayo de concentración límite / insectos habitantes en el suelo (I)

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

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

3

Emulsivo: 1 parte en peso de eter alquilarilpoliglicólico

Para obtener una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia 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 sustancia activa íntimamente con tierra. En esto, la concentración de la sustancia activa en la preparación no tiene prácticamente ninguna importancia, decisiva es tan solo la cantidad en peso de la sustancia activa por unidad de volumen de la tierra, cuya cantidad se indica en ppm (= mg/litro). Se introduce la tierra en macetas, y se dejan estas en reposo a la temperatura ambiente.

15

Al cabo de 24 horas, se introducen los animales de ensayo en la tierra tratada y, al cabo de otros 2 a 7 días, se determina en % el grado de efecto de la sustancia activa, contándose los insectos de ensayo muertos y vivos. El grado de efecto es de un 100 %, si todos los insectos de ensayo fueron matados, y es de un 0 %, si sigue viviendo todavía un número de insectos de ensayo exactamente igual que en la tierra testigo no tratada.

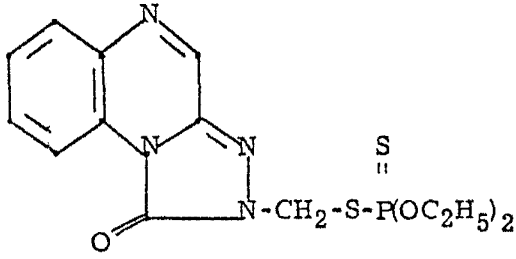
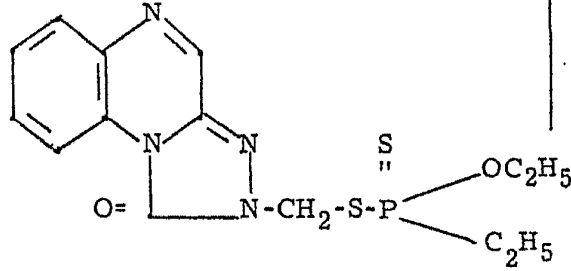
20

25

Las sustancias activas, sus cantidades de aplicación y los resultados constan en la siguiente tabla:

Tabla 3.

(Ensayo con insecticidas del suelo (I) / Cresas de Phorbía antigua en el suelo)

Sustancia activa	grado de destrucción en % a una concentración de la sustancia activa de 20 ppm
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \text{P-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SC}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3\text{O} \quad / \end{array} $ <p>(conocida)</p>	0
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \text{P-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO-C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3\text{O} \quad / \end{array} $ <p>(conocida)</p>	0
 <p style="text-align: center;"> $\text{N-CH}_2\text{-S-P(OC}_2\text{H}_5)_2$ </p>	100
 <p style="text-align: center;"> $\text{N-CH}_2\text{-S-P(OC}_2\text{H}_5)_2$ </p>	100

Ejemplo D.

Ensayo de concentración límite / insectos habitantes en el suelo (I)

Insecto de ensayo: Larvas de Tenebrio molitor en el suelo

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico

Para obtener una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia 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.

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

Al cabo de 24 horas, se introducen los animales de ensayo en la tierra tratada y, al cabo de otros 2 a 7 días, se determina en % el grado de efecto de la sustancia activa, contándose los insectos de ensayo muertos y vivos. El grado de efecto es de un 100 %, si todos los insectos de ensayo fueron matados, y es de un 0 %, si sigue viviendo todavía un número de insectos de ensayo exactamente igual que en la tierra testigo no tratada.

Las sustancias activas, sus cantidades de aplicación y los resultados constan en la siguiente tabla:

Tabla 4.

(Ensayo con insecticidas del suelo (II) / larvas de Tenebrio molitor
en el suelo)

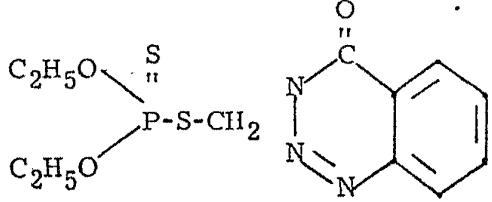
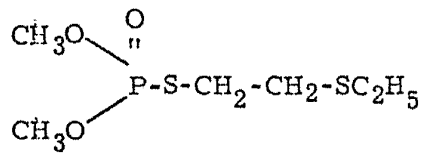
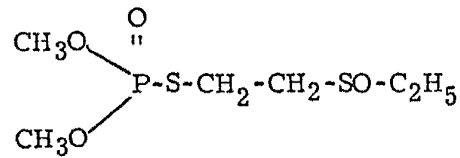
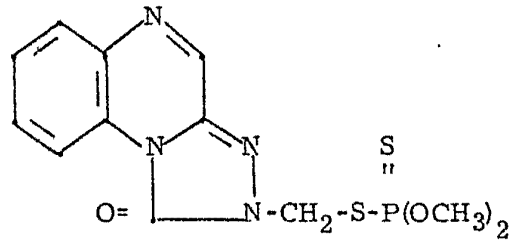
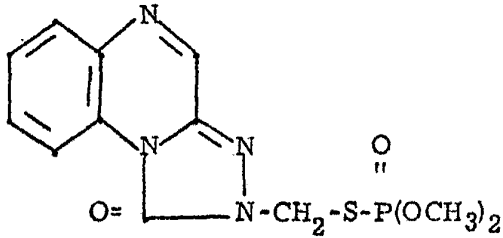
Sustancia activa	grado de destrucción en % a una concentración de la sustancia activa de 20 ppm
 <p>(conocida)</p>	50
 <p>(conocida)</p>	0
 <p>(conocida)</p>	0
	100

Tabla 4. (continuación)

(Ensayo con insecticidas del suelo (II) / larvas de Tenebrio molitor en el suelo)

Sustancia activa	grado de destrucción en % a una concentración de la sustancia activa de 20 ppm
 <p>The chemical structure shows a pyrazoloquinoline ring system. The quinoline ring is fused to a pyrazole ring. The pyrazole ring has a carbonyl group (=O) at the 4-position and a -CH₂-S-P(OCH₃)₂ group at the 5-position. The quinoline ring has a nitrogen atom at the 1-position and a double bond between the 2 and 3 positions.</p>	100

Ejemplo E.

Ensayo con larvas parasitarias de moscas

Disolvente: 35 partes en peso de éter etilenglicol-monometilico

Emulsivo: 35 partes en peso de éter nonilfenolpoliglicólico

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.

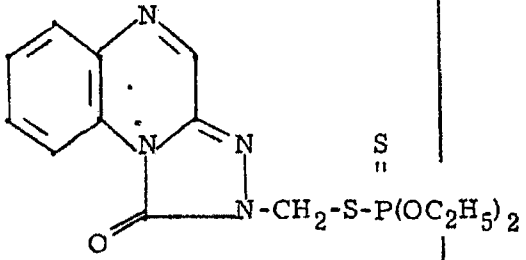
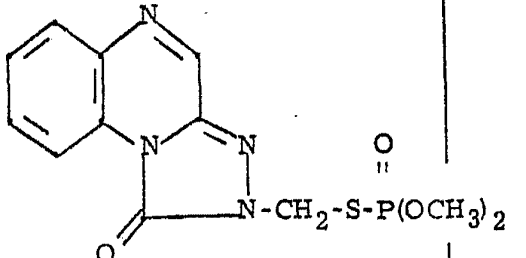
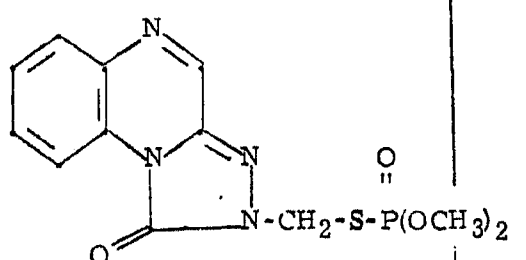
Unas 20 larvas de moscas (*Lucilia cuprina*) son introducidas en un tubito de ensayo que contiene aproximadamente 2 cm³ de musculatura de caballo. A esta carne de caballo se aplican 0,5 ml

de la preparacion de sustancia activa. Al cabo de 24 horas, se determina el grado de destruccion en %, significando 100 % que fueron matadas todas las larvas, y 0 % significa que no fue matada ninguna larva.

Las sustancias ensayadas, sus cantidades aplicadas y los resultados obtenidos son apreciables de la siguiente Tabla 5:

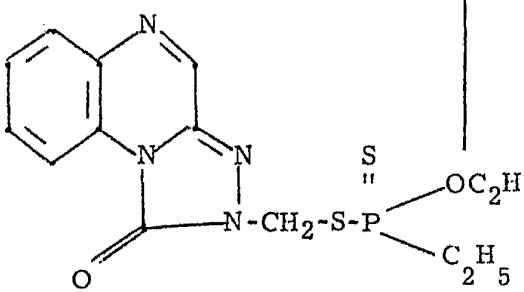
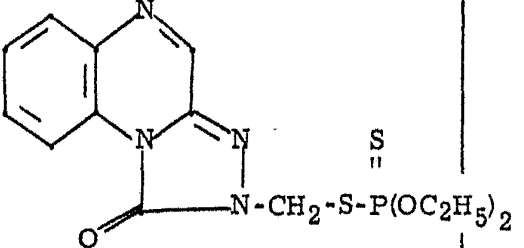
Tabla 5

(Ensayo con larvas parasitarias de moscas)

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en ppm	grado de destruccion en % (Lucilia cuprina res.)
 <p>10</p>	100	100
	10	100
 <p>15</p>	100	100
	30	100
	10	100
	3	100
 <p>20</p>	100	100
	10	100
	1	100
25		

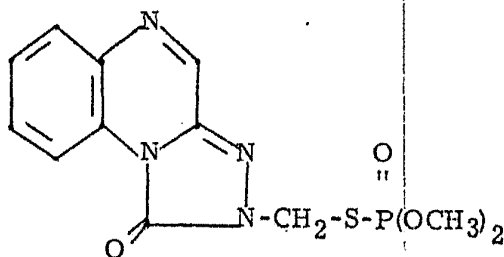
T a b l a 5. (continuación)

(Ensayo con larvas parasitarias de moscas)

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en ppm	grado de destrucción en % (Lucilia cuprina res.)
	<p>100 30 10</p>	<p>100 100 100</p>
	<p>100 10 1</p>	<p>100 100 100</p>

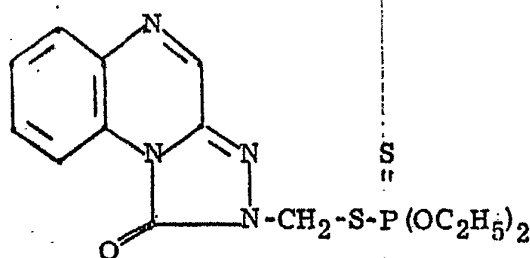
Ejemplos de Preparación

Ejemplo 1.



1 A 57 g (0,36 moles) de la sal de amonio del
ester del ácido O,O-dimetiltiolfosforico en 350 ml de acetonitrilo, se
agregan 70 g (0,3 moles) de 2-clorometil-3-oxo-1,2,4-triazolobenzopira-
cina y se agita la solución de reacción durante 2 horas a 50°C. Se la filtra
5 en caliente, se elimina el disolvente por destilación y se agrega agua al
residuo. Se vuelve a recoger por succión, se recrystaliza en acetona y se
obtienen 32 g (31,5 % de la teoría) del éster del ácido O,O-dimetil-S-[3-
oxo-1,2,4-triazol(2)ilbenzopiracínometil]-tiolfosfórico en forma de
cristales finos amarillos con el punto de fusión de 125°C.

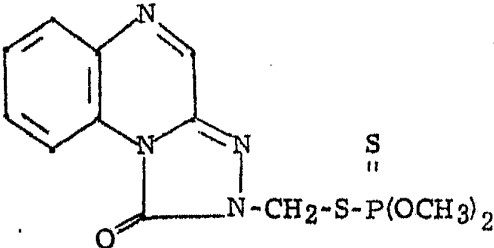
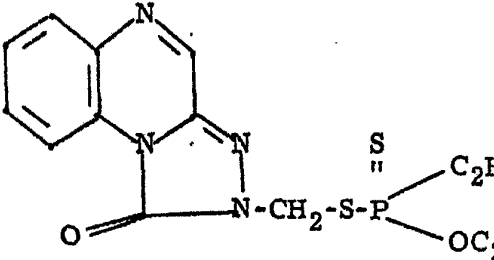
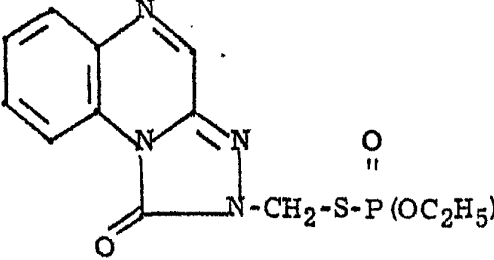
10 Ejemplo 2.



A 73 g (0,36 moles) de la sal de amonio del
diéster del ácido O,O-dietiltionotiolfosfórico disueltos en 300 ml de ace-
tona, se agregan 70 g (0,3 moles) de 2-clorometil-3-oxo-1,2,4-triazolo-
benzopiracina, con lo que no se produce calor de reacción. Después de
20 una agitación durante una hora a 50°C, se enfría la mezcla de reacción,
se la filtra y se elimina el disolvente por destilación. Al residuo se agrega
agua, se recoge por succión y se recoge en tolueno. Se seca la fase orgá-
nica y se elimina el disolvente por destilación. Se obtienen 97 g (84 % de
la teoría) del éster del ácido O,O-dietil-S-[3-oxo-1,2,4-triazolobenzopiracín(2)ilmetil]-
25 tionotiolfosfórico. Se recrystaliza la sustancia en ace-

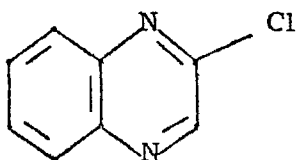
1 tonitrilo; se obtienen agujas amarillas con un punto de fusion de 100°C.

Analogamente a los Ejemplos 1 y/o 2, pueden prepararse los siguientes compuestos:

Ejemplo No.	constitución	datos físicos (punto de fusion °C, indice de refracción)	rendimiento (% de la teoría)
3		123	60,5
4		122	80
5		n ²¹ _D : 1,5890	45

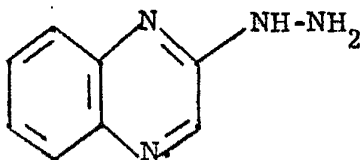
Las sustancias a emplear como productos de partida son preparadas por ejemplo como sigue:

1
a)



5 Una mezcla de 74 g (0,5 moles) de 2-hidroxi-
benzopiracina, de 12 g de dimetilanilina y de 250 ml de oxícloruro de
fosforo, es calentada durante 10 minutos con reflujo. A aproximadamente
80°C queda todo disuelto; la solución de reacción es enfriada, vertida
10 sobre hielo y recogida por succión. Después del secamiento del residuo
sobre arcilla, se recoge el primero en eter de petróleo y se lo recoge por
succión sobre carbón activo. Se concentra la solución de reacción por
evaporación y se obtienen 78 g (87,5 % de la teoría) de 2-clorobenzopira-
cina con un punto de fusión de 48-49°C.

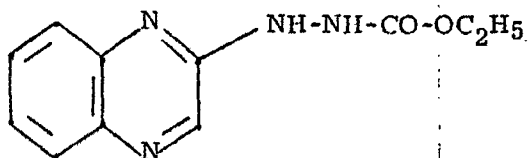
15
b)



20 A una mezcla de 400 ml de etanol absoluto y
400 ml de hidrato de hidracina se agregan 165 g (1 mol) de la sustancia
descrita bajo a) y por ligera refrigeración se mantiene la temperatura
a 40°C. Se agita todavía durante 3 horas, se recoge por succión el preci-
pitado y se lo lava con agua. Se obtienen 137 g (85,5 % de la teoría) de
2-hidracinobenzopiracina con un punto de fusión de 162°C (descomposición)
25 como polvo de color anaranjado.

1

c)



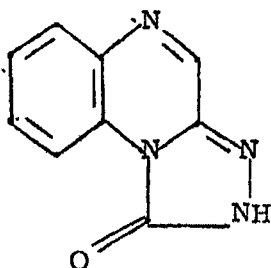
5

10

A 128 g (0,8 moles) de 2-hidrácino-benzopiracina en 2 litros de etanol seco se agregan 152 g (0,96 moles) de ester dietílico de ácido pirocarbonico, manteniéndose la solución de reacción por una leve refrigeración a la temperatura de 35°C. Terminada el desarrollo de CO₂, se cristaliza un producto. Se agita la mezcla de reacción todavía durante 30 minutos y entonces se recoge por succión. Se obtienen 165 g (88,5 % de la teoría) de 2-(2'-etoxicarbonilhidracino)-benzopiracina como polvo amarillo del punto de descomposición de 180-190°C.

15

d)

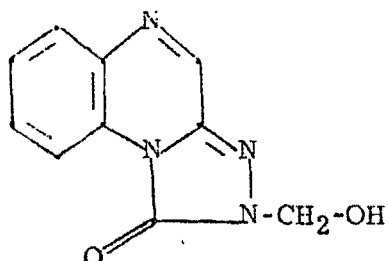


20

25

A 265 g (0,66 moles) de hidróxido de sodio en 660 ml de agua se agregan 138 g (0,6 moles) de la sustancia descrita bajo c). Se deja la mezcla de reacción en reposo sobre el baño de agua durante 3 horas a 80°C. La solución turbia es filtrada en caliente, enfriada y acidificada y el precipitado es recogido por succión. Se obtienen 101 g (90 % de la teoría) de 3-oxo-1,2,4-triazol-2H-benzopiracina con el punto de fusión de 298°C como polvo amarillo no recristalizable.

e)



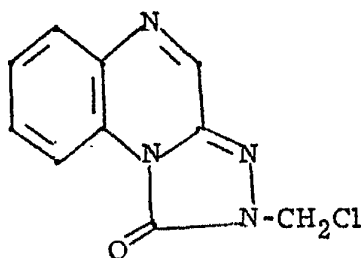
5

10

Una mezcla de 560 ml de formaldehído y de 93 g de 3-oxo-1, 2, 4-triazol-2H-benzopiracina es calentada sobre el baño maría. Al principio, la mezcla se torna espesa para entonces volver a ser un poco más fluida. Se deja la mezcla de reacción en reposo durante 2 horas a 80°C, entonces se la enfria, se recoge por succión el precipitado y se lo lava con agua. Se obtienen 99 g (91,5 % de la teoría) de 2-hidroximetil-3-oxo-1, 2, 4-triazol-benzopiracina como polvo amarillo del punto de fusión de 204°C (descomposición).

15

f)



20

A una mezcla de 86,5 g (0,4 moles) de 2-hidroximetil-3-oxo-1, 2, 4-triazol-benzopiracina en 400 ml de cloruro de metileno y 2 ml de dimetilformamida, se agregan 68,5 g (0,48 moles; 42 ml) de cloruro de tionilo, manteniéndose la temperatura de reacción por leve refrigeración a 35°C. Después de una agitación durante 2 horas, se somete la mezcla de reacción a la destilación y al residuo se agrega

25

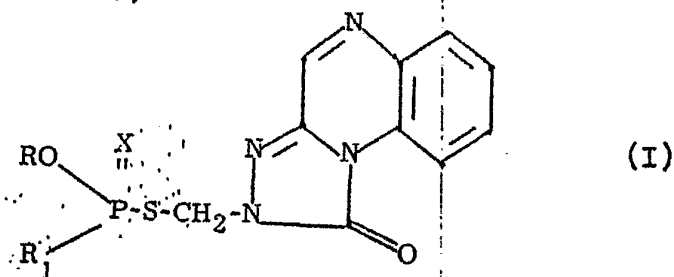
1 agua. La solución acuosa es ajustada con bicarbonato de so-
 dio a la reacción neutra y es filtrada a succión. Se obtie-
 nen 90 g (95,5 % de la teoría) de 2-clorometil-3-oxo-1,2,4-
 triazolbenzopiracina con un punto de fusión de 178°C. Los
5 cristales amarillos pueden recristalizarse en acetonitrilo.

 Descrita suficientemente la naturaleza
 del invento, así como la manera de realizarse en la práctica,
 debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente in-
 dicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en
10 cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar éste-
res de ácidos S-triazolobenzopiracinometil(tiono)tiol-fos-
fóricos(fosfónicos), de fórmula:

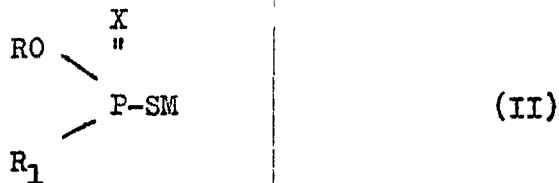
15



20

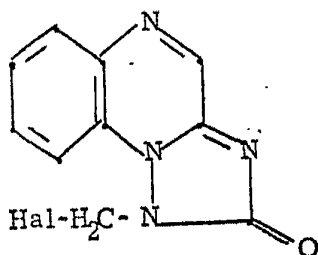
en la que R es alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, R₁ es
alquilo o alcoxi cada uno con 1 a 4 átomos de carbono y X
es oxígeno o azufre; caracterizado porque ésteres de ácidos
(tiono)tiolfosfóricos(fosfónicos) de fórmula

25



1 en la cual R, R₁ y X tienen los significados arriba defi-
nidos y M representa hidrógeno o un equivalente de álcali de
metal alcalinoterreo o de amonio, se hacen reaccionar con
2-halogenometil-3-oxo-(1,2,4-triazolobenzopiracina de fórmula

5



(III)

10 en la cual Hal representa hidrógeno, eventualmente en pre-
sencia de un aceptor de ácido y eventualmente en presencia
de un disolvente o diluyente, a temperaturas entre 0 y
120°C, con preferencia entre 40 y 50°C.

2.- Procedimiento para preparar ésteres
de ácidos S-triazolobenzopiracinaometil(tiono)tiol-fosfó-
ricos(fosfónicos), tal y como queda sustancialmente descrito
en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 32 hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid

- 9 ABR. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GONZALEZ AGUIRRE Y MUÑOZ
D. P. Fernández L. García Fernández