



1966

323154

323154

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst (República Federal Alemana), por:

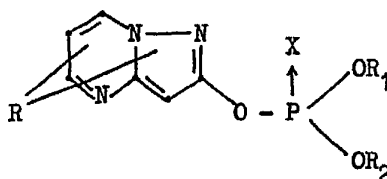
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DE ESTERES DE ACIDO FOSFORICO".

Memoria descriptiva .

El objeto del presente invento es un procedimiento para la preparación de nuevos derivados de ésteres de ácido fosfórico y su empleo como plaguicidas.

Ha sido descubierto un procedimiento para la preparación de nuevos derivados de ésteres de ácido fosfórico de la fórmula general

5



10

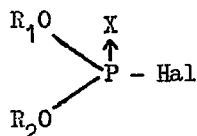
donde R₁ y R₂ representan restos alcohilo de bajo peso molecular (C₁ a



N. 1966

323154

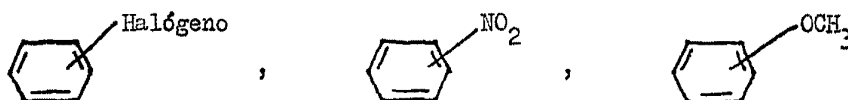
15 C₄) y X representa O ó S y, en el caso de la sustitución, R puede significar un resto alcohilo, arilo, halógeno, acilo, carbalcoxi, hidroxi, dialcoholil-(tiono)-fosforilo, nitro, amino, alcoholamino, acilamino o ciano, que se caracteriza porque haluros de ácido fosfórico de la fórmula general



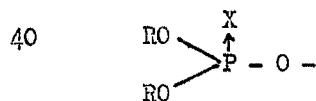
20 teniendo X, R₁ y R₂ la anterior significación y representando Hal un átomo de halógeno, se hacen reaccionar en forma en sí conocida con 2-hidroxi-pirazolo-pirimidinas eventualmente sustituidas con R de acuerdo con la fórmula citada, en presencia de sustancias fijadoras de ácido, por ejemplo carbonatos alcalinos o bases terciarias, como trietilamina
25 o piridina, o con sales de 2-hidroxi-pirazolo-pirimidinas por ejemplo, sus sales alcalinas.

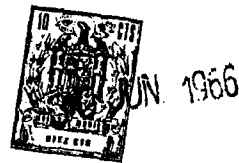
En las anteriores definiciones, R, como grupos alcoholilo, puede abarcar los siguientes: CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉; los grupos arilo son, por ejemplo, los siguientes:

30 C₆H₅,



35 o el grupo naftilo; como átomos de halógeno entran en consideración, especialmente, cloro, bromo y yodo; el grupo acilo es, especialmente, CH₃.CO; los grupos carbalcoxi son, especialmente, los que van desde CO.OCH₃ a CO.OC₁₂H₂₅, entre los cuales también es apropiado el grupo CO.OCH₂.CH=CH₂; en el mencionado grupo dialcoholil-(tiono)-fosforilo,



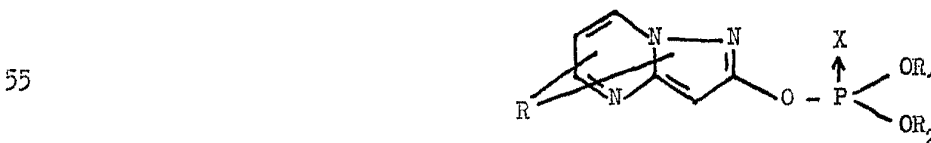
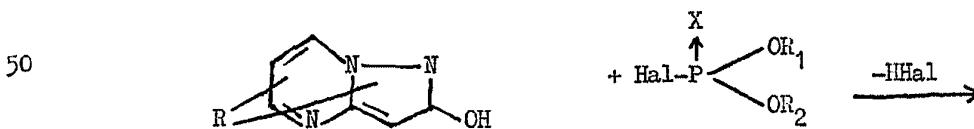


323154

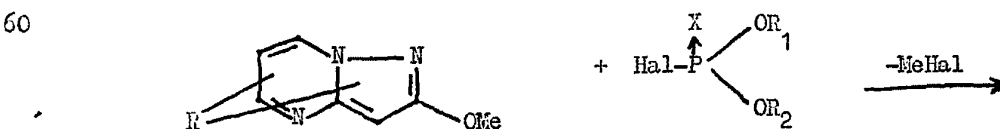
R representa siempre especialmente restos alcoholo de C₁ a C₄ y X representa O ó S; los grupos alcoholamino tienen con preferencia grupos alcoholo C₁ a C₄; los grupos acilamino son especialmente NH.CO.H; NH.CO.CH₃; NH.CO.C₂H₅; NH.CO.C₃H₇; NH.CO.C₄H₉.

Las reacciones se representan por los siguientes esquemas de fórmulas

a)



b)



70

La reacción puede llevarse a cabo con o sin disolventes. Como disolventes son apropiados en especial cetonas alifáticas de bajo peso molecular, por ejemplo acetona o metil-etil-cetona, y, además, nitrilos, como el acetonitrilo, ésteres, como el éster metílico del ácido acético, éteres, como tetrahidrofurano o dioxano, hidrocarburos clorados, como CH₂Cl₂ o tetracloruro de carbono y aromáticos, como benceno, xileno y

75

323154



1956

sus derivados sencillos, como clorobenceno, diclorobenceno o nitroben-
ceno.

80 La reacción transcurre en general ya a una temperatura de unos 15 a
25°C con rapidez suficiente. Esta rapidez puede aumentarse incrementando
la temperatura, por ejemplo a 50-70°C o a temperatura de reflujo y/o
por adición de algo de polvo de cobre.

Los nuevos compuestos son en parte aceites que no pueden destilar-
se sin descomponerse y, en parte, productos cristalizados sólidos.

85 Poseen una acción señalada contra insectos que chupan y comen así
como contra arácnidos tales como ácaros y garrapatas en todas las fases
de su desarrollo, con inclusión de los huevos. Además, los compuestos
son eficaces contra nemátodos y hongos fitopatógenos.

90 Las nuevas sustancias activas se emplean en mezclas usuales con
materiales portadores inertes, sólidos o líquidos, agentes adherentes,
humectantes, dispersantes, auxiliares de molienda, como agentes de es-
polvoreo o de pulverización en forma de un caldo de pulverización acuo-
so o, como emulsión, solos o conjuntamente con otras sustancias activas.
Poseen acción de ingestión, de contacto, de evaporación y sistémica.

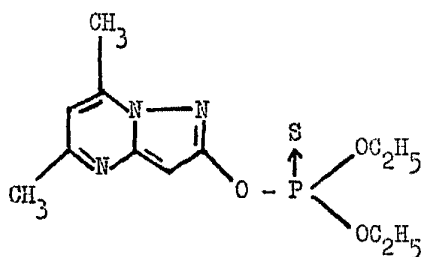
95 Ha de hacerse recalcar que los compuestos poseen en parte mejor ac-
tividad contra plagas y, en parte menor toxicidad para animales de san-
gre caliente, en comparación con los preparados comerciales y que, al
propio tiempo, poseen adicionalmente acción fungicida.

El invento se explicará a base de los Ejemplos siguientes:

Ejemplo 1

100

105



Análisis: M (315)

Calc.: P 9,8 N 13,3

Hall.: P 9,7 N 13,1

110

A una solución de 0,3 moles de etilato sódico en 200 ml. de etanol
se le añaden 48,9 g (0,3 moles) de 2-hidroxi-5,7-dimetilpirazolo-pirimidi

323154

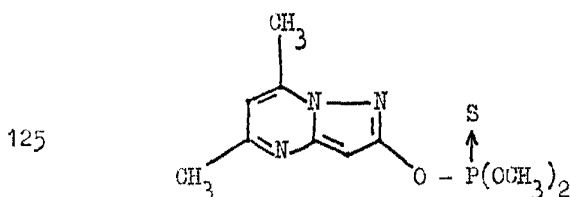


1956

115 na. A la solución transparente así obtenida se le añaden a gotas 56,4 g (0,3 moles) de cloruro de O,O-dietiltiofosforilo. Después de agitar durante 2 horas a 50-60°C, la mezcla de reacción se separa por filtración con succión del cloruro sódico precipitado. Desde el filtrado se separa por cristalización, después de expulsar por destilación el etanol, la 2-(O,O-dietiltionio-fosforil)-5,7-dimetilpirazolo-pirimidina.

Después de recrystalizar desde una mezcla de benceno-éter de petróleo, se obtienen escamas incoloras de p. de f. 45°C. El rendimiento asciende a 75 g.

120 Ejemplo 2

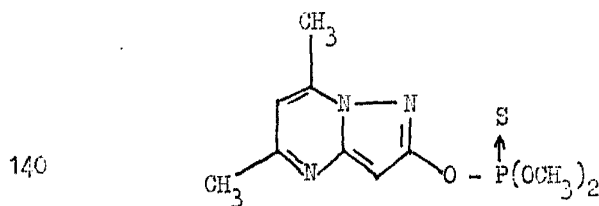


Análisis: E (287)
Calc.: P 10,8 N 14,6
Hall.: P 10,7 N 14,6

130 A una suspensión de 135 g. (1 mol) de la sal sódica de 2-hidroxi-5,7-dimetil-pirazolo-pirimidina en 300 ml de metil etil cetona, se añaden a gotas 160,4 g (1 mol) de cloruro de O,O-dimetiltiofosforilo. La mezcla obtenida se agita durante 1 hora a una temperatura ambiente de 20°C. y se filtra luego. Desde el filtrado, al evaporar por destilación el disolvente, se separa por cristalización 2-(O,O-dimetiltionio fosforil)-5,7-dimetilpirazolo-pirimidina.

135 Se obtiene un polvo de color amarillo débil con p. de f. 72-74° C. El rendimiento asciende a 282 g.

Ejemplo 3



323154



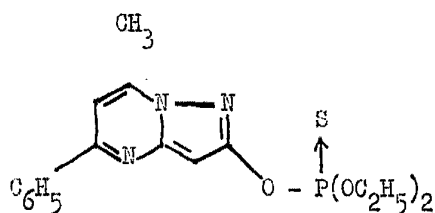
1306

145 48,9 g. (0,3 moles) de 2-hidroxi-5,7-dimetilpirazolo-pirimidina y 40 g de carbonato potásico se ponen en suspensión en 100 ml de acetona. Con agitación, se le añaden a gotas 48 g (0,3 moles) de cloruro de O,O-dimetiltiofosforilo y se calienta la mezcla de reacción durante 2 horas a 40-50°C. Separado por filtración el exceso de carbonato potásico y cloruro potásico, se obtienen de la solución acetónica, 84 g. de 2-(O,O-dimetiltionofosforil)-5,7-dimetilpirazolo-pirimidina con p. de f. 72-74°C.

Ejemplo 4

150

155



Análisis: E (365)

Calc.: P 8,4 N 11,5

Hall.: P 8,1 N 11,1

160

En 200 ml. de xileno se ponen en suspensión 45 g (0,2 moles) de 2-hidroxi-5-fenil-7-metil-pirazolo-pirimidina. Después de añadir 0,2 moles de trietilamina, se agregan a gotas 38 g (0,2 moles) de cloruro de O,O-diethyltiofosforilo. Luego, la mezcla así obtenida se calienta durante tres horas a 30°C. y se separa por filtración con succión del clorhidrato de trietilamina producido.

165

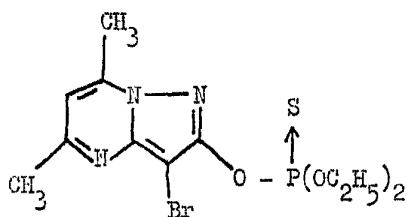
Desde el filtrado se aísla la 2-(O,O-diethyl-tionofosforil)-5-fenil-7-metil-pirazolo-pirimidina.

Se obtiene un aceite viscoso con un rendimiento de 68 g.

Ejemplo 5

170

175



Análisis: E (394)

Calc.: P 7,8 N 10,7

Hall.: P 7,4 N 11,0

En 250 ml. de tetrahidrofurano se ponen en suspensión 26 g (0,93 moles) de la sal potásica de 2-hidroxi-3-bromo-5,7-dimetil-pirazolo-

323154

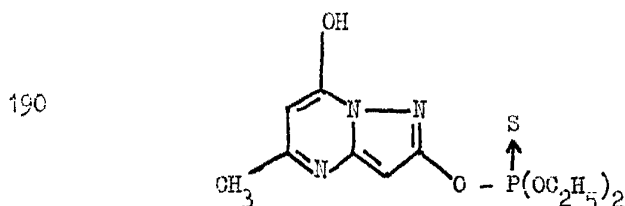


1966

130 pirimidina, y se le añaden a gotas 17,7 g (0,93 moles) de cloruro de
 0,0-dietiltiofosforilo. La mezcla de reacción se calienta durante 4 ho-
 ras bajo reflujo y se filtra con succión del cloruro potásico separado.
 A continuación se expulsa por destilación desde el filtrado el tetrahydro-
 furano.

135 Como residuo, se obtiene 2-(0,0-dietil-tionofosforil)-3-bromo-5,7-
 dimetilpirazolo-pirimidina. El rendimiento asciende a 36,5 g. El produc-
 to constituye un aceite amarillo viscoso que solidifica al cabo de algún
 tiempo.

Ejemplo 6

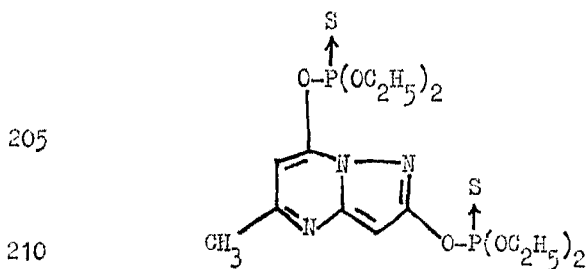


Análisis: M (317)
 Calc.: P 9,7 S 10,1
 Hall.: P 10,1 S 10,3

195 En 200 ml. de éster metílico del ácido acético se ponen en suspen-
 sión 22 g (0,12 moles) de la sal sódica de 2,7-dihidroxi-5-metil-pirazolo-
 pirimidina; a esto se añaden unos 0,5 g de polvo de cobre y, a gotas,
 23 g (0,12 moles) de cloruro de 0,0-dietiltiofosforilo. La mezcla obtenida
 se calienta a reflujo durante 4 horas, se filtra y se elimina el disol-
 vente desde el filtrado.

200 Como residuo quedan 28 g de 2-(0,0-dietiltionofosforil)-5-metil-7-
 hidroxipirazolo-pirimidina en forma de un aceite rojo viscoso.

Ejemplo 7



Análisis: M (469)
 Calc.: S 13,6 P 13,2
 Hall.: S 13,4 P 13,3



323154

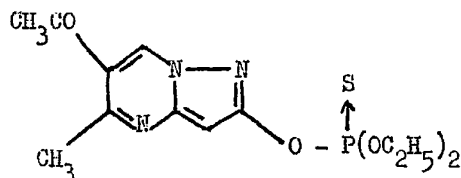
26 g (0,125 moles) de la sal disódica de 2,7-dihidroxi-5-metil-pirazo-
 lo-pirimidina, junto con 48 g (0,25 moles) de cloruro de O,O-dietiltiofos-
 forilo, se agitan en 200 ml. de acetonitrilo durante 3 horas a 70°C. La
 solución, libertada del cloruro sódico producido, se concentra, se recoge
 215 en benceno y se lava con solución de bicarbonato sódico 2N y agua...

Después de secar la solución y de expulsar el benceno por destila-
 ción se obtienen 35 g de 2,7-bis-(O,O-dietil-tionofosforil)-5-metil-
 pirazolo-pirimidina en forma de aceite rojo parduzco.

Ejemplo 8

220

225



Análisis: M (343)

Calc.: P 9,05 N 12,2

Hall.: P 8,9 N 12,2

230

Una mezcla de 0,225 moles = 48 g de la sal sódica de 2-hidroxi-5-
 metil-6-acetil-pirazolo-pirimidina, aproximadamente 0,5 g de polvo de co-
 bre, 42,5 g (0,225 moles) de cloruro de O,O-dietil-tiofosforilo y 200 ml
 de acetona, se agita durante 2 horas a 40-50°C. Se concentra el filtrado,
 libertado del cloruro sódico producido, el residuo se disuelve en cloruro
 de metileno y se lava con solución de sosa 2N y agua.

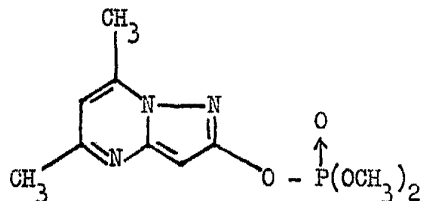
235

Desde la fase orgánica, después de expulsar el cloruro de metileno
 por destilación, se obtienen 68 g de 2-(O,O-dietil-tionofosforil)-5-metil-
 6-acetil-pirazolo-pirimidina en forma de un aceite no destilable.

Ejemplo 9

240

245



Análisis: M (271)

Calc.: P 11,4 N 15,5

Hall.: P 11,0 N 15,5

A 56 g (0,3 moles) de la sal sódica de 2-hidroxi-5,7-dimetil-pirazolo-



323154

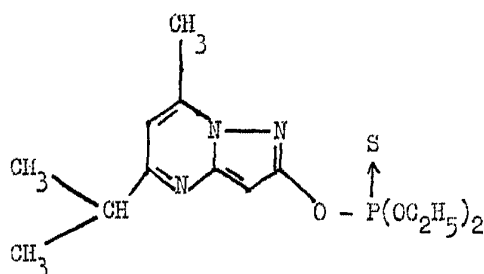
pirimidina en 200 ml de cloruro de metileno se añaden a gotas 44 g (0,3 moles) de cloruro de O,O-dimetil-fosforilo. La temperatura aumenta entonces desde 20°C. a 38°C. A continuación, durante 2 horas, se agita a una temperatura ambiente de 20°C. El filtrado, libertado de cloruro sódico, se lava como se indicó en el Ejemplo 8.

Después de eliminar el disolvente, se obtienen 80 g de 2-(O,O-dimetil-fosforil)-5,7-dimetil-pirazolo-pirimidina en forma de polvo incoloro de p. de f. 79-81°C.

Ejemplo 10

255

260



Análisis: M (343)

Calc.: P 9,0 N 12,2

Hall.: P 8,5 N 11,8

265

270

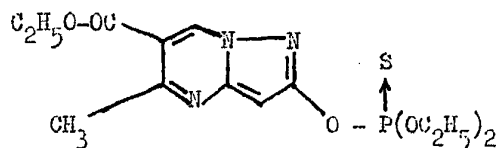
Se disuelven 3,8 g (0,094 moles) de hidróxido sódico en 200 ml de metanol y, a la solución obtenida, se le añaden 18 g (0,094 moles) de 2-hidroxi-5-isopropil-7-metil-pirazolo-pirimidina. De la solución transparente obtenida se expulsa el metanol por destilación, el residuo se recoge en acetona y recibe la adición de algo de polvo de cobre y 18 g (0,095 moles) de cloruro de O,O-dietil-tiofosforilo. La mezcla así obtenida se agita durante 2 horas a 50°C. y se sigue trabajando como se dijo en el Ejemplo 8.

Se obtienen 25 g de 2-(O,O-dietiltionofosforilo)-5-isopropil-7-metil-pirazolo-pirimidina en forma de aceite amarillo que solidifica al enfriar a -20°C.

Ejemplo 11

275

280



Análisis: M (373)

Calc.: P 8,3 S 8,6

Hall.: P 8,0 S 8,5



323154

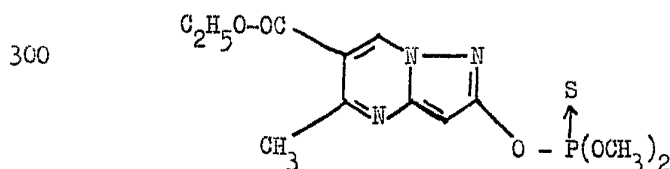
Una mezcla de 24,3 g (0,1 moles) de la sal sódica de 2-hidroxi-5-metil-7-carbetoxi-pirazolo-pirimidina, 18,9 g (0,1 moles) de cloruro de 0,0-dietiltiofosforilo y 200 ml de acetona se agita durante 8-10 horas a unos 50°C. Del filtrado, libertado del cloruro sódico, se obtienen 37 g de 2-(0,0-dietil-tionofosforil)-5-metil-6-carbetoxi-pirazolo-pirimidina en forma de aceite amarillo de p. de f. 38-40°C.

Ejemplo 12

22,1 g (0,1 moles) de 2-hidroxi-5-metil-6-carbetoxi-pirazolo-pirimidina se ponen en suspensión en 200 ml de benceno y se le añaden a gotas sucesivamente 18,9 g (0,1 moles) de cloruro de 0,0-dietil-tiofosforilo y 12 g (0,12 moles) de trietilamina. Después de calentar durante 5 horas a unos 50-55°C., se enfría y el clorhidrato de trietilamina producido se elimina agitando con agua. La solución bencénica seca se concentra por evaporación.

Como residuo quedan 36 g de 2-(0,0-dietil-tionofosforil)-5-metil-6-carbetoxi-pirazolo-pirimidina en forma de aceite rojo parduzco que solidifica lentamente (p. de f. 38-40°C.).

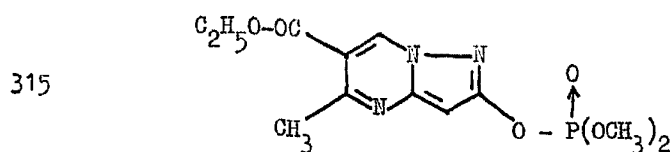
Ejemplo 13



Análisis: M (345)
 Calc.: P 9,0 S 9,3
 Hall.: P 8,6 S 9,7

305 Si en el procedimiento realizado como se indica en el Ejemplo 11 (0,1 molar) el cloruro de dietiltiofosforilo se sustituye por cloruro de 0,0-dimetil-tiofosforilo (0,1 moles = 16,1 grs) se obtiene, en rendimiento cuantitativo, 2-(0,0-dimetiltionofosforil)-5-metil-6-carbetoxi-pirazolo-pirimidina en forma de compuesto céreo amarillo de p. de f. aproximadamente 25°C.

Ejemplo 14



Análisis: M (329)
 Calc.: P 9,4 N 12,8
 Hall.: P 9,9 N 12,4

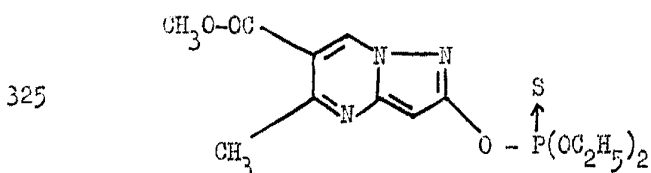
323154



1366

320 Análogamente al Ejemplo 11, sustituyendo el cloruro de dietiltiofosforilo por 0,1 moles = 14,7 g. de cloruro de dimetilfosforilo, se obtienen 32 g de 2-(0,0-dimetilfosforil)-5-metil-6-carbetoxi-pirazolo-pirimidina en forma de aceite rojo parduzco.

Ejemplo 15



Una mezcla de:
 41,4 g (0,2 moles) de 2-hidroxi-5-metil-6-carbometoxi-pirazolo-pirimidina.
 37,8 g (0,2 moles) de cloruro de dietiltiofosforilo
 22 g (0,22 moles) de trietilamina y 300 ml de acetona
 se calienta durante 5 horas a 60°C. A continuación se filtra con succión el clorhidrato de trietilamina y se expulsa por destilación el disolvente.

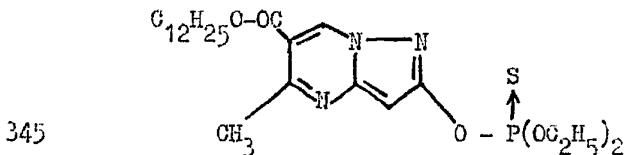
335 Se obtienen 67 g de 2-(0,0-dietiltionófosforil)-5-metil-6-carbometoxi-pirazolo-pirimidina en forma de aceite pardo que solidifica lentamente.

Análisis: M (359)

Calc.: P 8,6 N 11,7

Hall.: P 8,3 N 11,0

340 Ejemplo 16

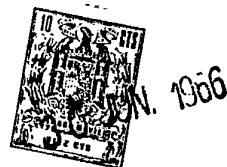


Análisis: M (513)

Calc.: P 6,1

Hall.: P 6,4

23 g (0,064 moles) de 2-hidroxi-5-metil-6-carbododeciloxi-pirazolo-pirimidina se disuelven en 200 ml de acetona y reciben la adición a gotas sucesivamente de 12,5 g (0,066 moles) de cloruro de dietiltiofosforilo

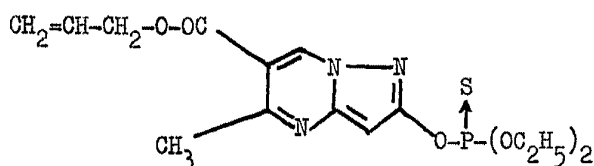


323154

350 y 8 g (0,08 moles) de trietilamina. Después de agitar durante 6 horas a 50° C. se elimina el clorhidrato de trietilamina y el filtrado se libera del disolvente y del compuesto de partida en exceso. Como residuo quedan 32 g de 2-(0,0-dietil-tionofosforil)-5-metil-6-carbododeciloxi-pirazolo-pirimidina de p. de f. 50-54°C.

Ejemplo 17

355



Análisis: M (361)

Calc.: P 8,6 N 11,6

Hall.: P 8,3 N 11,1

360

Una mezcla de 23,3 g (0,1 moles) de 2-hidroxi-5-metil-6-carbaliloxi-pirazolo-pirimidina, 18,9 g (0,1 moles) de cloruro de dietiltiofosforilo y 12 g (0,12 moles) de trietilamina en 200 ml. de metil etil cetona se calienta durante 8 horas a 50°C. El filtrado, libertado de clorhidrato de trietilamina, se concentra por evaporación y da 35 g de 2-(0,0-dietil-tionofosforil)-5-metil-6-carboaliloxi-pirazolo-pirimidina en forma de aceite que solidifica lentamente (céreo).

365

Ejemplo 18

Mezclando los componentes, se prepara el siguiente denominado polvo de pulverización:

370

- 10,0 % de éster 0,0-dimetil-0-(5,7-dimetil-pirazolo-pirimidílico-(2) del ácido tiofosfórico
- 10,0 % de ácido silícico activo
- 10,0 % de silicato de aluminio
- 3,5 % de aralcoholosulfonato como humectante

375

- 56,5 % de sulfato sódico
- 10,0 % de pez de celulosa

Por puesta en suspensión en agua se obtiene un caldo de pulverización que se emplea al 0,05%, es decir, con una concentración de sustancia activa de 0,005%.

380

En ensayos de laboratorio se rociaron manzanas pequeñas sin madurar y se colocaron en sus proximidades huevos de la araña del manzano (Carpocapsa

323154



385 pomonella), de modo que los gusanos pudieran buscar por sí mismos las manzanas o un punto de penetración, tal como ocurre en la naturaleza. Las manzanas tratadas estuvieron protegidas antes del ataque y los gusanos murieron en un 100%, a más tardar al intentar la penetración, incluso cuando se pusieron 15 huevos por manzana y todos los gusanos habían salido del huevo.

390 El tionofosfato de O,O-dietil-O-(2-isopropil-4-metil-pirimidil-6) empleado con fines de comparación (véase Schrader: Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäureester, 1963, Verlag Chemie, Pág. 149) consiguió, con la misma concentración de sustancia activa de 0,005% una mortalidad de sólo 68% y con una concentración doble (0,01%) una mortalidad de sólo 83%.
Ejemplo 19

395 Un caldo de pulverización acuoso obtenido a partir de un polvo de pulverización con la formulación análoga a la del Ejemplo 18, con 10% de éster O,O-dietil-O-(5-fenil-7-metil-pirazolo-pirimidílico-(2)) del ácido tiofosfórico se pulverizó sobre algodón y alfalfa atacados por la oruga del algodón egipcio (*Prodenia litura*). La concentración de empleo de 0,25% del polvo de pulverización, es decir, por tanto, de 0,025% de la sustancia activa, impidió el ataque ulterior por las orugas y las mató ya en el mismo día. Incluso en el caso de orugas grandes de la quinta fase, la mortalidad alcanzó el 100%.
400

Ejemplo 20

405 Un polvo de pulverización de la formulación del Ejemplo 18, con 10% de éster O,O-dimetil-O-(5,7-dimetilpirazolo-pirimidílico-(2)) del ácido tiofosfórico, en suspensión acuosa, alcanzó una mortalidad del 96% contra el oidio del trigo, con una concentración de 0,06% de sustancia activa y del 90% con 0,03% de sustancia activa.

410 Contra el oidio de la judía, se alcanzó un 97% de mortalidad con una concentración de sustancia activa de 0,025% y de 92% con 0,012% de sustancia activa.

Ejemplo 21

415 Larvas de la 4ª fase de la langosta migratoria africana (*Pachytilus migratorius migratorioides*) fueron destruidas al cabo de pocas horas por pulverización directa con 0,1% de un agente de pulverización emulsionable de la siguiente composición:



1966

323154

- 10% de éster O,O-dietil-O-(5,7-dimetil-pirazolo-pirimidílico-2) del ácido tiofosfórico
78 % de etanol
420 10 % de fenoles alcohólicos oxietilados
2 % de epiclorhidrina

El correspondiente compuesto dimetilico alcanza plena actividad contra estas larvas de langosta con 0,02% de sustancia activa.

- 425 El producto de comparación, O,O-dimetil-5- $\sqrt{4}$ -oxo-1,2,3-benzo-triazin-3(4H)-il-metil-7-fosforoditicoato (Schrader, loc. cit., pág. 176) llegó, con 0,02% de sustancia activa, a una mortalidad de sólo el 80%. Esta diferencia que parece, quizás, pequeña, adquiere importancia por la diferencia en la toxicidad contra animales de sangre caliente. La DL 50 oral aguda para ratas albino hembras ascendió, en el compuesto empleado de acuerdo
430 con el invento, a 62 mg/kg; por el contrario, en el "Azinphos", a 10-18 mg/kg.

Ejemplo 22

- Insectos chupadores de plantas, a saber piojo de las hojas, cochini-
llas y chinches, fueron aniquilados con preparados de éster O,O-dimetil-O-
435 (5,7-dimetil-pirazolo-pirimidílico-(2)) del ácido tiofosfórico, formulados según los Ejemplos 18 y 21.

Doralis fabae y Pyrethromyzus sanborni fueron todos aniquilados en plantas como Vicia faba o Chrysantemum species pocas horas después de una sola pulverización con sólo 0,00075% de contenido de sustancia activa.

- 440 Ejemplo 23

La propiedad sistémica inherente al éster O,O-dimetil-O-(5,7-dimetil-pirazolo-pirimidílico-(2)) del ácido tiofosfórico se pone de manifiesto si se emplea en un vendaje de guata, rodeado por una hoja de plástico, en el tallo de Vicia faba, en forma del preparado descrito en el Ejemplo 21.

- 445 Todos los piojos de las hojas (Doralis fabae) en las partes superiores de la planta murieron al cabo de breve tiempo con una cantidad de sustancia activa en el vendaje de sólo 1-2 mg.

Ejemplo 24

- 450 Sobre los insectos del orden Diptera, el éster O,O-dimetil-O-(5,7-dimetil-pirazolo-pirimidílico-(2)) del ácido tiofosfórico ejerce una acción



323154

intensa. En la Musca doméstica la acción sobre cepas de resistencia polivalente es similar a la de las moscas normalmente sensibles. En el ensayo de la cubeta de Petri, en que cada media cubeta recibe la adición de 1 c.c. de una solución acetónica al 0,01% de éster 0,0-dimetil-0-(5,7-dimetil-pirazolo-pirimidílico-(2)) del ácido tiofosfórico y se inclina repetidamente hasta sequedad para obtener una distribución uniforme, las moscas colocadas quedan todas, al cabo de 45-60 min., tendidas sobre el lomo de manera irreversible. Entre moscas normales y resistentes de ambos sexos había sólo una pequeña diferencia en cuanto a la rapidez de la acción. Incluso después de 4 semanas de ventilación de las cubetas abiertas, se comprobó todavía con ambas cepas de moscas una acción mortal en un 100% al cabo de 3 horas de tiempo de acción.

455

460

Ejemplo 25

465

470

En larvas de moscas consideradas como insectos nocivos para la higiene y para los alimentos, el éster 0,0-dietil-0-(5,7-dimetil-pirazolo-pirimidílico-(2)) del ácido tiofosfórico, después de mezclarlo con un alimento para las larvas de la mosca doméstica tal como cuajo es mortalmente seguro en una concentración de sólo 0,0001%. Incluso las concentraciones todavía menores, adecuadamente empleadas, consiguen elevadas cifras de mortalidad.

Ejemplo 26

475

480

Un polvo de espolvorear para cereales almacenados, consistente en: 2% de 5-metil-2,7-bis-(0,0-dietiltionofosforil)-pirazolo-pirimidina 6% de hidrosilicato de aluminio y 92% de talco añadido en la proporción de 1:1000 al cereal, tal como trigo, de una manera uniforme en sí conocida, aniquila los gusanos del grano (Calandra granaria), gusanos del arroz (Calandra oryzae) y otros insectos dañinos para la economía de los alimentos almacenados.

Ejemplo 27

485

Cucarachas como Phyllodromia germánica y Periplaneta americana mueren cuando son colocados sobre un suelo que ha sido espolvoreado con un preparado de 2% de 2-(0,0-dietiltionofosforil)-5-metil-7-hidroxi-pirazolo-pirimidina, 6% de hidrosilicato de aluminio y 92% de talco en una can-



1966

323154

tividad de 1-2 g/m².

Ejemplo 28

490 Garrapatas de la fiebre recurrente, chupadoras de sangre (*Ornithodoros moubata*) son aniquilados con el éster O,O-dietil-O-(3-bromo-5,7-dimetilpirazolo-pirimidílico(2)) del ácido tiofosfórico en forma de emulsión. (2% de un preparado con 10% de sustancia activa, 78% de etanol, 10% de fenoles alcohólicos oxietilados de gran concentración y 2% de epiclorhidrina).

Ejemplo 29

495 Huevos de polilla de la harina (*Anagasta kuehniella*) mueren cuando entran en contacto con una solución acuosa al 1% de un preparado que contiene 10% de éster O,O-dietil-O-(5,7-dimetilpirazolo-pirimidílico-(2)) del ácido tiofosfórico, 78% de etanol, 10% de fenoles alcohólicos oxietilados de gran concentración y 2% de epiclorhidrina.

Ejemplo 30

500 Una tierra fuertemente sembrada con nemátodos de las clases *Pratylenchus*, *Paratylenchus*, *Rotylenchus* y otras especies nocivas es liberada de las plagas vertiendo en el suelo el siguiente preparado:

505 10,0% de éster O,O-dimetil-O-(5,7-dimetilpirazolo-pirimidílico-(2)) del ácido tiofosfórico.

10,0% de ácido silícico activo

10,0% de silicato de aluminio

10,0% de pez de celulosa

56,5% de sulfato sódico

510 3,5% de alcohilarilsulfonato como humectante

Sobre 200 c.c. de tierra en recipiente abierto se vierten 50 c.c. de agua con 1 g. del preparado arriba descrito de modo que basta 0,1 g de sustancia activa para matar los nemátodos.

515 Esta solicitud corresponde a las presentadas en Alemania el 20 de Febrero de 1.965 bajo los números F 45 303 IVa/451 y F 45 304 IVd/12p, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

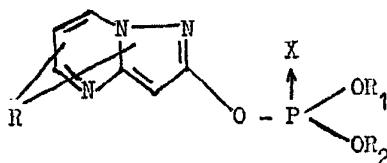
323154



REIVINDICACIONES

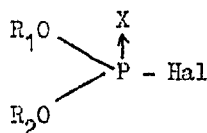
520 1). Un procedimiento para la preparación de derivados de ésteres de ácido fosfórico de la fórmula general

525



530

donde R_1 y R_2 representan restos alcohilo de bajo peso molecular (C_1-C_4) y X es O o S y, en el caso de la sustitución, R puede significar un resto alcohilo, arilo, halógeno, acilo, carbalcoxi, hidroxilo, dialcohol-(tio)-fosforilo, nitro, amino, alcohilamino, acilamino o ciano, caracterizado porque se hacen reaccionar haluros de ácido fosfórico de la fórmula general



535

donde X, R_1 y R_2 tienen la significación anterior y Hal representa un átomo de halógeno, con 2-hidroxi-pirazolo-pirimidinas correspondientes en presencia de sustancias fijadoras de ácidos o con sales de 2-hidroxi-pirazolo-pirimidina y se aísla el producto del procedimiento desde la mezcla de reacción.

540

2). Un procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado porque los mencionados haluros de ácido fosfórico se hacen reaccionar con 2-hidroxi-pirazolo-pirimidinas correspondientes en presencia de un carbonato alcalino o de una base terciaria como sustancia fijadora de ácidos y el producto del procedimiento se aísla de la mezcla de reacción.

545

3). Un procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado porque los mencionados haluros de ácido fosfórico se hacen reaccionar con 2-hidroxi-pirazolo-pirimidinas correspondientes en la forma de sus sales

323154



JUN 1966

alcalinas y el producto del procedimiento se aísla de la mezcla de reacción.

550

4). "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DE ESTERES DE ACIDO FOSFORICO".

Esta Memoria consta de dieciocho hojas foliadas y mecanografiadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 16 de Febrero de 1.966