

358654



Case 5a-2689⁺A

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS ESTERES"
a favor de la firma suiza AGRIPAT, S.A., residente en
BASILEA (Suiza)

= . =

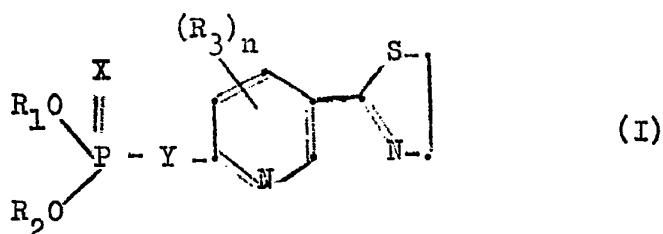
MEMORIA DESCRIPTIVA

- La presente invención se refiere a nuevos ésteres de los ácidos tiazolil-piridil-fosfórico y tiazolil-piridil-tiofosfórico, a un procedimiento para la preparación de los ésteres citados, y además a los agentes insecticidas y acaricidas que contienen los nuevos ésteres como sustancias activas, así como a un procedimiento para combatir los insectos y arácnidos, utilizando los nuevos ésteres o agentes que contienen tales ésteres como sustancias activas.
- 5.
10. Por la patente estadounidense 3.244.586 se conocen ésteres de los ácidos halogen_piridil-fosfórico y halogeno-



-piridil-tiofosfórico con propiedades pesticidas y por la patente estadounidense 3.326.752 se conocen ésteres de los ácidos cianopiridil-fosfórico y cianopiridil-tiofosfórico con propiedades parasiticidas.

5. Los nuevos ésteres insecticidas y acaricidas de los ácidos tiazolinil-piridil-fosfórico y tiazolinil-piridil-tiofosfórico corresponden a la fórmula general I



10.

En esta fórmula:

R_1 y R_2 significan, independientemente entre sí y cada una, un radical alquílico o alquénico inferior, un radical alquílico inferior substituído por un halógeno de número atómico hasta 35 y/o por alcoxi inferior,

15.

R_3 significa hidrógeno, un halógeno de número atómico hasta 35 o un radical alquílico inferior,

X e Y significan, independientemente entre sí y cada una, oxígeno o azufre, y

20.

n significa el número 1 ó 2

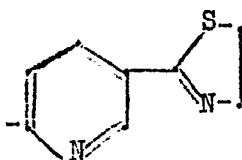
En la fórmula general I son de comprender bajo



- radicales alquílicos inferiores R_1 , R_2 y R_3 aquellos que poseen de 1 hasta 4 átomos de carbono, como por ejemplo, los radicales metílico y etílico, un radical propílico o butílico, en ellos R_3 es preferentemente un radical metílico. R_1 y R_2 pueden representar, en calidad de radicales alquénílicos inferiores, por ejemplo los radicales alílico y metalílico o un radical propenílico. Bajo un radical alquílico halogenado (R_1 y R_2) son de comprender igualmente radicales con 1 hasta 4 átomos de carbono, que están substituidos por cloro y/o bromo una o varias veces, de preferencia el radical beta-cloroetílico. Un radical alcoxi como substituyente de un radical alquílico inferior R_1 y R_2 es igualmente uno de tales con 1 hasta 4 átomos de carbono, preferentemente el radical metoxi.

15. En compuestos especialmente ventajosos de la fórmula general I, R_3 significa hidrógeno.

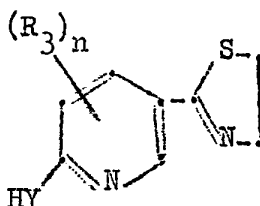
20. Bajo el radical tiazolinil-piridílico es de comprender, en los compuestos de la presente invención, siempre un radical de (2'-tiazolinil)-piridil-(2) de la fórmula





Los nuevos ésteres de la fórmula general I se preparan según la invención de forma que se hace reaccionar un derivado de la tiazolinil-piridina de la fórmula general II

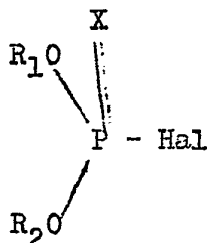
10.



(II)

en presencia de una base, o haciendo reaccionar una sal (óxido o mercaptilo) de uno de tales derivados de tiazolinil-piridina con un halogenuro de un ácido fosfórico de la fórmula general III

10.



(III)

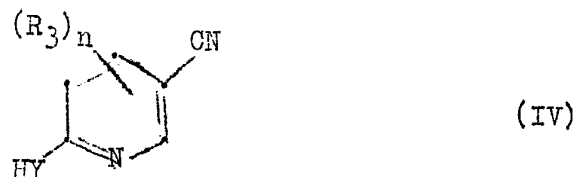
15. en donde en las fórmulas II y III, los símbolos R_1 , R_2 , R_3 , X , Y y n tienen la significación indicada en la fórmula I y Hal significa cloro o bromo.

Además los ésteres de los ácidos fosfórico y tiofosfórico de la fórmula general I pueden también prepararse transformando un derivado de la cianopiridina de la fórmula

20.

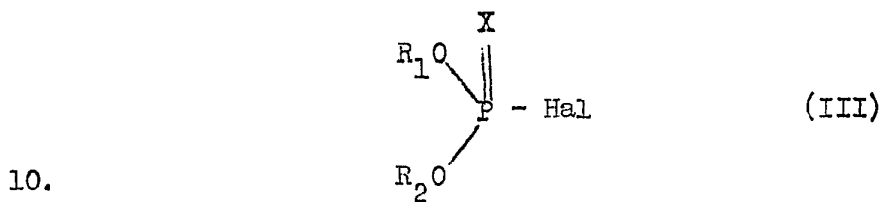


mula general IV

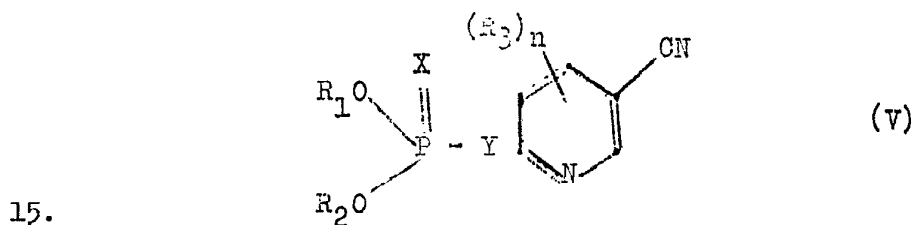


en la que

5. R_3 , Y y n se definen como en la fórmula I, o una sal de este derivado de la cianopiridina con una base, con un halogenuro de un ácido fosfórico de la fórmula general III



en una 2-fosforiloxi-5-ciano-piridina o 2-fosforiltio-5-ciano-piridina de la fórmula general V



y haciendo reaccionar esta última con cisteamina ($HS-CH_2-CH_2-NH_2$) formando el correspondiente éster del ácido tiazolinil-piridil-fosfórico de la fórmula I, en



donde en las fórmulas III y V, los símbolos R_1 , R_2 , R_3 , X, Y, n y Hal tienen los significados señalados en las fórmulas I y III.

5. La cisteamina necesaria para este procedimiento puede también formarse "in situ" con la etilenimina y el ácido sulfhídrico.

10. En este procedimiento a causa de la sensibilidad de la cisteamina frente al aire es ventajoso el realizar la transformación con el producto intermedio de la fórmula V en una atmósfera de gas inerte, por ejemplo con nitrógeno. Además la descomposición de la cisteamina puede reducirse o evitarse cuando se disuelve, en calidad de sal de adición, por ejemplo como clorhidrato o bromhidrato, en un disolvente exento de agua y luego se transforma por adición de una base más fuerte, por ejemplo gas amoniacal, paulatinamente en la base libre y en esta solución se hace reaccionar con el producto intermedio de la fórmula V.

20. Los dos procedimientos arriba descritos se realizan preferentemente en presencia de diluentes o disolventes inertes respecto a los participantes en la reacción, por ejemplo, en presencia de cetonas, como acetona, metiletilcetona, éteres y compuestos del grupo del éter, alcoholes, amidas, hidrocarburos e hidrocarburos halogenados. En caso de que la reacción de la tiazolinil-piridina de la fórmula



II o de la cianopiridina de la fórmula IV tenga lugar con un halogenuro de un ácido fosfórico de la fórmula II en presencia de una base, entran en consideración tanto bases inorgánicas, como hidróxidos o carbonatos de metales alcalinos o alcalino-térreos o de amoniaco, como también bases orgánicas, tales como aminas terciarias. Si se utiliza para la reacción una sal (óxido o mercaptido) de la tiazolinilpiridina, citamos en primer lugar las sales de los metales alcalinos y alcalino-térreos, la sal amoniacal y las sales de bases orgánicas fuertes.

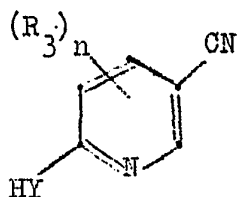
Los nuevos ésteres del ácido fosfórico de la fórmula I son sustancias estables y parcialmente cristalinas, que son perfectamente solubles en disolventes orgánicos. Con ácidos inorgánicos y con ácidos sulfónicos orgánicos forman sales de adición, por ejemplo con hidrácidos, ácidos fosfóricos, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido perclórico, ácidos alcansulfónicos, etc.

Los derivados de la 2-hidroxi-5-tiazolinil-(2')-piridina y de la 2-mercapto-5-tiazolinil-(2')-piridina de la fórmula general II utilizados como compuestos de partida, son compuestos nuevos. Pueden prepararse por varios métodos.

Según un método preferido a) se preparan los nuevos derivados de la 2-hidroxi-5-tiazolinil-(2')-piridina y de la 2-mercapto-5-tiazolinil-(2')-piridina de la fórmula II,



haciendo reaccionar con cisteamina HS-CH₂-CH₂-NH₂ un derivado de la cianopiridina de la fórmula general IV



(IV)

5.

en la que

R₃, Y y n se definen como en la fórmula I.

10. En vez de hacer reaccionar un derivado de la cianopiridina de la fórmula IV directamente con cisteamina, puede transformarse primero con alcoholes alifáticos en el iminoéter correspondiente, en el que el grupo ciano de

la fórmula IV está suplido por un grupo $\begin{matrix} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{R}_4 \end{matrix}$, en el que

15. R₄ significa el radical del alcohol alifático, y hacer reaccionar el iminoéter obtenido con cisteamina formando los derivados de la fórmula II.

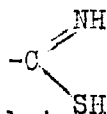
La cisteamina necesaria para este procedimiento y sus variantes puede formarse también "in situ" con etilenimina y ácido sulfhídrico.

20. Debido a la sensibilidad de la cisteamina frente al aire es ventajoso el realizar la reacción con la cisteamina en una atmósfera con gas inerte, por ejemplo nitró-



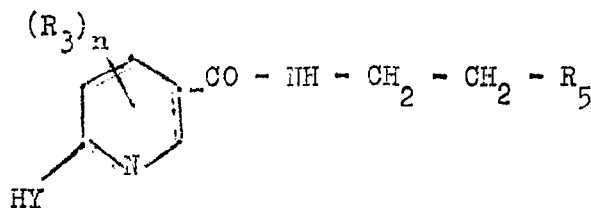
5. geno o evitar la descomposición de la cisteamina a base de que se la disuelva como sal, por ejemplo como clorhidrato, y se la ponga en libertad en la mezcla reaccional por adición paulatina de una base más fuerte, por ejemplo por introducción de amoniaco.

10. Según otro método b) también se puede llegar a las nuevas tiazolinil-piridinas de la fórmula II, transformando una cianopiridina de la fórmula IV con ácido sulfhídrico en una tioamida correspondiente, en la que el grupo ciano de la cianopiridina está suplido por el grupo



y esta tioamida se hace reaccionar luego con una beta-halógeno-etilamina o una sal de la última formando tiazolinil-piridinas de la fórmula II.

15. Según un método c) también pueden prepararse las nuevas tiazolinil-piridinas de la fórmula II haciendo reaccionar con pentasulfuro de fósforo la beta-hidroxi-etilamida o una beta-halógeno-etilamida de un ácido piridínicarboxílico substituido de la fórmula general VI



(VI)

20.



en la que

R_5 significa un grupo hidroxílico o un átomo de halógeno, y

R_3 , Y y n están definidos como en la fórmula I.

5. Los métodos a), b) y c) para la preparación de las nuevas sustancias de partida de la fórmula II arriba citadas se realizan preferentemente en presencia de diluentes o disolventes inertes respecto a los participantes en la reacción, por ejemplo en presencia de cetonas, como acetona, metiletilcetona, de éteres, alcoholes, amidas, hidrocarburos e hidrocarburos halogenados, etc.
- 10.

Las tiazolinil-piridinas de la fórmula general II son sustancias estables que cristalizan bien solubles en disolventes orgánicos.

15. Los ejemplos siguientes aclaran la preparación, según la invención, de las sustancias de partida o sustancias activas. Las temperaturas se indican en grados Celsius.

Ejemplo 1

20. a) A una solución de 192 g de 5-ciano-2-hidroxi-piridina y 233 g de clorhidrato de cisteamina en 1,5 litros de etanol absoluto se introduce gas amoniacal durante 1,5 horas a 10-15°. Después se calienta a reflujo la mezcla



- reaccional con nitrógeno durante 10 horas y luego se filtra en caliente. Lo filtrado se enfría a una temperatura de 0 a 5° y se filtra el precipitado resultante. Después de recrystalizar en metanol, la 2-hidroxi-5-tiazolinil-
5. -(2')-piridina tiene un punto de fusión de 187-190°.
- b) 20 g de 2-hidroxi-5-tiazolinil-(2')-piridina se suspenden en 120 cc de metiletilcetona y luego se calientan a 60° bajo agitación durante 1 hora. A esta suspensión se adicionan 16,9 g de potasa exenta de agua y después de calentar durante una hora a 60° se añaden a gotas y a 70° 23,5 g de cloruro del ácido 0,0-dietiltiofosfórico. La mezcla reaccional se calienta después durante 5 horas a 75° y se deja reposar. La sal resultante se separa y se lava a fondo con éter. Se reúnen los extractos de éter
10. y lo filtrado de la metiletilcetona se agita con 20 cc de solución acuosa de hidróxido sódico 2n y finalmente se lava hasta neutralidad. La mezcla de disolventes se destila a sequedad y el residuo recrystaliza en éter/éter de petróleo. El tiofosfato de 0,0-dietil-O-[5-(2'-tiazolinil)-piridil-(2)] tiene un punto de fusión de 54-57°.
- 15.
- 20.

Ejemplo 2

- a) Una suspensión de 9 g de 2-hidroxi-5-cianopiridina y 8 g de potasa exenta de agua en 100 cc de metiletilcetona se calienta a 60° bajo agitación durante 1 hora. Des-



- pues se añaden a gotas y a la misma temperatura, 14,2 g de cloruro del ácido 0,0-dietil-tiofosfórico. La mezcla reaccional se agita durante 10 horas a 70-75°, después se filtra de lo insoluble, el residuo del filtro se lava con éter y se evapora. El residuo se recoge en éter, la solución etérea se agita con 10 cc de hidróxido sódico 2n, luego se lava con agua y se seca con sulfato sódico. Después de extraer el éter se obtiene tiofosfato de 0,0-dietil-0-[5-ciano-piridil-(2)] en forma de substancia oleaginoso de una pureza suficiente para sus ulteriores aplicaciones.
- 5.
- 10.
- b) A una suspensión de 7,4 g de clorhidrato de cisteamina en 100 cc de metanol se introduce durante 30 minutos gas amoniacal y finalmente se expulsa el amoniaco sobrante por la introducción de nitrógeno. Se añaden 11,7 g de tiofosfato de 0,0-dietil-0-[5-ciano-piridil-(2)] y la mezcla reaccional se calienta a reflujo durante 5 horas en una atmósfera de nitrógeno. Después se evapora hasta sequedad, el residuo se trata con 50 cc de agua y se filtra. El residuo del filtro recristaliza en metanol y así se obtiene el tiofosfato de 0,0-dietil-0-[5-(2'-tiazolinil)-piridil-(2)] de punto de fusión 57-59°.
- 15.
- 20.

Ejemplo 3

- a) Una prueba de éster fosfórico preparado según el



ejemplo 2b) se disuelve en éter y se añade a gotas y en frío la cantidad calculada de ácido sulfúrico concentrado. Se absorbe el precipitado, se lava con éter y así se obtiene el bisulfato de tiofosfato de 0,0-dietil-0-[5-(2'-tiazolinil)-piridil-(2)] de punto de fusión 92-94°.

5. b) Por introducción de ácido clorhídrico en una solución de éter del éster fosfórico preparado según el ejemplo 2b) y separación del precipitado se obtiene el clorhidrato de tiofosfato de 0,0-dietil-0-[5-(2'-tiazolinil)-piridil-(2)] de punto de fusión 84-87°.

10. En la forma descrita en los ejemplos 1 a 3 se obtienen los ésteres del ácido fosfórico y del ácido tiofosfórico de la fórmula general I señalados en la tabla siguiente:



Nº	Materia activa	Datos físicos
1	tiofosfato de O,O-dimetil-O-[5-(2'-tiazolinil)-piridil-(2)]	n _D ²² 1,5902
2	tiofosfato de O,O-di-n-propil-O-[5-(2'-tiazolinil)-piridil-(2)]	Punto de fusión 20-25°
3	tiofosfato de O,O-di-n-butil-O-[5-(2'-tiazolinil)-piridil-(2)]	
5.	4 tiofosfato de O,O-dietil-O-3-cloro-5-(2'-tiazolinil)-piridil-(2)]	Punto de fusión 58-60°
5	tiofosfato de O,O-dietil-O-[3-bromo-5-(2'-tiazolinil)-piridil-(2)]	Punto de fusión 86-87°
6	tiofosfato de O,O-dimetil-O-[6-metil-5-(2'-tiazolinil)-piridil-(2)]	
7	tiofosfato de O,O-dietil-O-[6-metil-5-(2'-tiazolinil)-piridil-(2)]	
8	tiofosfato de O-metil-O-isopropil-O-[5-(2'-tiazolinil)-piridil-(2)]	
10.	9 tiofosfato de O,O-dialil-O-[5-(2'-tiazolinil)-piridil-(2)]	
10	tiofosfato de O,O-di-beta-cloroetil-O-[5-(2'-tiazolinil)-piridil-(2)]	
11	tiofosfato de O,O-dimetoxietil-O-[5-(2'-tiazolinil)-piridil-(2)]	
12	fosfato de O,O-dimetil-O-[5-(2'-tiazolinil)-piridil-(2)]	
13	fosfato de O,O-dietil-O-[5-(2'-tiazolinil)-piridil-(2)]	Punto de fusión 88-90°
15.	14 fosfato de O,O-di-n-propil-O-(5-(2'-tiazolinil)-piridil-(2)]	
15	15 tiofosfato de O,O-dimetil-S-5-(2'-tiazolinil)-piridil-(2)]	./.



Nº	Materia activa	Datos físicos
16	tiofosfato de O,O-diethyl-S-[5-(2'-tiazolinil)-piridil-(2)]	
17	ditiofosfato de O,O-dimethyl-S-[5-(2'-tiazolinil)-piridil-(2)]	
18	ditiofosfato de O,O-diethyl-S-[5-(2'-tiazolinil)-piridil-(2)]	

5. Investigaciones sobre la acción de los compuestos de la fórmula general I y de sus sales en insectos y arácnidos dieron que estas sustancias activas poseen de buena hasta muy buena acción por contacto y por envenenamiento de la comida unido con un efecto sistemático.
10. Así se determina que las sustancias activas de la fórmula general I y sus sales muestran una característica acción permanente contra insectos de las familias Muscidae, Stomoxidas, y Culicidae, por ejemplo contra moscas (*Musca doméstica*) normalmente sensibles y polivalentemente resistentes, tábanos (*Stomoxis calcitrans*) y mosquitos (por ejemplo *Aedes aegypti*, *Culex fatigans*, *Anopheles stefensi*),
15. contra insectos de las familias Curculionidas, Bruchidae, Dermestidae, Tenebrionidae y Chrysomelidae, por ejemplo escarabajo de los granos (*Sitophilus granarius*), escarabajo de las despensas (*Bruchidius obtectus*), dermestos (Der-
- 20.



- mestes vulpinus), escarabajo de la harina (*Tenebrio molitor*), escarabajo de las patatas (*Leptinotarsa decemlineata*) y sus estados larvosos, contra insectos de la familia de los Pyralididae, por ejemplo orugas de la polilla (*Ephestia cuniella*) de la familia de las Blattidae, por ejemplo cucarachas *Phillostromia germanica*, *Periplaneta americana*, *Blatta orientalis*) de la familia Aphididae, por ejemplo pulgones (*Aphis fabae*), de la familia Pseudococcidae, por ejemplo piojos (*planococcus citri*) y de la familia Locustidas, por ejemplo langosta migratoria (*Locusta migratoria*). Experimentos con los pulgones y con las langostas migratorias mostraron también un efecto sistemático.
- 5.
- 10.

- Mezclado con sinérgicos como éster dibutílico del ácido succínico o del butóxido de piperonilo, y sustancias auxiliares parecidas como aceite de oliva o aceite de cacahuetes se amplía el espectro de acción de las citadas sustancias activas y se mejora en especial la acción acaricida e insecticida. Igualmente se puede ampliar todavía la acción insecticida por adición de otros insecticidas, como por ejemplo ésteres de los ácidos fosfórico, fosfónico, tiofosfórico y ditiofosfórico, así como sus amidas, ésteres del ácido carbámico, hidrocarburos halogenados, como diclorodifeniltricloroetano y sus análogos, piretrinas y sus sinérgicos y adaptarlos en circunstancias dadas.
- 15.
- 20.
- 25.



Efecto contra larvas de *Boophilus microplus* (garrapatas
del ganado vacuno)

- Un número de cien larvas de *Boophilus microplus* (de 2 a 4 semanas de edad) de la familia Ridgeland resis-
5. tentes al DELNAV (Tabla I) o bien de la familia Las Gueris-
sas resistentes a la DIAZINONA se colocan sobre un filtro
redondo (diámetro 11 cm) y éste se sitúa en una cubeta Pe-
tri (diámetro 15 cm) en la que antes se había colocado 3
cc de la solución acuoso-acetónica de una substancia de
prueba (véase columna 1 de las tablas 1 y 2 siguientes).
10. Esta solución se prepara por dilución en acetona de la
substancia de prueba y dilución con agua (Relación de vo-
lúmenes acetona/agua aproximadamente 1:20; concentración
de la substancia de prueba 0,002%, calculado sobre el peso
de la solución). Sobre el filtro redondo se añaden otros
15. 4 cc de esta solución, las larvas se cubren con un segundo
filtro redondo sobre el que se disponen 3 cc de solución.
Después de 10 minutos las larvas se llevan sobre un fil-
tro redondo fresco y se dejan a temperatura ambiente y a
una humedad relativa del 85%. Después de 3, 4, 6, 8, 15, y
20. 24 horas se cuentan las larvas respecto a su incapacidad de
movimientos.



Tabla 1

Substancias de prueba	Concentración de la substancia de prueba	incapacidad de movimientos en % después de	
		3 horas	4 horas
tiofosfato de 0,0-dietil-[0-5-(2'-tiazolínil)-piridil-(2)]	0,002 %	30	100
tiofosfato de 0,0-dietil-0-[3,5,6-tricloropiridil-(2)] (conocido por la patente francesa 1.360.901)	0,002 %	4	28

Tabla 2

5. Substancias de prueba	Concentración de la substancia de prueba	incapacidad de movimientos en % después de		
		4 horas	6 horas	8 horas
tiofosfato de 0,0-dietil-0-[5-(2'-tiazolínil)-piridil-(2)]	0,002 %	41	93	100
10. tiofosfato de 0,0-dietil-0-3,5,6-tricloropiridil-(2)] (conocido por la patente francesa 1.360.901)	0,002 %	26	57	82



Efecto sobre el depósito de huevos y el porcentaje de su
salida en las hembras de la garrapata (Boophilus microplus)

- Se sumergieron 10 hembras de garrapata completamente aspiradas de la familia resistente Biarra de la especie *Boophilus microplus* (garrapatas del ganado vacuno) durante 3 minutos en las soluciones de las sustancias de ensayo indicadas en la tabla. Para ello la cantidad en sustancia de ensayo calculada sobre el peso de la solución se disuelve previamente en acetona y se diluye con agua formando una solución acuoso-acetónica al 5%. Las garrapatas así tratadas se secan fácilmente con papel de filtro, se colocan en un cristal de tierra y se dejan reposar a 27° C y una humedad realtiva del 85%. Como escala de la actividad de una sustancia nos sirve el depósito de huevos y la salida de las larvas de los huevos de las garrapatas tratadas. Las garrapatas se controlan después de 5, 10 y 15 días respecto a su depósito en huevos:
- 5.
 - 10.
 - 15.



Substancia de prueba	Concentración de la substancia de prueba	Cantidad de depósito de huevos	Porcentaje de la salida de los huevos	Efectividad
tiofosfato de 0,0-dietil-O-[5-(2'-tiazolinil)-piridil-(2)]	0,05 %	4	0	100%
tiofosfato de 0,0-dietil-O-[2-isopropil-4-metil-pirimidil-(6)] (Conocido por la patente alemana 710.652)	0,05 %	10	10	0%

5. La preparación de las substancias acaricidas e insecticidas que contienen las nuevas substancias activas de la fórmula general I tiene lugar en forma de por sí conocida por mezcla íntima y molienda de las substancias activas de la fórmula general I con substancias portadoras adecuadas, adicionando eventualmente disolventes o agentes-dispersantes inertes respecto a las substancias activas. Las nuevas substancias activas pueden elaborarse en las siguientes formas de presentación:
10. formas de presentación sólidas: agentes de espolvoreo, agentes dispersantes, granulados (granulados de relleno, de impregnación y homogéneos);
- 15.



concentrados de substancia activa dispersables en agua: polvos para rociado (wetable powder), pastas, emulsiones;

formas de presentación líquidas: soluciones, aerosoles.

5. La concentración en substancia activa asciende en estos agentes a 0,01-80% calculado sobre el peso del agente. Con los agentes según la invención se pueden mezclar otras substancias activas o agentes biocidas. Así los nuevos agentes pueden contener además de las substancias activas citadas de la fórmula general I y sus sales, por ejemplo otros insecticidas y acaricidas, además también fungicidas, bactericidas, fungistáticos, bacteriostáticos o nematocidas para la ampliación de su espectro activo. Los agentes según la invención pueden contener además, toda-
15. vía abonos, etc.

Las siguientes formas de elaboración de los agentes acaricidas e insecticidas aclaran la invención; sino se indica lo contrario, las "partes" significan partes en peso.

Agente para espolvoreo

20. Para la preparación de un agente para espolvoreo a) al 10% y b) al 2% se utilizan las partes constituyentes siguientes:
- a) 10 partes de tiofosfato de 0,0-dietil-O-[5-(2'-tiazolil)-piridil-(2)]
25. 5 partes de ácido silícico altamente disperso,



- 85 partes de talco,
- b) 2 partes de tiofosfato de 0,0-dimetil-0-[5-(2'-tiazolinil)-piridil-(2)]
- 1 parte de ácido silícico altamente disperso,
5. 97 partes de talco.

Las sustancias activas se mezclan con las sustancias portadoras y se muelen. El agente de espolvoreo obtenido es adecuado por ejemplo para la lucha contra cucarachas y hormigas en las viviendas.

10. Agente dispersante

Para la preparación de un agente dispersante al 25% se utilizan las siguientes partes constituyentes:

- 25 partes de tiofosfato de 0,0-di-n-propil-0-[5-(2'-tiazolinil)-piridil-(2)],
15. 0,25 partes de un emulgente combinado (polietilenglicol alquilarílico y sal sódica del ácido alquilarilsulfónico),
- 50 partes de tierra de infusorios,
- 24,75 partes de dihidrato de sulfato cálcico.

20. La sustancia activa se mezcla íntimamente con el emulgente y la tierra de infusorios y finalmente se mezcla añadiéndole el sulfato cálcico. Se obtiene un agente dispersante que es especialmente adecuado para desinfectar terrenos.



Polvo para rociado

Para la preparación de un polvo para rociado a) al 50% y b) al 10% se utilizan las siguientes partes constituyentes;

5. a) 50 partes de tiofosfato de O,O-dietil-O-[5-(2'-tiazolinil)-piridil-(2)],
5 partes de un condensado de formaldehído - ácido benzensulfónico - ácido naftalinsulfónico,
5 partes de creta de Champagne,
10. 20 partes de ácido silícico,
15 partes de caolín,
5 partes de sal sódica de la oleilmetiltaurina;
- b) 10 partes de fosfato de O,O-dietil-O-/5-(2'-tiazolinil)-piridil-(2)],
15. 3 partes de una mezcla de sales sódicas de sulfatos de alcoholes grasos saturados,
5 partes de un condensado de formaldehído-ácido naftalínsulfónico,
32 partes de caolín.

20. Las sustancias activas se mezclan íntimamente en mezcladores adecuados, con las sustancias complementarias y se muelen en molinos y rodillos correspondientes. Se obtiene un polvo para rociado, que se pueden diluir con agua formando suspensiones de cualquier concentración deseada. Tales suspensiones se emplean para la lucha contra
- 25.



insectos mordaces y chupópteros, así como para la lucha contra garrapatas de animales caseros y domésticos.

Concentrado de emulsión.

- Para la preparación de un concentrado de emulsión
5. se mezclan entre sí
- 25 partes de tiofosfato de O,O-dietil-O-[5-(2'-tiazolinil)-piridil)-(2)],
 - 2,5 partes de epíclorhidrina,
 - 5 partes de un emulgente de combinación de polietilenglicol alquilarílico y sal cálcica del ácido alquilarilsulfónico,
10. 67,5 partes de xileno.

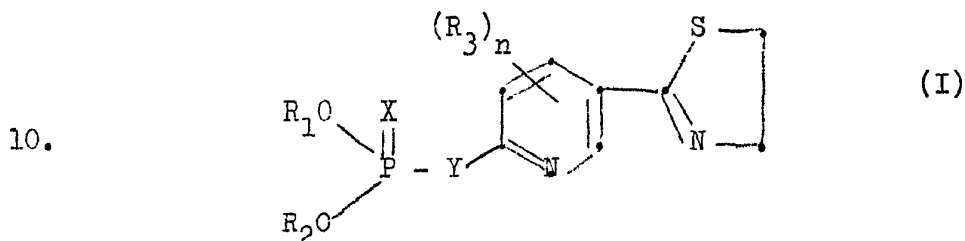
- Este concentrado puede diluirse con agua formando emulsiones de concentraciones adecuadas para la protección
15. de vegetales y despensas. Tales emulsiones se adaptan en especial para la lucha contra garrapatas de animales caseros y domésticos.



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza núm. 13636/67 del 29 de Septiembre de 1967.

5. 1. Procedimiento para la preparación de nuevos ésteres de ácido tiazolinil-piridil-fosfórico y de ácido tiazolinil-piridil-tiofosfórico de la fórmula general I,



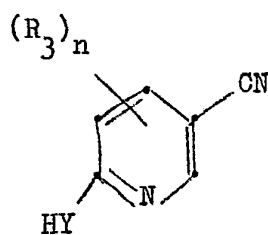
en la que

15. R_1 y R_2 significan cada una, independientemente entre sí un radical alquílico inferior o un radical alquénílico inferior, un radical alquílico inferior substituído mediante halógeno hasta el número atómico 35 y/o mediante alcoxi inferior,
20. R_3 significa hidrógeno, halógeno hasta el número atómico 35 o un radical alquílico inferior,
- X e Y significan cada una, independientemente entre sí, oxígeno o azufre, y
- n significa el número 1 ó 2,



caracterizado porque un derivado cianopiridínico de la fórmula general IV

5.

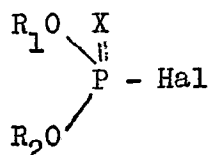


(IV)

en la que

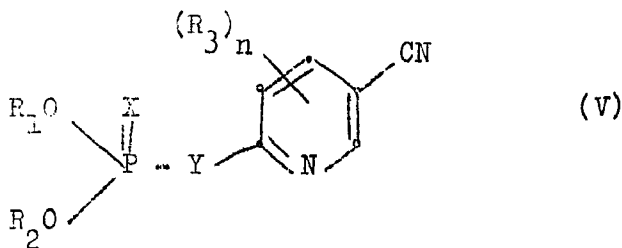
R₃, Y y n son como se ha definido bajo la fórmula I, o una sal de este derivado cianopiridínico se transforma con un haluro de ácido fosfórico de la fórmula general III

10.



(III)

en una 2-fosforiloxi- o bien 2-fosforiltio-5-ciano-piridina de la fórmula general V



y luego esta última se hace reaccionar con cisteamina (HS-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂) para formar el éster tiazolinil-piridílico de ácido fosfórico de la fórmula I correspondiente, en donde en las fórmulas III y V los símbolos R₁, R₂, R₃, X, Y y n tienen las significaciones indicadas bajo la fórmula I y Hal significa cloro o bromo.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque como sal del derivado cianopiridínico de la fórmula general IV se utiliza para la reacción una sal de metal alcalino, de metal alcalinotérreo o de amonio.

3. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el éster de ácido fosfórico obtenido de la fórmula general I se transforma mediante reacción con ácidos inorgánicos o ácidos sulfónicos orgánicos en las sales de adición de ácido correspondientes.

4. Procedimiento para la preparación de nuevos ésteres.



Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 28 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 28 de Septiembre de 1968

p.a.

p. Pr.

Firmado: JOSE RODRIGUEZ