

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

483.483

ES

11

21

22

NUMERO

FECHA DE PRESENTACION

20 AGO. 1979

A3

(CASE 5-8548/8550/1+2/=)

**PATENTE DE INTRODUCCION**

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente memoria y en conformidad con la memoria actual.

47 FECHA DE PUBLICACION	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07D 249/12; C07F 9/65; A01N 9/36
-------------------------	---

59 TITULO DE LA INVENCIÓN  "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE 1,2,4-TRIAZOL CONTENIENDO FOSFORO".
--

60 PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION  Patente britanica nº 1 456 033 de fecha 7 Diciembre de 1973.
--

71 SOLICITANTE (S)  CIBA-GEIGY AG.
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  BASILEA (Suiza)
--

73 INVENTOR (ES)  Dr. Beat Böhner, Dag Dawes y Willy Meyer.
---

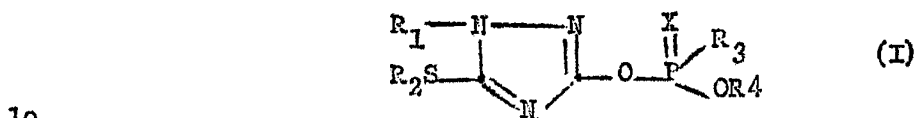
73 TITULAR (ES)  CIBA-GEIGY AG.
---------------------------------------

74 REPRESENTANTE  D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.
--

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a derivados de 1,2,4-triazol que contienen fósforo, dotados de propiedades pesticidas.

5 De conformidad con el presente invento se proporcionan compuestos de la fórmula



en donde

X representa un átomo de oxígeno o de azufre,

15  $R_1$  representa un átomo de hidrógeno, un grupo de alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, un grupo de cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono, un grupo de fenilo insustituído o sustituido, o un grupo de bencilo o fenetilo insustituído o nuclear-

20  $R_2$  representa un grupo de alquenilo o alquinilo insustituído o halogen-sustituído (por ejemplo cloro) con 2 a 12 átomos de carbono, un grupo de fenilo sustituido, un grupo de bencilo o fenetilo nuclear sustituido, o un grupo de difenilmetilo, beta-naftilo, beta naftilmetilo o

25



30 insustituído

$R_3$  representa un grupo de alquilo, alcoxilo o

alquiltio con 1 a 12 átomos de carbono, un grupo amínico, un grupo de monoalquilamino con 1 a 12 átomos de carbono, o un grupo de dialquilamino con 1 a 12 átomos de carbono en cada fracción alifática, y  
5  $R_4$  representa un grupo de alquilo con 1 a 12 átomos de carbono.

Los grupos de alquilo de las fracciones alifáticas de los grupos de alcoxilo, alquiltio, monoalquilamino y dialquilamino y los grupos de alquenilo y alquinilo pueden ser de cadena lineal o de cadena ramificada.  
10 Los grupos de alquinilo y alquenilo preferidos contienen de 2 a 6 y de 3 a 5 átomos de carbono respectivamente.

Ejemplos de estos radicales incluyen: metilo, metoxilo, metiltio, etilo, etoxilo, etiltio, propilo, propoxilo, propiltio, isopropilo, isopropoxilo, isopropiltio, n-butilo, isobutilo, butilo secundario y terciario, n-pentilo, n-hexilo y sus isómeros, n-pentiltio, metilamino, dimetilamino, alilo, metalilo y propargilo.  
15

Los radicales de cicloalquilo posibles para  $R_1$  tienen, de preferencia, de 3 a 6 átomos de carbono en el anillo.  
20

Los grupos de fenilo, bencilo y fenetilo representados por  $R_1$  pueden estar insubstituidos o nuclear-substituidos, por ejemplo por metoxilo, átomos de halógeno tal como flúor, cloro, bromo y/o yodo, de preferencia cloro, nitro, alquilo con 1 a 5 átomos de carbono y/o haloalquilo con 1 a 5 átomos de carbono.  
25

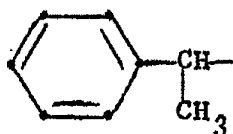
El presente invento, proporciona compuestos de la fórmula I en donde  $R_2$  representa un grupo de alquenilo o alquinilo insubstituido o halogen-substituido con 2 a 12 átomos de carbono. De estos compuestos son im-  
30

portantes debido a su acción aquellos en donde  $R_1$  representa hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono, fenilo insubstituido o fenilo que está mono- o poli-substituido por flúor, cloro, bromo, trifluorometilo, nitro y/o metilo,  $R_2$  representa alqueno o alquinilo, cada uno con 5 átomos de carbono a lo sumo, que está mono- o disubstituido por cloro,  $R_3$  representa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 6 átomos de carbono, alquiltio con 1 a 6 átomos de carbono, amino, alquilamino con 1 a 6 átomos de carbono, alquiltio con 1 a 6 átomos de carbono, amino, alquilamino con 1 a 6 átomos de carbono, o dialquilamino con 1 a 6 átomos de carbono en cada fracción alifática,  $R_4$  representa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono y X representa oxígeno o azufre.

Los compuestos preferidos son aquellos de la fórmula I en donde  $R_1$  representa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono o cicloalquilo con 3 a 6 átomos de carbono,  $R_2$  representa alilo, metililo, 2-butenilo, 4-cloro-2-butenilo o propargilo,  $R_3$  representa metoxilo, etoxilo, o etilamino,  $R_4$  representa metilo o etilo y X representa azufre.

Sin embargo, los compuestos particularmente preferidos son aquellos de la fórmula I en donde  $R_1$  representa metilo, etilo, isopropilo o ciclopentilo,  $R_2$  representa alilo, metililo, 2-butenilo, 4-cloro-2-butenilo o propargilo,  $R_3$  representa etoxilo o metilamino,  $R_4$  representa etilo y X representa azufre.

El invento proporciona también compuestos de la fórmula I en donde  $R_2$  representa un grupo de fenilo bencilo o fenotilo nuclear-substituido o un grupo de difenilmetilo, beta-naftilo, beta-naftilmetilo o

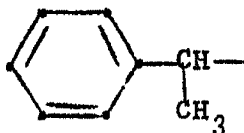


5 insubstituido

Ejemplos de posibles sustituyentes nucleares de los radicales de fenilo, bencilo y fenetilo representados por R<sub>2</sub> son uno o mas átomos de halógeno, diferentos o similares, tal como flúor, cloro, bromo y/o yodo y/o alquilo, alcoxilo, alquiltio, haloalquilo, nitro, ciano, amino, monoalquilamino y dialquilamino, acetilamino, metil-  
10 sulfonilo y/o carbamoilo.

Entre estos compuestos se prefieren debido a su actividad, aquellos en donde R<sub>1</sub> representa hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, ciclopentilo o fenilo insubstituido, R<sub>2</sub> representa fenilo o bencilo que está mono- o poli-substituido por halógeno, alquilo con 1  
15 a 6 átomos de carbono, metoxilo, metiltio, metilsulfonilo, trifluorometilo, acetilamino, carbamoilo, ciano y/o nitro, o representa difenilmetilo, beta-naftilo o

20

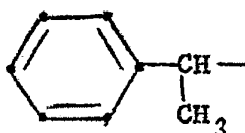


insubstituido, R<sub>3</sub> representa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 6 átomos de carbono, alquiltio con 1 a 6 átomos de carbono, amino, alquilamino o dialquilamino, cada fracción de alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, R<sub>4</sub> representa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono y X  
25 representa oxígeno o azufre.

30 Sin embargo, los compuestos particularmente preferidos son aquellos de la fórmula I en donde R<sub>1</sub>

representa alquilo con 1 a 3 átomos de carbono o ciclopentilo,  $R_2$  representa bencilo que está mono- o poli-substituido por fluor, cloro, bromo, nitro, y/o metilo, o representa

5



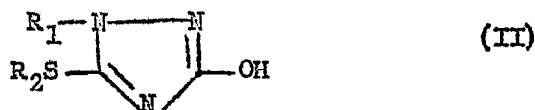
o difenilo insubstituido,  $R_3$  representa etoxilo o propil-tio,  $R_1$ , representa etilo, y X representa azufre.

10

Los compuestos de la fórmula I pueden prepararse siguiendo métodos análogos a los métodos que son de por sí conocidos, por ejemplo,

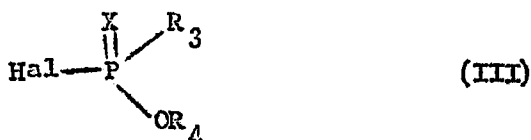
a) haciendo reaccionar un hidroxí-triazol de la fórmula

15



en presencia de un aceptor de ácido con un compuesto de la fórmula

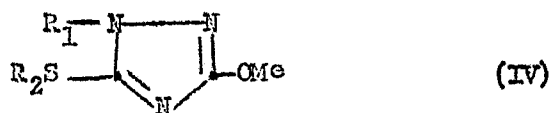
20



o bien

b) haciendo reaccionar un hidroxí-triazol de la fórmula

25



30

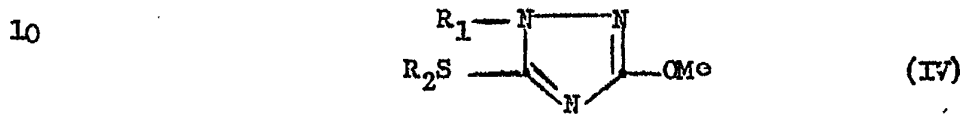
con un compuesto de la fórmula

---

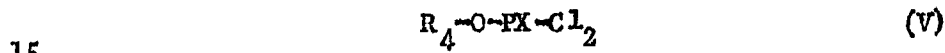


5 o bien

c) en el caso en donde  $\text{R}_3$  es un grupo de amino, monoalquilamino o dialquilamino tal como se ha definido, haciendo reaccionar un hidroxil-triazol de la fórmula

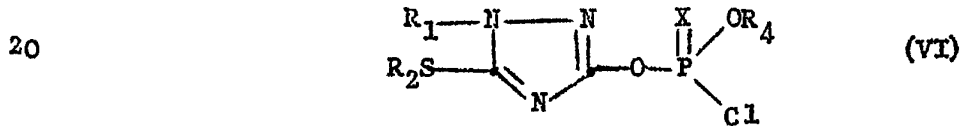


con un compuesto de la fórmula



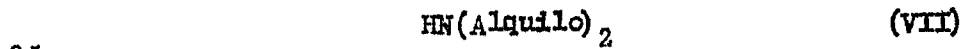
15

y haciendo reaccionar, subsiguientemente, el producto intermedio de la fórmula



20

con el compuesto de la fórmula



25



30



en donde

$R_1$  a  $R_4$  y X tienen el significado expuesto para la fórmula I,

5 Hal representa un átomo de halógeno, en particular cloro o bromo,

Me representa un metal monovalente, especialmente un metal alcalino y

Alkyl es un radical alquilico de 1 a 12 átomos de carbono.

10 Ejemplos de aceptores de ácido apropiados son: aminas terciarias, tal como trietilamina, dimetil-anilina, piridina, bases inorgánicas tal como hidroxidos y carbonatos de metales alcalinos y metal alcalinoterreos, de preferencia carbonato sódico y potásico.

15 Las reacciones pueden tener lugar, de preferencia, en disolventes o diluyentes que sean inertes frente a los reactivos. Los ejemplos apropiados de estos disolventes o diluyentes son: hidrocarburos aromáticos, por ejemplo benceno, tolueno, hidrocarburos halogenados, clorobenceno, policlorobencenos, bromobenceno, alcanos clorados  
20 con 1 a 3 átomos de carbono, éteres, por ejemplo dioxano, tetrahidrofurano, ésteres, por ejemplo acetato de etilo, cetonas, por ejemplo acetona, metil-etil-cetona, dietil-cetona, nitrilos, por ejemplo acetonitrilo.

25 Los materiales de partida de las fórmulas II y IV son nuevos y pueden sintetizarse en modo análogo al método descrito en la patente belga 792<sup>1</sup>449. También es posible preparar los materiales de partida haciendo reaccionar un derivado de 5-halo-3-hidroxi-1,2,4-triazol con  
30 sales metálicas de mercaptanos correspondientes.

Los compuestos de la fórmula I tienen ac-

tividad pesticida. Por consiguiente el invento proporciona también un método para combatir pestes cuyo método comprende aplicar a las pestes o a un lugar infestado con o susceptible de ser infestado con las pestes un compuesto de la fórmula I. En particular los compuestos de la fórmula I son aptos para combatir insectos de las familias: Aphididae, Gryllidae, Gryllotalpidae, Tettigoniidae, Cimicidae, Pyrrhocoridae, Reduviidae, Aphididae, Delphacidae, Diaspididae, Pseudococcidae, Chrysomelidae, Coccinellidae, Bruchidae, Scarabaeidae, Dermestidae, Tenebrionidae, Curculionidae, Tineidae, Noctuidae, Lymantriidae, Paralidae, Galleriidae, Culicidae, Tipulidae, Stomoxidae, Muscidae, Calliphoridae, Truperidae, Pulicidae, Así como Acaridae de las familias: Ixodidae, Argasidae, Tetranychidae, Dermanyssidae.

Con la adición de otros insecticidas y/o acaricidas es posible mejorar sustancialmente la actividad insecticida o acaricida y así adaptarlos a las circunstancias del momento.

Ejemplos de estos aditivos apropiados son: otros compuestos de fósforo orgánicos, nitrofenoles y sus derivados; piretrinas; formamidinas; ureas, carbamatos e hidrocarburos clorados.

En adición a las propiedades antes citadas los compuestos de la fórmula I pueden exhibir también actividad microbicida. Así pues una serie de estos compuestos exhibe actividad bactericida. Sin embargo son activos, principalmente, contra hongos, especialmente contra hongos fitopatogénicos pertenecientes a las clases siguientes: Oomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Donteromycetes.

Los compuestos de la fórmula I exhiben

ben también una actividad fungitóxica contra hongos que atacan las plantas a partir del terreno. Las nuevas sustancias activas son también apropiadas para tratar semillas, frutos, tubérculos, etc. del ataque de infecciones fúngicas. Los compuestos de la fórmula I son también apropiados para combatir nemátodos fitopatógenicos.

Los compuestos de la fórmula I pueden utilizarse como sustancia activa pura o en forma de composición; en forma de composición sólida junto con un extendedor sólido y, opcionalmente, un agente tensoactivo o en forma de composición líquida junto con un diluyente líquido y un agente tensoactivo. Las composiciones pueden contener sustancias convencionalmente utilizadas en la tecnología de la formulación, por ejemplo sustancias naturales o regeneradas, disolventes, dispersantes, agentes humectantes, adhesivos, espesantes, ligantes y/o fertilizantes.

Para aplicación los compuestos de la fórmula I pueden elaborarse en forma de polvos, emulsiones concentradas, gránulos, dispersiones, pulverizaciones, soluciones o suspensiones, en la formulación convencional que se utiliza comúnmente en la tecnología de la aplicación. Puede citarse también inmersión y pulverización de ganado en donde se utilizan los preparados acuosos.

Las composiciones de conformidad con el invento pueden elaborarse en forma conocida, por ejemplo, mezclando y/o molturando íntimamente sustancias activas de la fórmula I con los extendedores apropiados, opcionalmente con la adición de dispersantes o disolventes que sean inertes frente a las sustancias activas. Las sustancias activas pueden adoptar y utilizarse en las formas siguientes:

Formas sólidas:

polvos, agentes de control, gránulos, gránulos revestidos, gránulos impregnados y gránulos homogéneos.

Formas líquidas:

- 5 a) sustancias activas que son dispersables en agua: polvos humectables, pastas, emulsiones;  
b) soluciones.

10 El contenido de sustancia activa en los agentes anteriormente descritos está comprendido, generalmente, entre 0,1% y 95%, en cuya conoxión debe decirse que, en el caso de aplicación a partir de un aeroplano o de otro medio apropiado de aplicación, es posible utilizar concentraciones de hasta el 99,5% o aún de sustancia activa pura.

15 Las sustancias activas de la fórmula I pueden formularse, por ejemplo, como sigue:

Polvos

Se utilizan las sustancias siguientes para preparar

- a) un polvo al 5% y b) un polvo al 2 %:

20 a) 5 partes de sustancia activa

95 partes de talco

b) 2 partes de sustancia activa

1 parte de ácido silícico altamente dispersado

97 partes de talco

25 Las sustancias activas se mezclan con los extendedores y se molduran.

Gránulos

Las sustancias siguientes se utilizan para producir gránulos al 5%:

30 5 partes de sustancia activa,

0,25 partes de epíclorhidrina,

0,25 partes de éter octil-poliglicólico,

3,50 partes de polietilenglicol,  
91 partes de caolín (granulometría 0,3 - 0,8 mm).

La sustancia activa se mezcla con  
epiclorhidrina y se disuelve con 6 partes de acetona; luego  
5 se adiciona el polietilenglicol y el éter cetil-poliglicó-  
lico. La solución resultante se rocía sobre caolín y se  
evapora a continuación la acetona en vacío.

polvo humectable:

Los constituyentes que siguen se utili-  
10 zan para la preparación de a) un polvo humectable al 40%,  
b) y c) al 25% y d) al 10%:

a) 40 partes de sustancia activa,  
5 partes de lignin-sulfonato sódico,  
1 parte de dibutil-naftalen-sulfonato sódico,  
15 54 partes de ácido silícico.

b) 25 partes de sustancia activa,  
4,5 partes de lignin-sulfonato cálcico,  
1,9 partes de mezcla de greda de Champagne hidroxietil-  
celulosa (1:1)  
20 1,5 partes de dibutil-naftalen-sulfonato sódico,  
19,5 partes de ácido silícico,  
19,5 partes de greda de Champagne,  
28,1 partes de caolín.

c) 25 partes de sustancia activa,  
25 2,5 partes de isoocetilfenoxi-polioxietilen-etanol,  
1,7 partes de mezcla de greda de Champagne/hidroxietil-  
celulosa (1:1)  
8,3 partes de aluminio-silicato sódico,  
16,6 partes de kieselgur,

30 46 partes de caolín.  
d) 10 partes de sustancia activa,

3 partes de una mezcla de las sales sódicas de sulfatos saturados de alcohol graso,

5 partes de condensado de ácido naftalensulfónico/formaldehído,

5 82 partes de caolín.

Las sustancias activas se mezclan íntimamente en mezcladoras apropiadas con los aditivos, molidose luego la mezcla en molinos y rodillos apropiados. Se obtienen polvos humectables que pueden diluirse con agua para proporcionar suspensiones de cualquier concentración deseada.

Concentrados emulgentes:

Se utilizan las sustancias siguientes para producir a) un concentrado emulgente al 10% y b) al 25%:

15 a) 10 partes de sustancia activa,

3,4 partes de aceite vegetal epoxidado,

3,4 partes de una combinación de emulgente constituida por éter poliglicólico de alcohol graso y sal de alquilaril-sulfonato cálcico,

20 40 partes de dimetilformamida,

43,2 partes de xileno,

b) 25 partes de sustancia activa,

2,5 partes de aceite vegetal epoxidado,

25 10 partes de una mezcla de alquilarilsulfonato/éter glicólico de alcohol graso,

5 partes de dimetilformamida,

57,5 partes de xileno.

A partir de estos concentrados es posible producir, mediante dilución con agua, emulsiones de cualquier concentración deseada.

**pulverización:**

Se utilizan los constituyentes siguientes para preparar una pulverización al 5%:

- 5           5 partes de sustancia activa
- 1 parte de epíclorhidrina,
- 94 partes de benceno (límites de ebullición 160°C-190°C).

Los ejemplos que siguen amplían la ilustración del presente invento.

**EJEMPLO 1.**

10    A) preparación de los materiales de partida

1-metil-3-hidroxi-5-propargilmercapto-1,2,4-triazol

15           Se adicionan 13,1 g de 1-metil-3-hidroxi-5-mercapto-1,2,4-triazol y 13,1 g de bromuro de propargilo a 100 cc de etanol. A esta suspensión se adicionan de una vez 11,1 g de trietilamina. La reacción exotérmica hace que la temperatura se eleve hasta 45°C. Después de un breve tiempo se segrega un producto amarillo de la solución límpida y se separa por filtración y se lava con agua. El material no disuelto se seca sobre P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

20

Análisis:	Hallado:	calculado:	p.f. 174-175°C
	C 42,6 %	42,59 %	
	H 4,3 %	4,17 %	
	N 24,6 %	24,83 %	
	S 19,5 %	18,95 %	

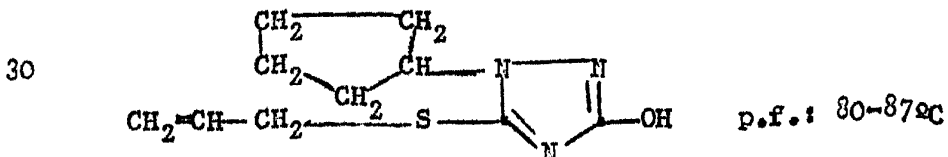
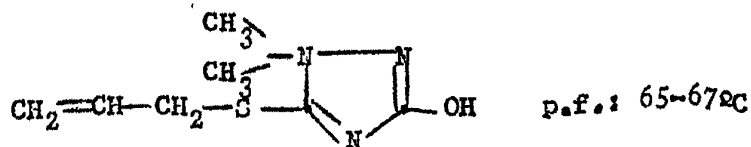
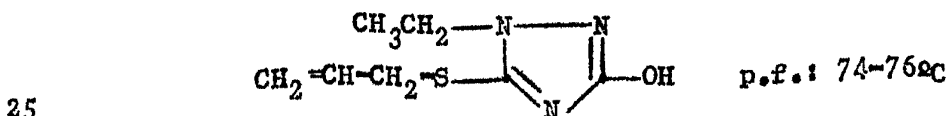
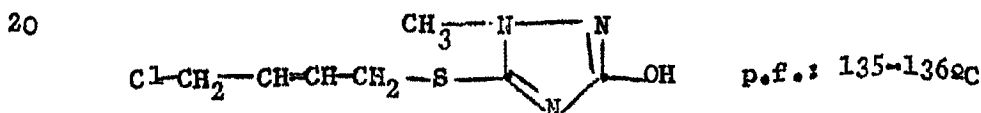
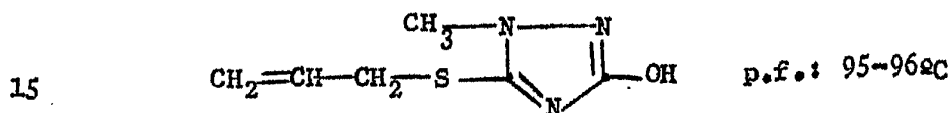
25    1-metil-3-hidroxi-15-(beta-metilil)mercapto-1,2,4-triazol.

30           Se adiciona, a la temperatura del ambiente, 11,1 g de trietilamina a una suspensión de 13,1 g de 1-metil-3-hidroxi-5-mercapto-1,2,4-triazol en 100 cc de etanol. La reacción exotérmica hace que la temperatura se eleve hasta 45°C. Se adicionan a la mezcla reaccional

10,0 g de cloruro de beta-metalilo. La solución que ahora es límpida se agita durante 15 minutos y se evapora. Se trata el residuo sólido con alrededor de 50 cc de agua y se separa por filtración el material sin disolver. Este material puede recristalizarse en acetonitrilo.

Analisis:	Hallado:	calculado	p.f. 101-103°C
	C 45,5 %	45,39 %	
	H 6,0 %	5,99 %	
	N 22,6 %	22,68 %	

De modo análogo se preparan también los compuestos siguientes:



B) Preparación de las sustancias activas:

Ester de ácido 0,0-diethyl-0-l-metil-5-propargiltio-1,2,4-triazolil-(3)-tiofosfórico.

5 Se somete a reflujo, durante 2 horas,  
en 300 cc de metil-etil-cetona, 16,9 g de l-metil-5-propargiltio-3-hidroxi-1,2,4-triazol y 13,8 g de carbonato potásico. Se enfría la mezcla a 40°C y luego se instilan, durante 10 minutos, 19 g de cloruro dietilfosfórico. Después de enfriarse la mezcla a la temperatura del ambiente se separan por filtración las sales insolubles y se concentra el filtrado en vacío. El aceite residual se purifica mediante cromatografía sobre una columna de gel de sílice con cloroformo como eluyente. Se separa por destilación el disolvente, lo que da un aceite amarillo claro de la fórmula:

15

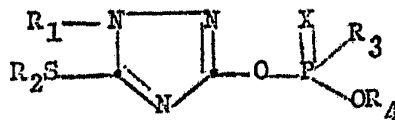


con un índice de refracción de  $n_D^{20} = 1,5232$ .

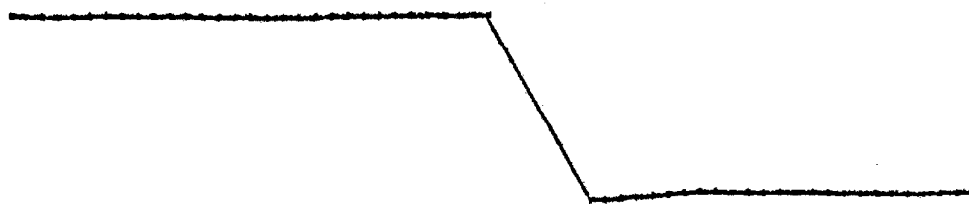
20

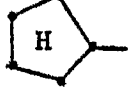
De modo análogo se prepararon también los compuestos siguientes:

25



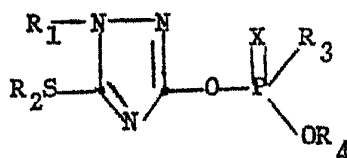
30



R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Datos físicos
CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> =1,5209
5 CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =C-CH <sub>2</sub> -   CH <sub>3</sub>	S	NH-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> =1,5400
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CH=CH-CH <sub>2</sub> -	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> =1,5200
CH <sub>3</sub>	Cl-CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> =1,5232
10 CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	S	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> =1,5321
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> =1,5125
(1) C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> =1,5103
15 	Cl-CH=C-CH <sub>2</sub> -   Cl	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> =1,5256

También es posible preparar los compuestos siguientes de modo análogo:

20



25

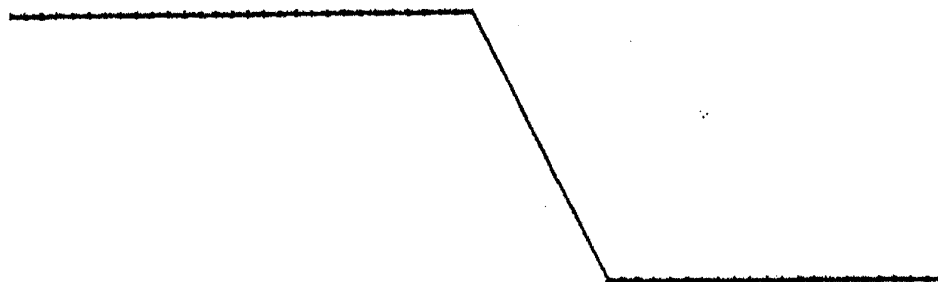


TABLA continuación

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Datos físicos
5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -	S	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -	S	NH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (n)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =C-CH <sub>2</sub> -	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	S	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
10	CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	S	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	S	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
15	CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	S	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
	CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	S	NH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (i)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
20	CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	O	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -	S	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	CH <sub>3</sub>	HC=C-CH <sub>2</sub> -	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
25	CH <sub>3</sub>	HC=C-CH <sub>2</sub> -	S	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
	CH <sub>3</sub>	HC=C-CH <sub>2</sub> -	S	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	CH <sub>3</sub>	HC=C-CH <sub>2</sub> -	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	CH <sub>3</sub>	HC=C-CH <sub>2</sub> -	S	NH-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
	CH <sub>3</sub>	HC=C-CH <sub>2</sub> -	S	NH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (n)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	

TABLA continuación

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Datos físicos
Cl,	HC=C-CH <sub>2</sub> -	S	NH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (i)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
CH <sub>3</sub>	HC=C-CH <sub>2</sub> -	O	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
5 CH <sub>3</sub>	HC=C-CH-   CH <sub>3</sub>	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
CH <sub>3</sub>	HC=C-CH-   CH <sub>3</sub>	S	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
CH <sub>3</sub>	HC=C-CH-   CH <sub>3</sub>	S	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
10 CH <sub>3</sub>	HC=C-CH-   CH <sub>3</sub>	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
CH <sub>3</sub>	HC=C-CH-   CH <sub>3</sub>	S	NH-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
CH <sub>3</sub>	HC=C-CH-   CH <sub>3</sub>	S	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
15 CH <sub>3</sub>	HC=C-C-   CH <sub>3</sub>	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
CH <sub>3</sub>	HC=C-C-   CH <sub>3</sub>	S	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
20 CH <sub>3</sub>	Cl-CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
CH <sub>3</sub>	Cl-CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -	S	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
CH <sub>3</sub>	Cl-CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
CH <sub>3</sub>	Cl-CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -	S	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
CH <sub>3</sub>	Cl-CH=CH-CH <sub>2</sub> -	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
25 CH <sub>3</sub>	Cl-CH=CH-CH <sub>2</sub> -	S	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
CH <sub>3</sub>	Cl-CH=CH-CH <sub>2</sub> -	S	NH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (r)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
CH <sub>3</sub>	Cl   CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> -	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	

TABLA continuación



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Datos físicos
5	CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \end{array}$	S	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
	CH <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \end{array}$	S	NH-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \end{array}$	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
10	CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{Cl}-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_2- \end{array}$	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	HC≡C-CH <sub>2</sub> -	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	HC≡C-CH-	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
15	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \end{array}$	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	(n)C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	(n)C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	HC≡C-CH <sub>2</sub> -	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
20	(i)C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	HC≡C-CH <sub>2</sub> -	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	(i)C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	HC≡C-CH-	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	(i)C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	(i)C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \end{array}$	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
25	(i)C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{Cl}-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_2- \end{array}$	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
		$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
		HC≡C-CH <sub>2</sub> -	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
30						

TABLA continuación
















	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Datos físicos
5		HC=C-CH-   CH <sub>3</sub>	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
		CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
		CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -	S	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
10		CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -	S	NH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
		CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -	S	NH-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
		CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -	S	NH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (n)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
15		CH <sub>2</sub> =C-CH <sub>2</sub> -   CH <sub>3</sub>	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
		CH <sub>2</sub> =C-CH <sub>2</sub> -   CH <sub>3</sub>	S	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
		CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> -   CH <sub>3</sub>	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
20		CH <sub>2</sub> =C-CH <sub>2</sub> -   CH <sub>3</sub>	S	NH-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
		CH <sub>2</sub> =C-CH <sub>2</sub> -   CH <sub>3</sub>	S	NH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (l)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
25		CH <sub>1</sub> -CH-CH-CH <sub>2</sub> -	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
		HC=C-CH <sub>2</sub>	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
		HC=C-CH <sub>2</sub> -	S	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
30		HC≡C-CH <sub>2</sub> -	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	

TABLA continuación















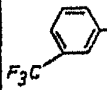
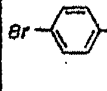
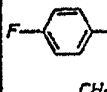
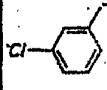
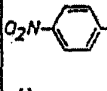

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Datos físicos
5		HC≡C-CH <sub>2</sub> -	S	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (n)	
		HC≡C-CH <sub>2</sub> -	S	NH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
		HC≡C-CH <sub>2</sub> -	S	NH-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
10		HC≡C-CH <sub>2</sub> -	S	NH-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (n)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
		HC≡C-CH <sub>2</sub> -	S	SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (n)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
		HC≡C-CH <sub>2</sub> -	O	SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (n)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
15		HC≡C-CH-   CH <sub>3</sub>	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
		HC≡C-CH-   CH <sub>3</sub>	S	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
		HC≡C-CH-   CH <sub>3</sub>	S	NH-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
20		HC≡C-CH-   CH <sub>3</sub>	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
		HC≡C-C-   CH <sub>3</sub>	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
25		HC≡C-C-   CH <sub>3</sub>	S	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
		Cl-CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
30		HC≡C-CH <sub>2</sub> -	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	

TABLA continuación

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Datos físicos
5		HC≡C-CH <sub>2</sub> -	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
		HC≡C-CH <sub>2</sub> -	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
		HC≡C-CH <sub>2</sub> -	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
10		HC≡C-CH <sub>2</sub> -	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
		HC≡C-CH <sub>2</sub> -	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	H	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	H	CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -	S	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
15	H	CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	H	CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> -   CH <sub>3</sub>	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	H	CH <sub>2</sub> =C-CH <sub>2</sub> -   CH <sub>3</sub>	S	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
20	H	CH <sub>2</sub> =C-CH <sub>2</sub> -   CH <sub>3</sub>	S	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (n)	
		CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	H	CH <sub>2</sub> =C-CH <sub>2</sub> -   CH <sub>3</sub>	S	NH-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (i)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
25	H	HC≡C-CH <sub>2</sub> -	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	H	HC≡C-CH <sub>2</sub> -	S	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
	H	HC≡C-CH <sub>2</sub> -	S	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
	H	HC≡C-CH <sub>2</sub> -	S	NH-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (n)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
30	H	HC≡C-CH-   CH <sub>3</sub>	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	

continuación

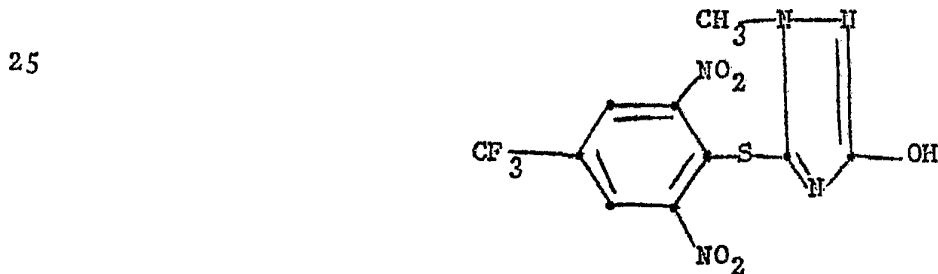
R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Datos físicos
5 H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{HC} \equiv \text{C} - \text{C} - \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
H	Cl-CH=CH-CH <sub>2</sub> -	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
10 H	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH}_2 \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	

EJEMPLO 2.-

A) preparación de los materiales de partida:

15  
1-metil-3-hidroxi-5-(2,6-dinitro-4-trifluorometilfenil)-  
mercapto-1,2,4-triazol

Se adicionaron 11,1 g de trietilamina a una suspensión de 13,1 g de 1-metil-3-hidroxi-5-mercapto-1,2,4-triazol y 29,8 g de 4-cloro-3,5-dinitrobenzotrifluoruro en 100 cc de etanol. se inicia una reacción exotérmica. se agita la mezcla reaccional durante 30 minutos y luego se deja enfriar la solución de color oscuro. se separa por filtración el precipitado, lo que da, después de purificación con agua abundante, el compuesto de la fórmula



con un punto de fusión de 187°C.

Análisis:	hallado:	calculado:
	C 33,1 %	32,90 %
	H 1,7 %	1,65 %
	F 15,9 %	15,60 %
5	N 19,0 %	19,17 %

1-metil-3-hidroxi-5-(2,6-diclorobencil)mercapto-1,2,4-triazol.

Se adiciona a la temperatura del ambiente 11,1 g de trietilamina a una suspensión de 13,1 g de 1-metil-3-hidroxi-5-mercaptotriazol y 27,4 g de cloruro de 2,6-diclorobencilo en 100 cc de etanol. La reacción exotérmica hace que la temperatura se eleve hasta alrededor de 45°C. Luego se agita la solución límpida durante 30 minutos y se evapora hasta sequedad. Se trata el residuo sólido con agua abundante y se separa por filtración el material sin disolver. Este se recristaliza en etanol/acetona.

Análisis:	Hallado:	Calculado:	p.f. 209°C
	C 41,5 %	41,39 %	
	H 3,2 %	3,13 %	
20	N 14,2 %	14,48 %	
	Cl 24,1 %	24,44 %	

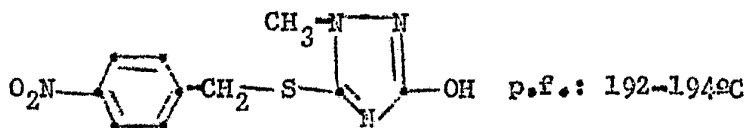
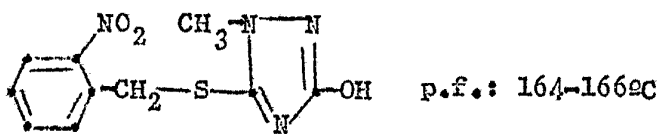
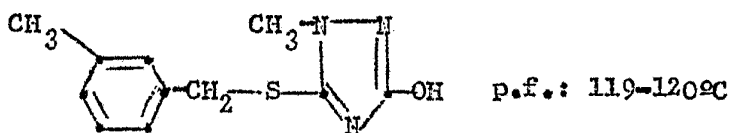
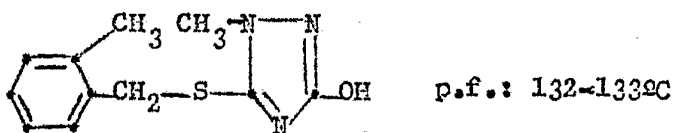
1-isopropil-5-(p-) clorofenilmercapto-3-hidroxi-1,2,4-triazol.

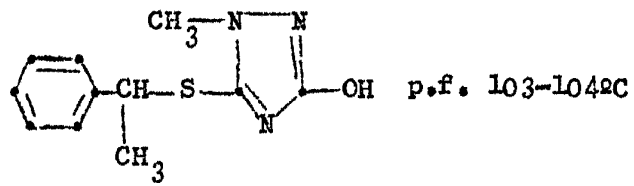
Se somete a reflujo, durante 15 horas 145 g de p-clorotiofenol, 80 g de hidroxido sódico y 161,5 g de 1-isopropil-5-cloro-3-hidroxi-1,2,4-triazol en 200 cc de agua. Después de enfriarse se acidifica la solución con ácido acético, luego se deja reposar durante 12 horas. Se recoge el producto cristalino precipitado mediante filtración con succión, se lava el producto de filtración con

una pequeña cantidad de agua y se seca en vacío. Luego, subsiguientemente, se recristaliza en acetonitrilo.

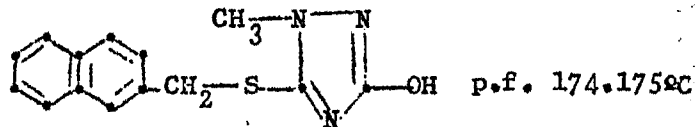
Análisis:	Hallado:	Calculado:
	C 48,5 %	49,0%
	H 4,7 %	4,5%
	Cl 13,6 %	13,2 %
	N 15,2 %	15,6 %
	S 12,0 %	11,9 %

De modo análogo se preparan los compuestos siguientes:





5



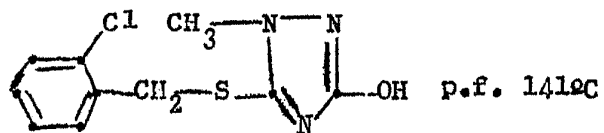
10



15



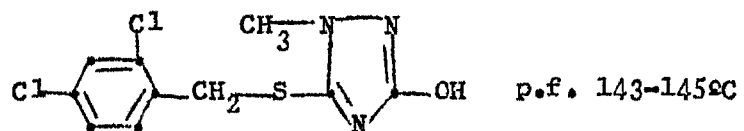
20

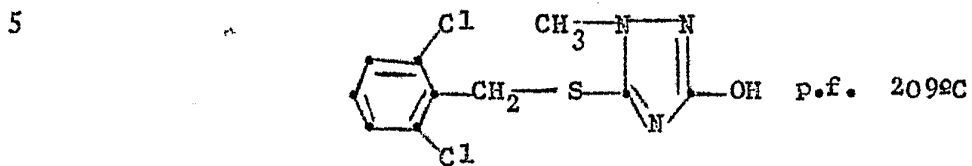
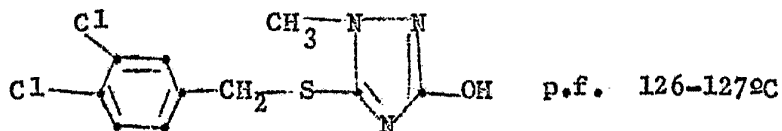


25

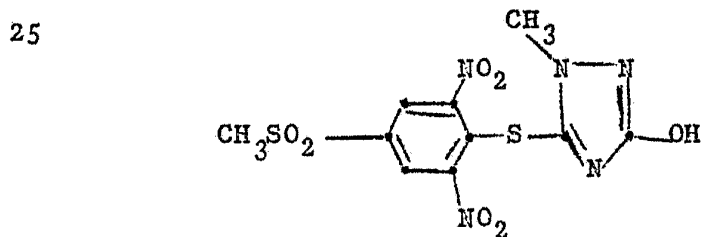
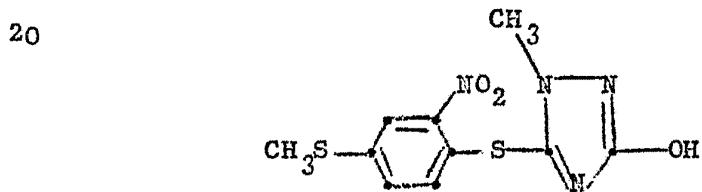
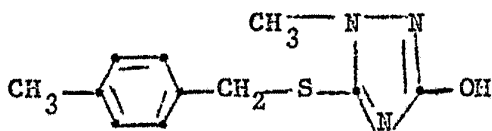
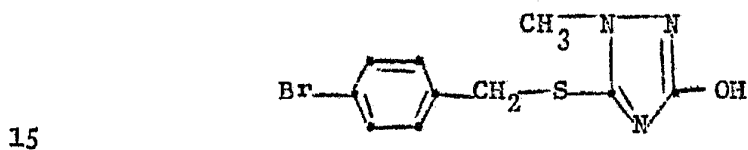


30



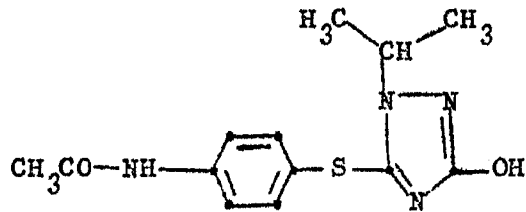
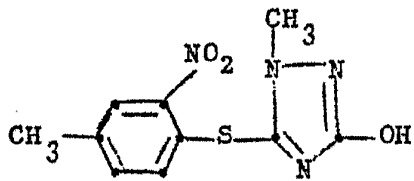
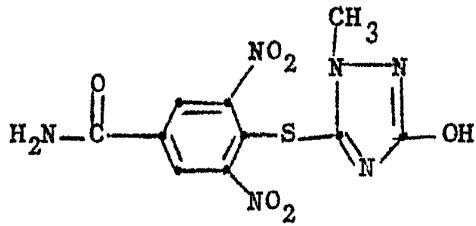
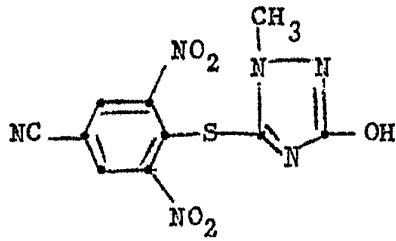
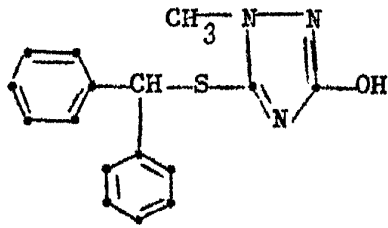
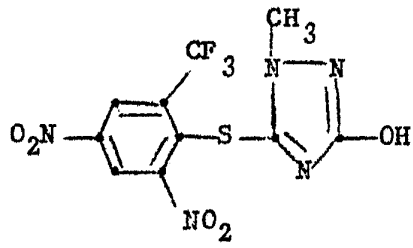


10 De modo análogo es también posible preparar los compuestos siguientes:

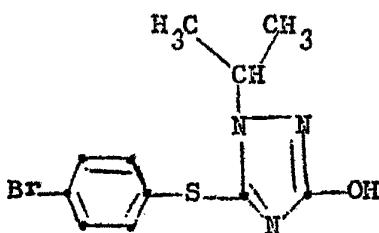


30

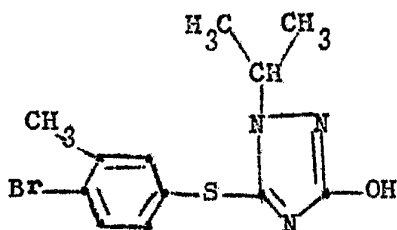
---



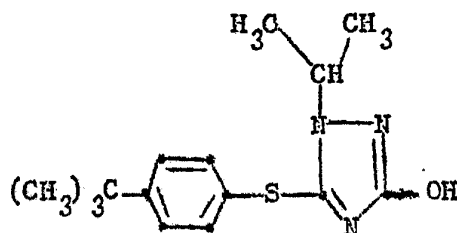
5



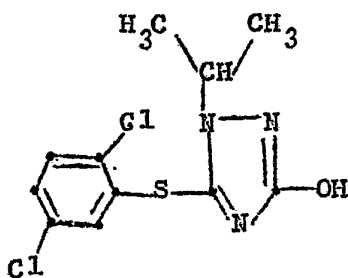
10



15



20



25

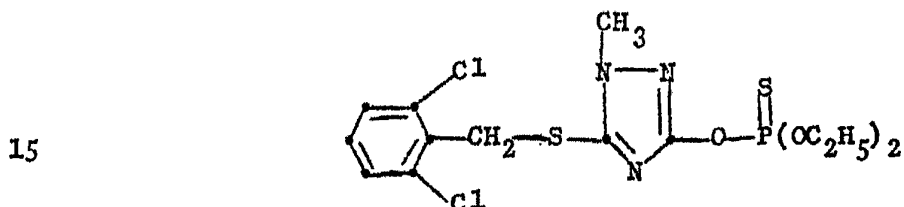
B) Preparación de las nuevas sustancias:

Ester de ácido O-O-di-*etil*-O-(1-metil-5-2',6'-diclorobencil-tio-1,2,4-triazolil-(3)-tiofosfórico.

30

Se somete a reflujo, durante 2 horas, en 500 cc de metil-etil-cetona, 29,0 g de 1-metil-5-2',6'-diclorobenciltio-3-hidroxi-1,2,4-triazol y 13,8 g de car-

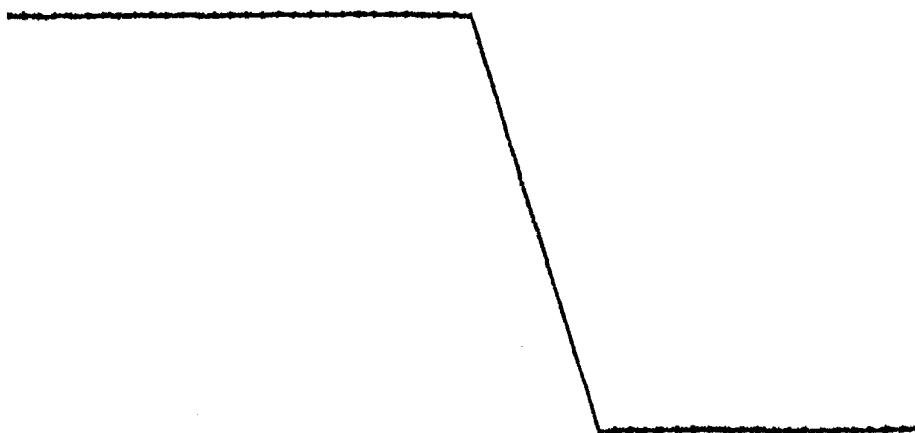
bonato potásico. Se enfría la mezcla reaccional hasta 35°C y se instilan, durante 15 minutos, 19,0 g de cloruro dietilfosfórico. La partida se somete a reflujo una vez mas durante 1 hora y media y a continuación se agita durante una noche a la temperatura del ambiente. Se separa por filtración las sales insolubles y se separa por destilación en vacío la metil-etil-cetona. El residuo oleoso se purifica mediante cromatografía sobre columna de gel de sílice con cloruro de metileno como eluyente. El cloruro de metileno se separa por destilación en vacío, lo que da 35,1 g de un producto oleoso de la fórmula



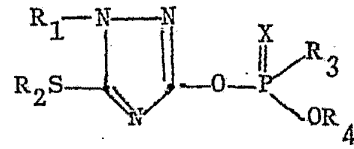
con un índice de refracción de  $n_D^{20} = 1,5635$ .

De modo análogo se prepararon los compuestos siguientes:

20



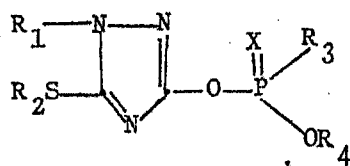
También es posible preparar de modo análogo:



5

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Datos físicos	
CH <sub>3</sub>		S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> =1,5569	
CH <sub>3</sub>		S	SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (n)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> =1,5750	
10	CH <sub>3</sub>		S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> =1,5616
CH <sub>3</sub>		S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> =1,5593	
CH <sub>3</sub>		S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> =1,5689	
15	CH <sub>3</sub>		S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> =1,5426
CH <sub>3</sub>		S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> =1,5475	
CH <sub>3</sub>		S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> =1,5500	
20	CH <sub>3</sub>		S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> =1,5636
CH <sub>3</sub>		S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> =1,5681	
CH <sub>3</sub>		S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> =1,5393	
25	CH <sub>3</sub>		S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> =1,5424
CH <sub>3</sub>		S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> =1,5778	
30	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> =1,5523
(i)C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> =1,5446	
		S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> =1,5557	

También es posible preparar de modo análogo:



5

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Datos físicos
CH <sub>3</sub>		S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
CH <sub>3</sub>		S	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
10 CH <sub>3</sub>		S	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (n)	
CH <sub>3</sub>		S	NH-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
15 CH <sub>3</sub>		S	NH-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (i)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
CH <sub>3</sub>		O	SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (n)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
CH <sub>3</sub>		S	NH-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
20 CH <sub>3</sub>		S	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
CH <sub>3</sub>		S	NH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
25 CH <sub>3</sub>		S	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
CH <sub>3</sub>		O	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
CH <sub>3</sub>		S	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
30 CH <sub>3</sub>		S	SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (n)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
CH <sub>3</sub>		S	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
CH <sub>3</sub>		S	NH-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (n)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	

TABLA continuación

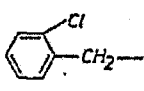
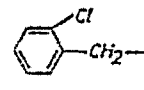
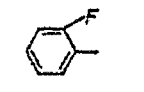
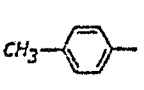
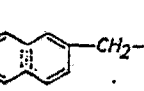
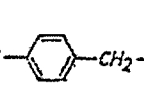
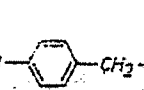
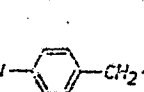
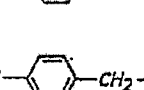
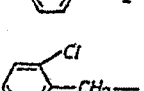
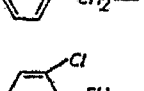
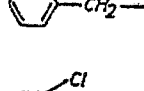
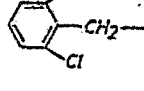
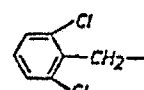
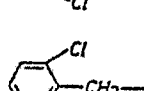
R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Datos físicos
5		S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
		S	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
		S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
10		S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
		S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
		S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
15		S	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
		S	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
		S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
20		S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
		S	NHCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
25		S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
		S	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
		O	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
30		S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	

TABLA Continuación

5

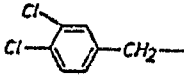
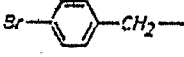
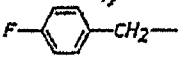
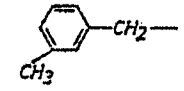
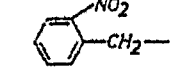

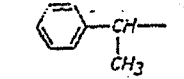
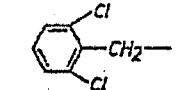
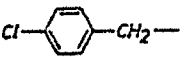
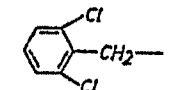
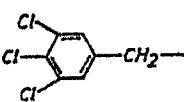
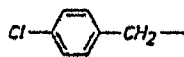
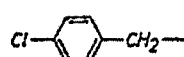
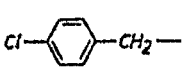
10











15

20

25

30

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Datos físicos
H		S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
H		S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
H		S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
H		S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
H		S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
H		S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
H		S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
(i)C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
(i)C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
		S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
		S	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
		S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Datos físicos
5			S	NH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
			S	NH-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
10			S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
15			S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
20			S	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	

EJEMPLO 3

A) Actividad insecticida de envenenamiento por ingestión.

Se rociaron plantas de algodón y patateras con una emulsión acuosa al 0,05% (obtenida a partir de un concentrado emulgente al 10%). Después de secarse el revestimiento se infestaron las plantas de algodón con *spodoptera littoralis* o *Heliothis virescens* larvae L<sub>3</sub> y las patateras con larvas de escarabajo de la patata de Colorado (*Leptinotarsa decemlineata*). La prueba se llevó a cabo a 24°C y 60% de humedad relativa. En la prueba

ba anterior los compuestos según los ejemplos 1 y 2 exhibieron buena actividad insecticida por ingestión contra larvas de *Spodoptera littoralis*, *Heliothis* y *Leptinotarsa decemlineata*.

5 B) Actividad insecticida sistémica

Para determinar la actividad sistémica se pusieron plantas de legumbres con raíz (*vicia fabae*) en una solución de sustancia activa acuosa al 0,01% (obtenida a partir de concentrado emulgente al 10%). Después de 24 horas se dispusieron sobre las partes de la planta por encima de la tierra áfidos (*Aphis fabae*). Los áfidos se protegieron del contacto y acción del gas por medio de un dispositivo especial. La prueba se llevó a cabo a 24°C y 70% de humedad relativa. En la prueba anterior los compuestos de conformidad con el ejemplo 1 tienen actividad sistémica contra *Aphis fabae*.

EJEMPLO 4

Actividad contra *Chilo suppressalis*

Se transplantaron a un tiempo seis plantas de arroz de la variedad Caloro en tiestos de plástico (diámetro de la boca = 17 cm) y se cultivaron hasta una altura de unos 60 cm. La infestación con larvas de *Chilo suppressalis* (L<sub>1</sub>: 3,4 mm de largo) tuvo lugar 2 días después de aplicarse la sustancia activa en forma granular al agua de arroz (proporción de aplicación: 8 kg de sustancia activa por hectárea). La evaluación de la actividad insecticida tuvo lugar 10 días después de la aplicación de los gránulos. Los compuestos según los ejemplos 1 y 2 resultaron activos en la prueba anterior contra *Chilo suppressalis*.

EJEMPLO 5

Actividad contra el gorgojo

A) *Rhipicephalus bursa*

Se introdujeron cinco gorgojos adultos y 50 larvas de gorgojo en un tubo de vidrio y se sumergieron durante 1 a 2 minutos en 2 cc de una emulsión acuosa procedente de una serie de emulsiones conteniendo cada una 100, 10, 1 o 0,1 ppm de la sustancia de prueba. Luego se selló el tubo con un tapón de algodón estandarizado y se apoyó sobre su cabeza de modo que la emulsión de sustancia activa pudiera ser absorbida por el algodón.

En el caso de adultos la evaluación tuvo lugar después de 2 semanas y en el caso de las larvas 2 días después. Cada prueba se repitió dos veces.

B) *Boophilus microplus* (larvas)

Se llevaron a cabo pruebas en cada caso con larvas 20 OP-sensitivas utilizando una serie de diluciones análogas a las de la prueba A. (La resistencia se refiere a la tolerabilidad de diazinon). Los compuestos según los ejemplos 1 y 2 actuaron en estas pruebas contra adultos y larvas de *Rhipicephalus bursa* y larvas sensitivas y OP-resistentes de *Boophilus microplus*.

EJEMPLO 6

Actividad acaricida

Se encuentra infestada una porción de hoja de *Phaseolus vulgaris* (judías enanas) con un cultivo en masa de *Tetranychus urticae* dispuesto sobre ésta 12 horas antes de la prueba para la actividad acaricida. Las fases móviles que han migrado se pulverizan con los preparados de prueba emulsificados a partir de un atomizador de cromatografía de modo que el caldo de pulverización no gotee. Después de 2 a 7 días, bajo un microscopio es-

tereoscópico, se evalúa el número de larvas, adultos y huevos vivos y muertos. Durante el interin las plantas tratadas se mantienen en compartimientos de invernadero a 25°C.

5 Los compuestos según los ejemplos 1 y 2 resultaron activos en la prueba anterior contra huevos, larvas y adultos de *Tetranychus urticae*.

EJEMPLO 7

Actividad contra nemátodos de tierra

10 Para la actividad de prueba contra nemátodos de tierra se aplica la sustancia activa en la concentración indicada en cada caso de forma íntimamente mezclada con tierra infectada con nemátodos de las plantas (*Meloidogyne Arenaria*). Inmediatamente después se plantan esquejes de tomatera en el terrono así preparado en una serie de 15 pruebas y después de esperar un tiempo de 8 días se plantan semillas de tomatera en otras serie de pruebas.

Para determinar la actividad nematocida se cuentan las roeduras de las raíces después de la planta 20 ción y siembra, respectivamente. En esta prueba los compuestos según los ejemplos 1 y 2 exhiben buena actividad contra *Meloidogyne arenaria*.

EJEMPLO 8

Actividad contra insectos de tierra

25 Se mezcla homogéneamente tierra abonada esterilizada con un polvo humectable conteniendo 25% de sustancia activa para proporcionar concentraciones de 16, 8, 4, 2 y 1 ppm. Se plantan plantas jóvenes de zucchetti y de col en la tierra preparada y se infestan, inmediatamente, con 5 larvas de *Aulacophora femoralis* (edad: 15 d/25°C) 30 y 15 huevos de *Chortophila brassicae* (mosca de la col).

Una tercera muestra de tierra correspondiente se mezcla con rodajas de manzana como alimento y se puebla con 5 larvas de *pachoda savignyi* (20 d/25°C).

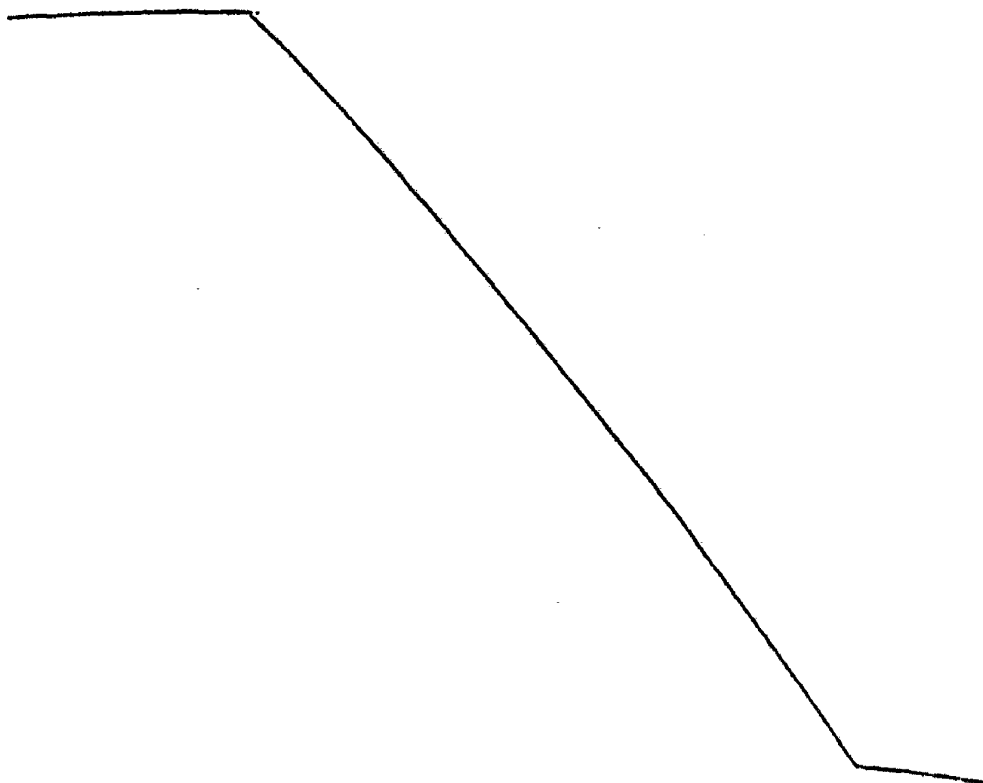
5 La inspección de la mortalidad se lleva a cabo 10 días después de la aplicación e infestación.

La prueba del tamizado con caterpillars (*agrotis Y-L<sub>2</sub>*) se lleva a cabo de modo análogo, a excepción de que las concentraciones son de 40, 20 y 10 ppm. Como alimento se utilizan hojas de malva.

10 En la prueba anterior los compuestos según el ejemplo 1 fueron activos contra larvas de *Aulacophora femoralis*, *Chortophila Brassicae*, *pachoda savigny* y *Agrotis*.

15

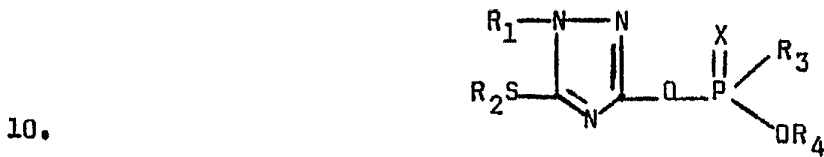
= . =



REIVINDICACIONES

Descrito el objeto y utilidad de la presente invención lo que se declara como no divulgado ni practicado en España comprende las siguientes reivindicaciones.

5. 1. Procedimiento para la preparación de derivados de 1,2,4-triazol conteniendo fósforo, de la fórmula general



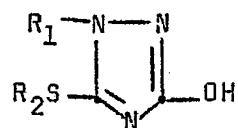
en donde

- X representa un átomo de oxígeno o de azufre,
- R<sub>1</sub> representa un átomo de hidrógeno, un grupo de alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, un grupo de cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono, un grupo de fenilo insustituido o sustituido, o un grupo de bencilo o fenetilo insustituido o nuclear-sustituido,
- 15. R<sub>2</sub> representa un grupo de alquenilo o alquinilo insustituido o halogen-sustituido con 2 a 12 átomos de carbono,
- 20. R<sub>3</sub> representa un grupo de alquilo, alcoxilo o alquiltio con 1 a 12 átomos de carbono, un grupo amínico, un grupo monoalquilamínico con 1 a 12 átomos de carbono o un grupo de dialquilamino con 1 a 12 átomos de carbono en cada fracción de alquilo, y
- 25. R<sub>4</sub> representa un grupo de alquilo con 1 a 12 átomos

átomos de carbono,

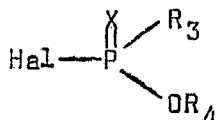
que constituye la materia activa en la obtención de composiciones pesticidas aptas para combatir insectos o representantes del orden Acarina, caracterizado porque comprende hacer

5. reaccionar un compuesto de la fórmula:



(en donde  $R_1$  y  $R_2$  tienen el significado expuesto antes), en presencia de un aceptor de ácido, con un compuesto de la fórmula:

10.



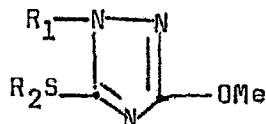
(en donde  $X$ ,  $R_3$  y  $R_4$  tienen el significado expuesto en la fórmula general y Hal representa un átomo de halógeno).

15.

2. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en una realización preferente del mismo Hal representa un átomo de cloro.

3. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en una variante opcional de realización se hace reaccionar un compuesto de la fórmula:

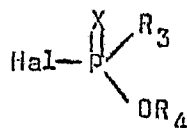
20.



(en donde  $R_1$  y  $R_2$  tienen el significado expuesto en la reivindicación 1 y Me representa un átomo de metal monovalente)

25.

análogamente con un compuesto de la fórmula:



(en donde  $X$ ,  $R_3$  y  $R_4$  tienen el significado expuesto en la reivindicación 1 y Hal representa un átomo de halógeno).

4. Procedimiento para la preparación de derivados de 1,2,4-triazol conteniendo fósforo.

5.

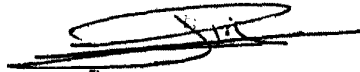
Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 43 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a

P. a.

JAIMÉ IGERN

P. P.



Firmado: JESUS PICAZO