



1967

3285 19

3 2 8 5 1 9

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 DE OBTENCION DE FORMULACIONES PESTICIDAS".

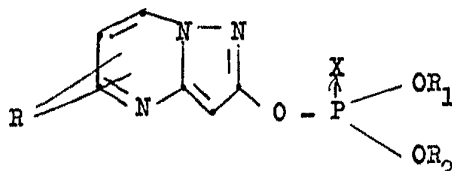
Memoria descriptiva

El objeto del presente invento es un procedimiento de obtención de
formulaciones pesticidas a base de nuevos derivados de ésteres de ácido
fosfórico.

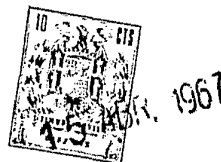
5

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

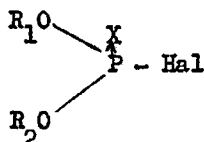
10



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



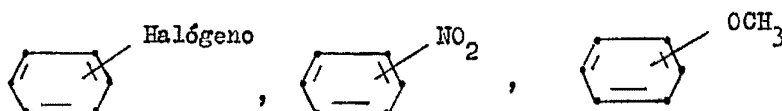
15 C₄) y X representa O ó S y, en el caso de la sustitución, R puede significar un resto alcohilo, arilo, halógeno, acilo, carbalcoxi, hidroxil, dialcohol-(tiono)-fosforilo, nitro, amino, alcoholamino, acilamino o ciano, que se caracteriza porque haluros de ácido fosfórico de la fórmula general



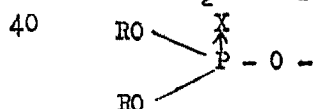
20 teniendo X, R₁ y R₂ la anterior significación y representando Hal un átomo de halógeno, se hacen reaccionar en forma en sí conocida con 2-hidroxi-pirazolo- pirimidinas eventualmente sustituidas con R de acuerdo con la fórmula citada, en presencia de sustancias fijadoras de ácido, por ejemplo carbonatos 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 alcohilo, 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 dialcohol-(tiono)-fosforilo,





A. 1961

45 R representa siempre especialmente restos alcohilo de C_1 a C_4 y X re-
 presenta O ó S; los grupos alcoholamino tienen con preferencia grupos
 alcoholo C_1 a C_4 ; los grupos acilamino son especialmente $NH.CO.H$;
 $NH.CO.CH_3$; $NH.CO.C_2H_5$; $NH.CO.C_3H_7$; $NH.CO.C_4H_9$.

50 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.

55 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.

60 Las nuevas sustancias activas se emplean en mezclas usuales con
 materiales portadores inertes, sólidos y 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, sólo o conjuntamente con otras sustancias activas.
 Poseen acción de ingestión, de contacto, de evaporación y sistémica.

65 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.

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

10,0 % de éster 0,0-dimetil-0-(5,7-dimetil-pirazolo-pirimidilico)-(2)
 del ácido tiofosfórico

10,0 % de ácido silícico activo

10,0 % de silicato de aluminio

75 3,5 % de aralcoholosulfonato como humectante

56,5 % de sulfato sódico

10,0 % de pez de celulosa

3285 19



1967

80 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%.

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

90 El tionofosfato de 0,0-dietil-0-(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 2.

95 Un caldo de pulverización acuoso obtenido a partir de un polvo de pulverización con la formulación análoga a la del ejemplo 1, con 10% de éster 0,0-dietil-0-(5-fenil-7-metil-pirazolo-pirimidilico-(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%.
100

Ejemplo 3.

105 Un polvo de pulverización de la formulación del Ejemplo 1, con 10% de éster 0,0-dimetil-0-(5,7-dimetilpirazolo-pirimidilico-(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.

110 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.



1967

3285 19

Ejemplo 4.

115 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:

10 % de éster 0,0-dietil-0-(5,7-dimetil-pirazolo-pirimidílico-2) del ácido tiofosfórico

120 78 % de etanol

10 % de fenoles alcohólicos oxietilados

2 % de epiolorhidrina

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

125 El producto de comparación, 0,0-dimetil-5- $\sqrt{4}$ -oxo-1,2,3-benzo-triazin-3(4H)-il-metil-7-fosforoditioato (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
130 para ratas albino hembras ascendió, en el compuesto empleado de acuerdo con el invento, a 62 mg/kg; por el contrario, en el "Azinphos", a 10-18 mg/kg.

Ejemplo 5.

135 Insectos chupadores de plantas, a saber piojo de las hojas, cochini-llas y chinches, fueron aniquilados con preparados de éster 0,0-dimetil-0-(5,7-dimetil-pirazolo-pirimidílico-(2)) del ácido tiofosfórico, formulados según los Ejemplos 1 y 4.

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

Ejemplo 6.

145 La propiedad sistémica inherente al éster 0,0-dimetil-0-(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 4.

Todos los piojos de las hojas (*Doralis fabae*) en las partes superiores

- 6 -
3285 19



1957

de la planta murieron al cabo de breve tiempo con una catidad de sustancia activa en el vendaje de sólo 1-2 mg.

Ejemplo 7.

150 Sobre los insectos del orden Diptera, el éster O,O-dimetil-O-(5,7-dimetil-pirazolo-pirimidílico-(2)) del ácido tiofosfórico ejerce una acción 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 O,O-dimetil-O-(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 155 había sólo una pequeña diferencia en cuanto a 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 160 cabo de 3 horas de tiempo de acción.

Ejemplo 8.

165 En larvas de moscas consideradas como insectos nocivos para la higiene y para los alimentos, el éster O,O-dietil-O-(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 170 todavía menores, adecuadamente empleadas, consiguen elevadas cifras de mortalidad.

Ejemplo 9.

Un polvo de espolvorear para cereales almacenados, consistente en:
175 2 % de 5-metil-2,7-bis-(O,O-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 180 para la economía de los alimentos almacenados.



1967

Ejemplo 10.

185 Cucarachas como *Phyllodromia germanica* 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)-pirimidinas, 6% de hidrosilicato de aluminio y 92% de talco en una cantidad de 1-2 g/m².

Ejemplo 11.

190 Garrapatas de la fiebre recurrente, chupadoras de sangre (*Ornithodoros moubata*) son aniquiladas con éster 0,0-dietil-0-(3-bromo-5,7-dimetil-pirazolo-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 epíclorhidrina).

Ejemplo 12.

195 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 0,0-dietil-0-(5,7-dimetil-pirazolo-pirimidílico-(2)) del ácido tiofosfórico, 78% de etanol, 10% de fenoles alcohólicos oxietilados de gran concentración y 2% de epíclorhidrina.

Ejemplo 13.

200 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:
10,0 % de éster 0,0-dimetil-0-(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

210 3,5 % de alcoholarilsulfonato 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.

- 9 -

3285 19



1967

240

de disolución, de adherencia, de humectación, de dispersión o auxiliar de molienda

2). "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE FORMULACIONES PESTICIDAS".

Esta Memoria consta de nueve hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 28 de Junio de 1,966