

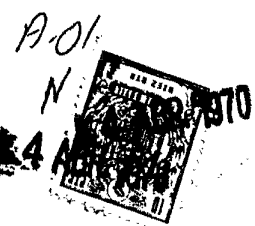
378248

C07F 9/02

PATENTE DE INVENCION

Le. A 12 133-Sp.

| | |
|----------|-----|
| SECCION | C07 |
| CLASE | F |
| SUBCLASE | |



Memoria Descriptiva

sobre:

378248

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DE ACIDO
(TIONO)FOSFO-RICO (NICO).

=====

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad
alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemanis.

=====

POOR
QUALITY

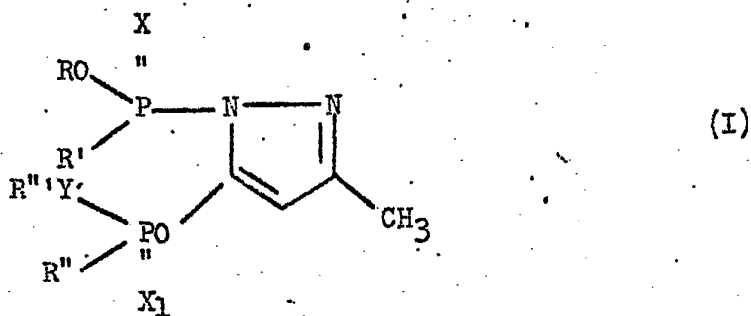
378248



La presente invención se refiere a nuevos ésteres y amidas de ésteres de ácido (tiono)fosfórico(fosfónico), a un procedimiento para su producción y a su uso como insecticidas o acaricidas.

5. Ya se sabe por la especificación de la Patente de los Estados Unidos de América No. 2,754,244 que los ésteres de ácido O,O-dialquil-O- β -metilpirazolil(5)7-fosfórico y -tionofosfórico poseen actividad insecticida y acaricida.

10. La presente invención proporciona nuevos ésteres y amidas de ésteres de ácido (tiono)fosfórico(fosfónico) de la fórmula general





378248 -4 ABR. 1970

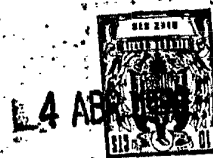
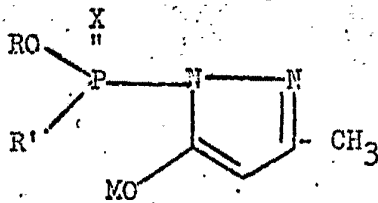
en la que

- R y R^{''} son alquilo de cadena recta o ramificada que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,
- X y X₁ son oxígeno o azufre,
5. Y es oxígeno, NH- o NR^{''}-,
- R^{''} es alquilo de cadena recta o ramificada, alcoxi, monoalquilamino o dialquilamino que tiene de 1 a 4 átomos de carbono en cada grupo alquilo o arilo, y
- R['] es alquilo o alcoxi de cadena recta o ramificada que
10. tienen de 1 a 4 átomos de carbono.

- Preferiblemente, R es alquilo de cadena recta o ramificada que tiene de 1 a 3 átomos de carbono tal como metilo, etilo, n-propilo o isopropilo; R['] es alquilo o alcoxi de cadena recta o ramificada que tienen de 1 a 3 átomos
15. de carbono; R^{''} es alquilo de cadena recta o ramificada que tiene de 1 a 3 átomos de carbono; y R^{''} es alquilo de cadena recta o ramificada, alcoxi o monoalquilamino o dialquilamino que tienen de 1 a 3 átomos de carbono en cada grupo alquilo o fenilo.

20. La presente invención también proporciona un procedimiento para la producción del éster o la amida del éster de ácido (trieno)fosfórico(fosfónico) de la fórmula I en el que una sal de metal alcalino de un pirazol substituido de la fórmula general

378248

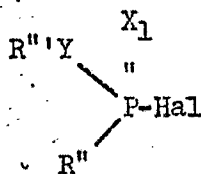


(II)

en la que.

R, R' y X tienen los significados dados anteriormente y

5. M es un metal alcalino, preferiblemente sodio, es reaccionado con un haluro de éster o haluro de amida de éster de ácido (tiono)fosfórico(fosfónico) de la fórmula general



(III)

En donde

- R'', R'' y X₁ en la que todas tienen el significado dado anteriormente y Hal es halógeno.
10. Hal es preferiblemente cloro o bromo.
- Sorprendentemente, los ésteres y amidas de éster de ácido (tiono)fosfórico(fosfónico) de acuerdo a la invención poseen significativamente superior actividad insecticida y acaricida, especialmente una actividad considerablemente mejor contra insectos chupadores y mordedoras que la que poseen los ésteres de ácido O,O-dialquil-O-β-metilpirazolil-(5)7-fosfórico- y tionofosfórico de constitución análoga e
- 15.

378248



- preferiblemente sales sódicas de 1-(O,O-dimetilfosforil)-, 1-(O,O-dietilfosforil)-, 1-(O,C-dipropil-fosforil)-, 1-(O,O-diisopropil-fosforil)-, 1-(O-etil-O-butil-fosforil)-, 1-(O,O-di-sec-butilfosforil)-, 1-(O-metil-metan-fosfonil)-, 1-(O-
5. etil-etan-fosfonil)-, 1-(O-propil-metanfosronil)-, 1-(O-isopropiletanfosfonil)-, 1-(O-butiletanfosfonil), así como también 1-(O-metil-C-etil-fosforil)- y 1-(O-etil-O-propil-fosforil)-3-metil-4-hidroxipirazoles, y los correspondientes derivados tionofosforílicos y tionofosfonílicos.
10. Como ejemplos de haluros de ácido de la fórmula III se puede dar la siguiente lista: cloruros de éster de ácido O,O-dimetil-, O,O-dietil-, O,O-dipropil-, O,O-diisopropil-, O,O-dibutil-, O,O-disecbutil, O-metil-O-etil-, O-etil-O-propil-fosfórico, cloruro y bromuro de éster de ácido
15. O-metilmetan-, O-etiletan-, O-propilpropan-, O-isopropil-etan-, O-metilfenil-, O-etilfenil-, O-propil-fenil-, O-butilfenil-, O-secbutil-fenil-fosfosfosfónico y sus análogos tiono, cloruro y bromuro de diamida de ácido di-(N,N-dimetil)-, di-(N,N-dietil)-, di-(N,N-dipropil)- y di-(N,N-dibu
20. til)-fosfórico y los correspondientes compuestos tiono, así como también el cloruro de amida de éster de ácido O-etil-N-isopropilfosfórico y el análogo tiono.

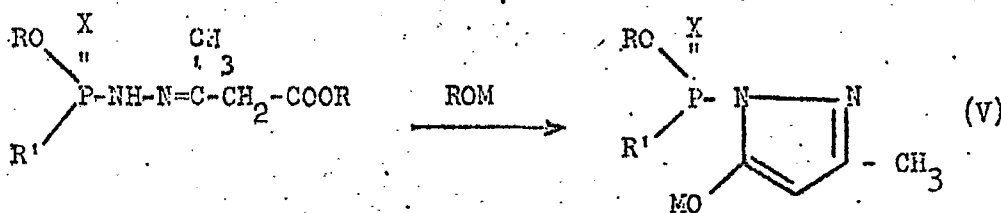
Las sales alcalinometálicas, preferiblemente las sales sódicas, de los derivados de pirazol de la fórmula (II)
25. que se usan como materiales de partida no son conocidas pero

378248



370

- se pueden obtener reaccionando alcoholatos alcalinometálicos con los correspondientes derivados del éster de ácido hidrazonocarboxílico fosforilado con los derivados del éster de ácido hidrazonocarboxílico adecuadamente fosforilados, llevándose a cabo la ciclización de conformidad con el siguiente esquema de fórmulas:



- La reacción de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo en la presencia de un solvente (este término incluye meramente un diluyente). Todos los solventes orgánicos inertes o sus mezclas son adecuados. Lo son particularmente los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, por ejemplo, benceno, bencina, tolueno y xileno, éteres tales como éter dietílico y éter dibutílico, dioxano y también cetonas, por ejemplo, acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona y metilsecbutilcetona.

- Las temperaturas de reacción pueden variar dentro de amplios límites. En general, la reacción se lleva a cabo a una temperatura que varía de 0 a 100°C., preferiblemente desde 40 hasta 70°C.

- Generalmente se deja que la reacción se lleve a cabo bajo la presión normal.

378248



Cuando se lleva a cabo el procedimiento los materiales de partida se emplean generalmente en proporciones equimolares. La reacción se puede llevar a cabo de la manera usual uniendo los reactivos en uno de los solventes mencionados anteriormente. Después de agitar la mezcla durante varias horas a temperatura elevada se vierte en agua y se extrae mediante agitación con benceno y después de secar se remueve el solvente mediante destilación.

10. Los ésteres y amidas de ésteres de ácido (tíono) fosfórico (fosfónico), de acuerdo a la invención, se obtienen principalmente en la forma de aceites insolubles en agua, viscosos, desde incoloros hasta de un color amarillo pálido, que no se pueden destilar sin descomposición; sin embargo, se pueden separar de los últimos componentes volátiles mediante la llamada "destilación leve", esto es, calentamiento prolongado bajo presión reducida a temperaturas moderadamente elevadas, y se pueden purificar de esa manera. Sobre todo se caracterizan por su índice de refracción.

20. Según se mencionó anteriormente, los compuestos de la presente invención se distinguen por sobresalientes propiedades insecticidas y acaricidas. Al mismo tiempo poseen actividad excelente tanto contra insectos que atacan las plantas a través de la hoja como contra los insectos perjudiciales que atacan por el suelo, así como también

25. contra las plagas de la higiene y plagas de productos alma-

4 ABR



8
378248

- cenados. Adicionalmente, las nuevas sustancias muestran parcialmente actividad fungicida contra hongos y además inhiben o detienen el crecimiento cuando se usan en grandes cantidades. También se pueden usar como reventicidas. La actividad pesticida comienza rápidamente y se mantiene por un largo período de tiempo. Por ésta razón los compuestos de acuerdo a la invención se pueden usar en la protección de plantas y en la protección de productos almacenados, así como también en la higiene para combatir insectos chupadores y mordedores, dípteros y ácaros (Acarina). Relacionado a esto, se debe mencionar particularmente la actividad excelente de los productos contra las cepas de ácaros resistentes al éster de ácido fosfórico.
- 5.
- 10.

- A los insectos chupadores pertenecen esencialmente piojuelos o pulgones (Aphidae), tales como el pulgón verde de durazneros (*Myzus persicae*), el pulgón negro de habas (*Doralis fabae*); el pulgón de avena (*Rhopalosiphum padi.*), el pulgón de arvejas (guisantes) (*Macrosiphum pisi*) el pulgón de las papas (patatas) (*Macrosiphum solanifolii*); además, el pulgón de agalla de groselleros (*Cryptomyzus Korschelti*), el pulgón harinoso de manzanos (*Sappaphis mali*), el pulgón harinoso de ciruelos (*Hyalopterus arundinis*) y el pulgón negro de cerezos (*Myzus cerasi*); además, cochinillas y pulgones pegajosos (*Coccina*), por ejemplo la cochinilla de hiedra (*Aspidiotus hederæ*) y la cochinilla de escudilla (*Lecanium hesperidum*),
- 15.
- 20.
- 25.

así como el pulgón pegajoso (*Pseudococcus maritimus*);

tisanópteros (*Thysanoptera*), tales como *Hercinothrips femoralis* y chinches, por ejemplo la chinche de remolacha

- (*Piesma quadrata*), la chinche de algodón (*Dysdercus intermedius*), la chinche de cama (*Cimex lectularius*), la chinche feroz (*Rhodnius prolixus*) y la chinche de chagas (*Triatoma infestans*); además cigarras, tales como *Euscelis bilobatus* y *Nephotettix bipunctatus*.

- Encuanto a los insectos mordedores, principalmente
10. han de citarse orugas de mariposas (*Lepidoptera*), tales como, el arañuelo de las coles (*Plutella maculipennis*), la esfinge esponja (*Lymantria dispar*), la esfinge ano de oro (*Euproctis chrysorrhoea*) y la esfinge caracol (*Malacosoma neustria*); además la noctuela de las coles (*Mamestra brassicae*) y la
15. noctuela de la siembra (*Agrotis segetum*), la gran piéride de las coles (*Pieris brassicae*), la pequeña geometra (*Chéimatobia brunata*), y el bóbice arrollador de las hojas de encina (*Tortrix viridana*), el gusano de anticpe (*Laphygma frugiperda*) y el gusano egipcio de algodón (*Prodenia litura*); además, la
20. polilla de textiles (*Hyponomeutapadella*), la polilla de harina (*Ephestia Kühniella*) y la gran polilla de cera (*Galleria mellonella*).

- Además, a los insectos mordedores pertenecen los
25. coleópteros (*Coleoptera*), por ejemplo el gorgojo (*Sitophilus granarius* = *Calandra granaria*), la derifora (*Leptinotarsa*

378248

L4



- deceplíneata), el coleóptero de romaza (*Gastrophysa viridula*), la crisomela de hojas de rábanos picantes (*Fraedon cochleariae*), el coleóptero brillante de colza (*Meligethes aeneus*), el coleóptero de frambuesos (*Byturus tomentosus*), el coleóptero de porotos (*Bruchidius = Acanthoscelides obtectus*), el dermesto (*Dermestes frischi*), el coleóptero de Khapra (*Trogoderma granarium*), el coleóptero pardo rojizo de harina de arroz (*Tribelium castaneum*), el gorgojo de maíz (*Calandra o Sitophilus zeamais*), el anebio de pan (*Stegobium paniceum*), el tenebrión común (*Tenebrio molitor*) y la crisomela de cereales (*Oxizaepilus surinamensis*), pero también especies que habitan en la tierra, por ejemplo larvas de eláteros (*Agriotes spec.*) y larvas de abejorros (*Melolontha melolontha*); cucarachas, tales como la cucaracha alemana (*Blattella germanica*), la cucaracha americana (*Periplaneta americana*), y la cucaracha de Madeira (*Laucophaea o Rhyparobia madeirae*), la cucaracha oriental (*Blatta orientalis*) la cucaracha gigante (*Blaberus giganteus*) y la cucaracha gigante negra (*Blaberus fuscus*), así como *Henschoutedenia flexivitta*; además, ortópteros por ejemplo, el grillo (*Acheta domesticus*), comejenes, tales como los comejenes de tierra (*Reticulitermes flavipes*) e himenópteros, tales como las hormigas, por ejemplo la hormiga de pradera (*Lasius niger*).

- Los dípteros comprenden esencialmente las moscas, tales como la mosca de bagazo de manzanas (*Drosophila*



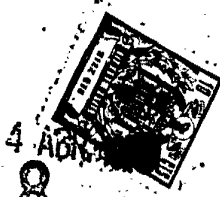
11
378248

melanogaster), la mosca de futas del Mediterráneo (*Ceratitis capitata*), la mosca doméstica (*Musca domestica*), la pequeña mosca doméstica (*Fannia canicularis*), la mosca brillante (*Phormia aegina*), la moscarda (*Calliphora erythrocephala*), así como el tábano (*Stomoxys calcitrans*); además, mosquitos, por ejemplo cénzalos, tales como el mosquito de la fiebre amarilla (*Aedes aegypti*), el mosquito doméstico (*Culex pipiens*) y el mosquito de la malaria (*Anopheles stephensi*).

A los ácaros (*Acari*) pertenecen particularmente los ácaros hiladores (*Tetranychidae*), tales como los ácaros hiladores de habas (*Tetranychus telarius* = *Tetranychus altaeae* o *Tetranychus urticae*), y los ácaros hiladores de frutales (*Paratetranychus pilosus*, *Panonychus ulmi*), ácaros de agallas por ejemplo, el ácaro de agalla de groselleros (*Eriophyes ribis*) y tarsonemidos, por ejemplo el ácaro de las puntas de brotes (*Hemitarsonemus latus*) y el ácaro de ciclamenes (*Tarsonemus pallidus*); finalmente, aradores, tales como el arador de cueros (*Ornithodoros moubata*).

Cuando se usan contrapestes de la higiene y pestes de productos almacenados, especialmente contra moscas y mosquitos, los productos del procedimiento se distinguen adicionalmente por una acción residual sobresaliente sobre la madera y sobre la arcilla así como también por una buena estabilidad al álcali que se encuentra en los substratos lavados con sosa cáustica.

12
378248



Los compuestos activos de acuerdo a la presente invención se pueden convertir en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas se pueden obtener de manera conocida, por ejemplo, mezclando los compuestos activos con extendedores, esto es, diluyentes o vehículos líquidos o sólidos, empleando opcionalmente agentes tensioactivos, esto es, agentes emulsionantes y/o agentes dispersantes. Cuando se usa agua como un agente extensor, por ejemplo, también se pueden usar solventes orgánicos como auxiliares.

10.

Como diluyentes o vehículos líquidos se usan preferiblemente los hidrocarburos aromáticos tales como xilenos o benceno; hidrocarburos aromáticos clorados, tales como clorobencenos; parafinas, tales como fracciones de aceite mineral; alcoholes, tales como metanol o butanol; o solventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida o dimetilsulfóxido, así como también agua.

15.

Como diluyentes o vehículos sólidos se usan preferiblemente minerales naturales triturados como caolines, arcillas, talco o greda, o minerales sintéticos triturados tales como silicatos o ácido salicílico altamente dispersados.

20.

Ejemplos preferidos de agentes emulsionantes incluyen los emulsionantes no iónicos y aniónicos tales como ésteres de ácido graso polioxietilénicos, éteres polioxietilénicos de alcohol graso, por ejemplo éteres alquilarilpoliglicólicos, alquilsulfonatos y arilsulfonatos; y los ejemplos preferidos de agentes dispersantes incluyen lignina, licores

25.



residuales de desecho de sulfito y metilcelulosa.

Los compuestos activos de acuerdo a la invención pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otros compuestos activos.

5. Las formulaciones contienen, por lo general, entre 0.1 y 95% por peso, preferiblemente de 0.5 hasta 90% por peso del compuesto activo.

10. Las concentraciones de los compuestos activos pueden variar dentro de un margen amplio. Por lo general, se emplean concentraciones de 0.00001 hasta 20%, preferiblemente de 0.01 hasta 5% por peso.

15. Los compuestos activos pueden ser aplicados como tales, como formulaciones o formas de aplicación preparadas a partir de los mismos, tales como soluciones, concentrados emulsionables, emulsiones, suspensiones, polvos rociables, pastas, polvos solubles, preparaciones para espolvorear y granulados. Se pueden aplicar de la manera usual, por ejemplo, por riego, pulverización, vaporización, fumigación, distribución, espolvoreo, gasificación y similares.

20. La sustancia insecticida y acaricida sobresaliente de los productos del procedimiento surgen de los siguientes ejemplos de aplicación.

EJEMPLO A

25. Ensayo con larva de Phaedon

1970

378248¹⁴

Solvente: 3 partes por peso de acetona

Emulsionante: 1 parte por peso de éter alquilarilpoliglicólico.

5. Para producir un preparado adecuado del compuesto activo, se mezcla 1 parte por peso de dicho compuesto con la cantidad establecida de solvente conteniendo en la cantidad establecida de emulsionante y el concentrado es diluido con agua hasta la concentración deseada.

10. Hojas de repollo (*Brasica oleracea*) son rociadas con el preparado del compuesto activo hasta su condición mojada de rocío y después se infestan con larvas del escarabajo de la mostaza (*Phaedon cochleariae*).

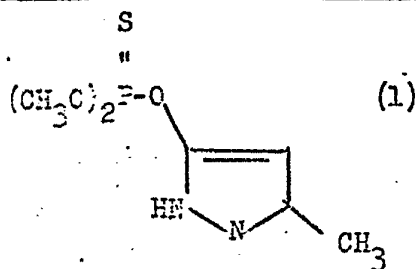
15. Después de los períodos de tiempo especificados se determinó el grado de destrucción como un porcentaje: 100% significa que todas las larvas del escarabajo murieron. 0% significa que no murió ninguna de las larvas del escarabajo.

Los compuestos activos, la concentración de los mismos, el tiempo de evaluación y los resultados se ven en la Tabla A.

TABLA A

(Ensayo con Larva de *Phaedon*)

| 20. | Compuesto Activo (Constitución) | Compuesto Activo Concentración en % | Grado de destrucción en % después de 3 días |
|-----|------------------------------------|--|---|
|-----|------------------------------------|--|---|



(conocido)

Tabla A (continuación)

(Ensayo con Larva de Phaedon)



Compuesto Activo
(Constitución)

378248

Compuesto Activo Grado de destrucción en %
Concentración en % después de 3 días.

| | | |
|--|-------|-----|
| <chem>COP(=S)(OC)c1c(C)cn(C)cc1</chem> (2) | 0.1 | 100 |
| | 0.01 | 100 |
| <chem>CCOP(=O)(OC)c1c(C)cn(C)cc1</chem> (3) | 0.1 | 100 |
| | 0.01 | 100 |
| <chem>CCOP(=S)(OC)c1c(C)cn(C)cc1</chem> (4) | 0.1 | 100 |
| | 0.01 | 100 |
| <chem>CCOP(=O)(OCC)c1c(C)cn(C)cc1</chem> (5) | 0.1 | 100 |
| | 0.01 | 100 |
| <chem>CCOP(=O)(OCC)c1c(C)cn(C)cc1</chem> (6) | 0.1 | 100 |
| | 0.01 | 95 |
| <chem>CCOP(=S)(OCC)c1c(C)cn(C)cc1</chem> (7) | 0.1 | 100 |
| | 0.1 | 100 |
| | 0.001 | 100 |

Tabla A (continuación)

(Ensayo con Larva de Phaeton)



Compuesto Activo (Constitución) **378248** Compuesto Activo Concentración en % Grado de destrucción en % después de 3 días.

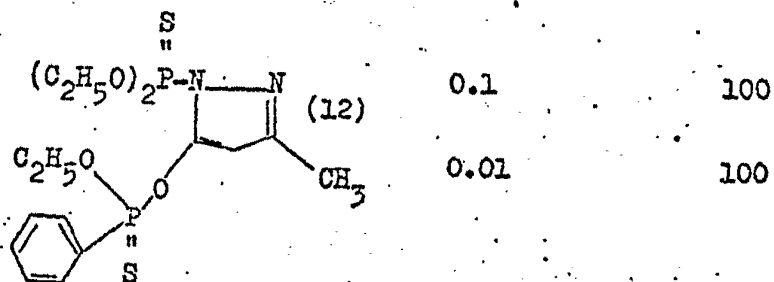
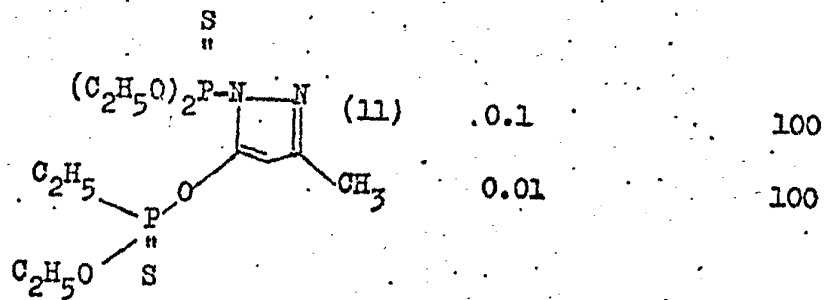
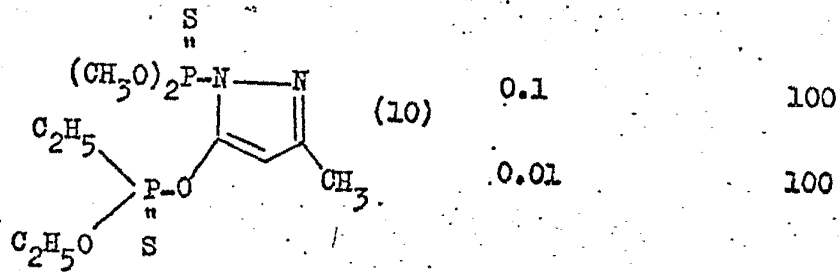
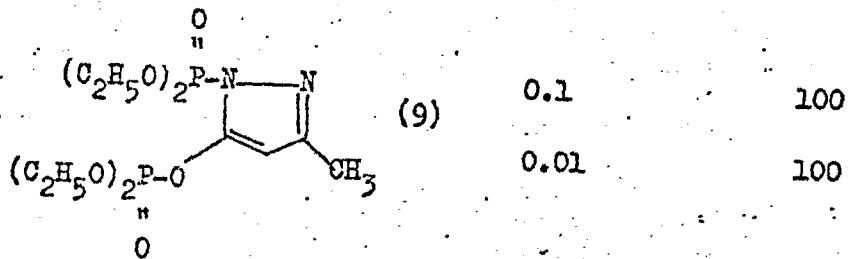
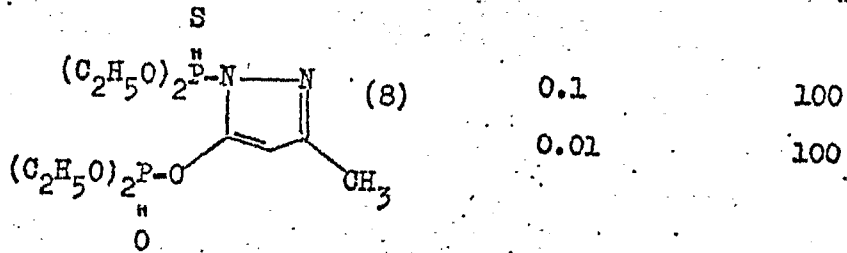
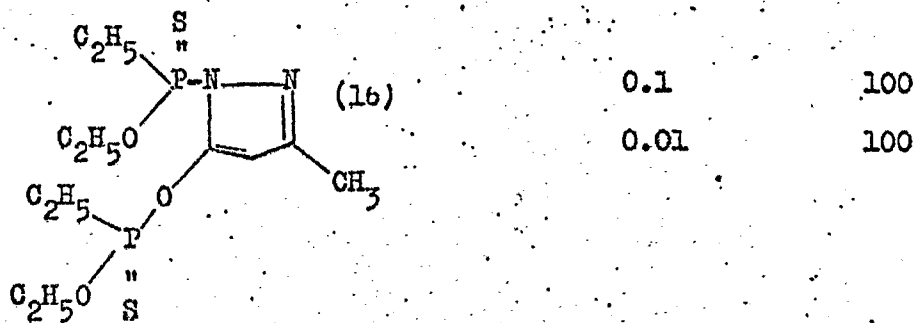
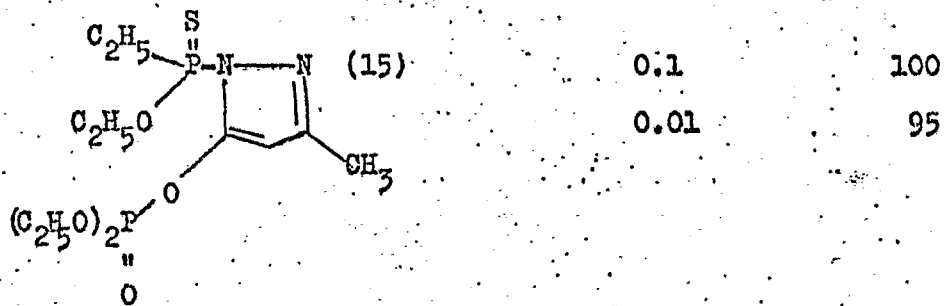
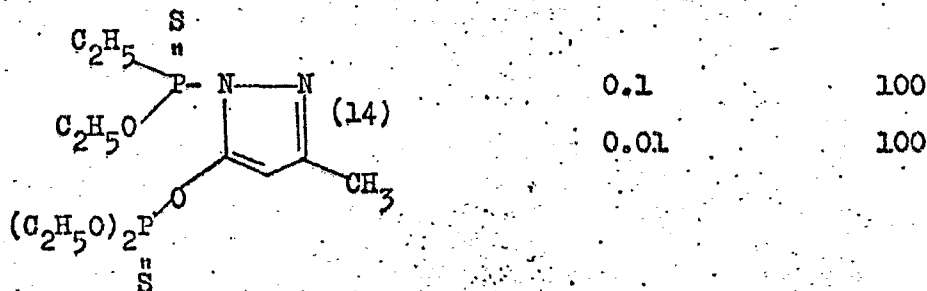
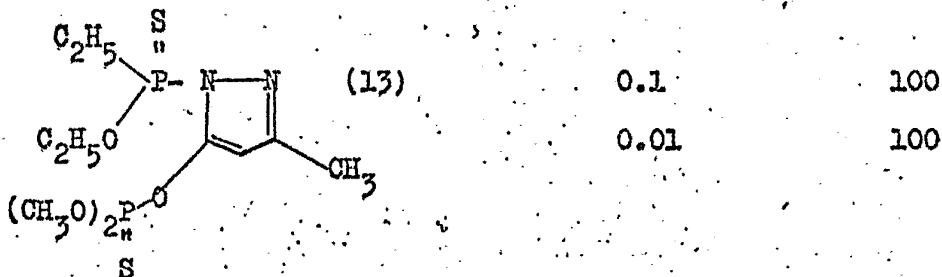


Tabla A (continuación) 4

(Ensayo con Larva de Phaedon)

| Compuesto Activo (Constitución) | Compuesto Activo Concentración en % | Grado de des- trucción en % después de 3 días. |
|------------------------------------|--|---|
|------------------------------------|--|---|



378248 19 -



Para producir un preparado adecuado de compuesto activo se mezcla 1 parte por peso de dicho compuesto con la cantidad establecida de solvente conteniendo la cantidad establecida de emulsionante y el concentrado es diluido con agua hasta la concentración deseada.

5.

Hojas de repollo (*Brassica oleracea*) son rociadas con el preparado del compuesto activo hasta su condición mojada de rocío y luego se infestan con orugas del arañuelo de las coles (*Plutella maculipennis*).

10.

Después de los períodos de tiempo especificados, se determina el grado de destrucción como un porcentaje: 100% significa que todas las orugas murieron mientras que 0% significa que no murió ninguna de ellas.

Los compuestos activos, las concentraciones de los mismos, los tiempos de evaluación y los resultados se pueden ver de la Tabla B.

378248



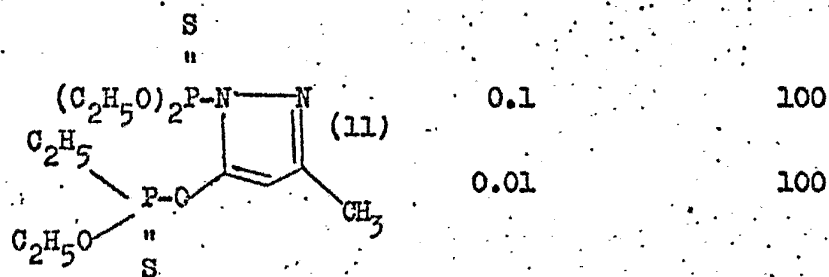
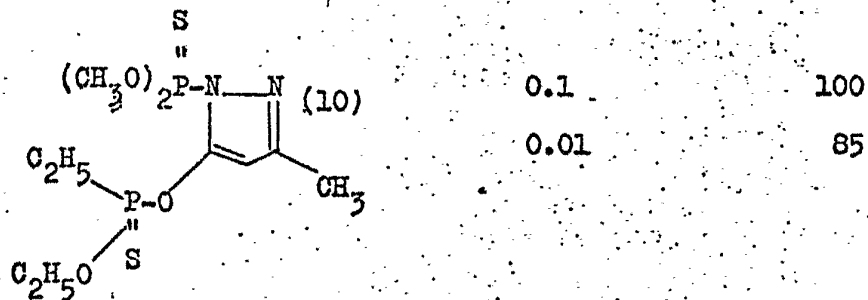
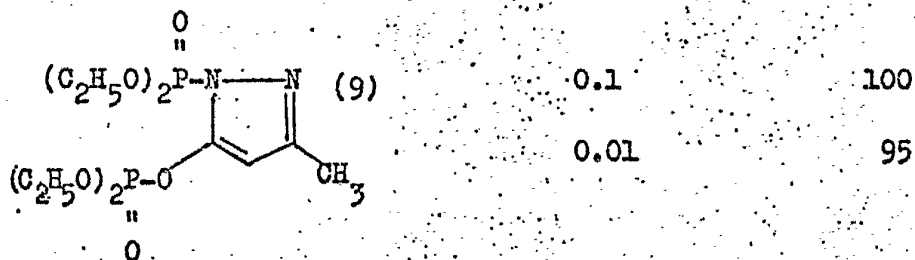
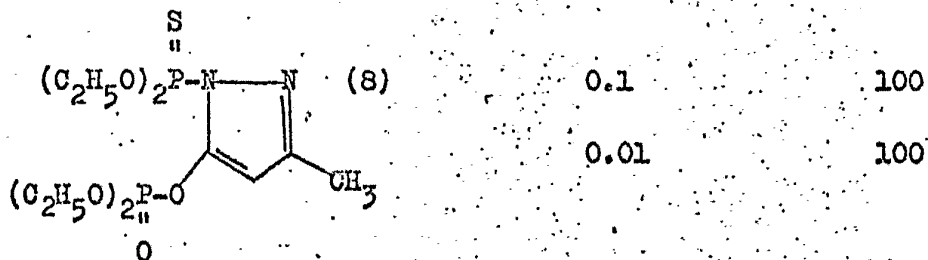
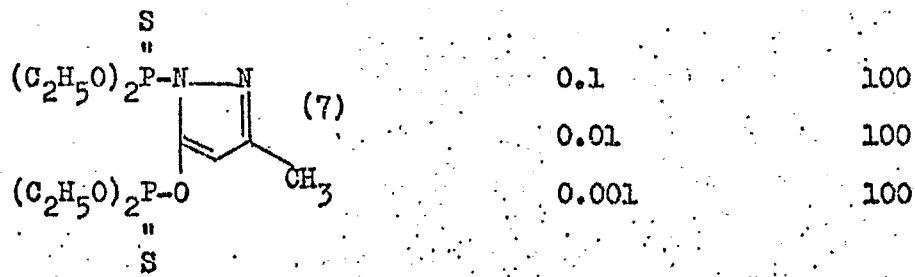
TABLA B

(Ensayo con Plutella)

| Compuesto Activo (Constitución) | Compuesto Activo Concentración en % | Grado de destruc- ción en % después de 3 días. |
|---|---|--|
| $\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O} \\ \\ \text{HN} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad (1)$ <p>(known)</p> | 0.1 | 0 |
| $\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O} \\ \\ \text{HN} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad (19)$ <p>(known)</p> | 0.1 0.01 | 100 0 |
| $\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{N} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array} \quad (4)$ | 0.1 0.01 | 100 100 |
| $\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{N} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \\ \text{S} \end{array} \quad (5)$ | 0.1 0.01 0.001 | 100 100 100 |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{N} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \\ \text{S} \end{array} \quad (6)$ | 0.1 0.01 | 100 100 |

(Ensayo con *Plutella*)

| Compuesto Activo (Constitución) | Compuesto Activo Concentración en % | Grado de destruc- ción en % después de 3 días |
|------------------------------------|---|---|
|------------------------------------|---|---|



378248

- 22 -

TABLA B (continuación)

(Ensayo con *Plutella*)



| Compuesto Activo (Constitución) | Compuesto Activo Concentración en % | Grado de destruc- ción en % después de 3 días |
|---|---|---|
| <p style="text-align: center;">(12)</p> | 0.1 0.01 | 100 100 |
| <p style="text-align: center;">(13)</p> | 0.1 0.01 | 100 100 |
| <p style="text-align: center;">(14)</p> | 0.1 0.01 | 100 95 |
| <p style="text-align: center;">(15)</p> | 0.1 0.01 | 100 100 |
| <p style="text-align: center;">(16)</p> | 0.1 0.01 | 100 95 |

EJEMPLO C

Ensayo con Myzus (efecto por contacto)

Solvente: 3 partes por peso de acetona

5. Emulsionante: 1 parte por peso de éter alquilarilpoliglicólico.

10. Para producir un preparado adecuado del compuesto activo se mezcla 1 parte por peso del mismo con la cantidad establecida de solvente conteniendo la cantidad establecida de emulsionante y el concentrado es diluido con agua hasta la concentración deseada.

15. Plantas de repollo (*Brassica oleracea*) que han sido infestadas fuertemente con pulgones de los durazneros (*Myzus persicae*) son rociadas con el preparado del compuesto activo hasta que el líquido gotee.

Después de los períodos de tiempo especificados se determina el grado de destrucción como un porcentaje: 100% significa que todos los pulgones murieron mientras que el 0% significa que no murió ninguno.

20. Los compuestos activos, las concentraciones de los mismos, los tiempos de evaluación y los resultados pueden verse de la Tabla C.

378248

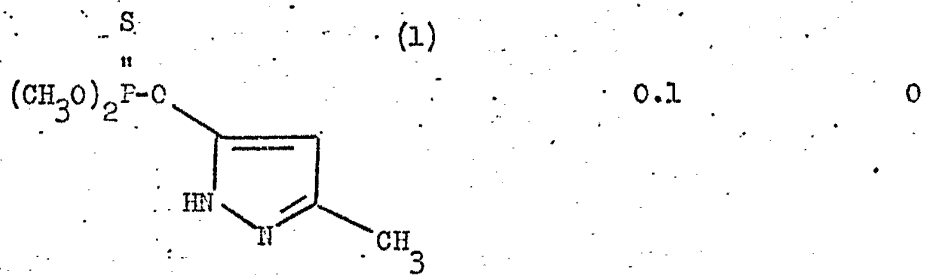


- 24 -

TABLA C

(Ensayo con Myzus)

| Compuesto Activo (Constitución) | Compuesto Activo Concentración en % | Grado de destruc- ción en % después de 24 horas. |
|------------------------------------|---|--|
|------------------------------------|---|--|



(conocido)

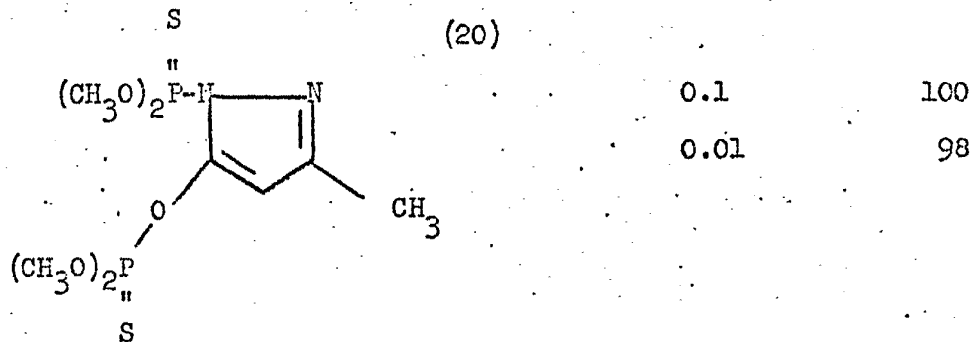




TABLA C (continuación)

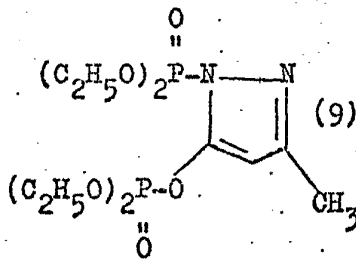
(Ensayo con Myzus)

4 ABR 1958

Compuesto Activo
(Constitución)

Compuesto Activo
Concentración en
%

Grado de destruc-
ción en % después
de 24 horas.

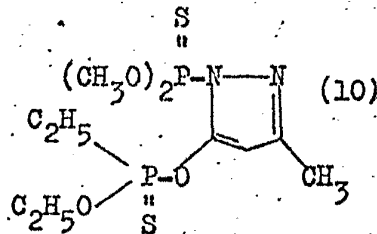


0.1

100

0.01

95

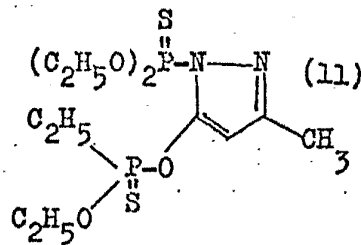


0.1

100

0.01

99

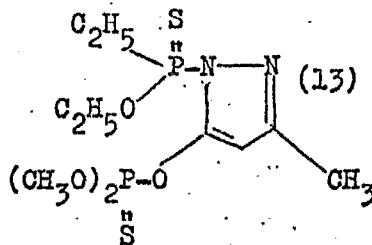


0.1

100

0.01

99



0.1

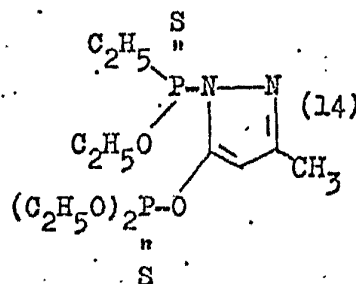
100

0.01

100

0.001

50



0.1

100

0.01

95



TABLA C (continuación)

(Ensayo con Myzus)

| Compuesto Activo (Constitución) | Compuesto Activo Concentración en % | Grado de destruc- ción en % después de 24 horas. |
|------------------------------------|---|--|
| <p>(15)</p> | 0.1 | 100 |
| | 0.01 | 75 |
| <p>(16)</p> | 0.1 | 100 |
| | 0.01 | 99 |
| | 0.001 | 40 |
| <p>(18)</p> | 0.1 | 100 |
| | 0.01 | 60 |



378248

EJEMPLO D

Ensayo con Tetranychus

Solvente: 3 partes por peso de acetona

Emulsionante: 1 parte por peso de éter alquilarilpoliglicólico.

5.

Para producir un preparado adecuado del compuesto activo se mezcla 1 parte por peso de dicho compuesto con la cantidad establecida de solvente conteniendo la cantidad establecida de emulsionante y el concentrado obtenido de esa manera es diluido con agua hasta la concentración deseada.

10.

Plantas de frijol (*Phaseolus vulgaris*), que tienen una altura de aproximadamente 10 - 30 cm., son rociadas con el preparado del compuesto activo hasta gotear líquido. Estas plantas de frijol son infestadas fuertemente con ácaros hiladores comunes (*Tetranychus urticae*) en todos sus estados de desarrollo.

15.

Después de los períodos de tiempo especificados se determina la eficacia del preparado de compuesto activo contando los insectos muertos. El grado de destrucción obtenido de esa manera es expresado como un porcentaje: 100% significa que todos los ácaros murieron mientras que 0% significa que no murió ninguno.

20.

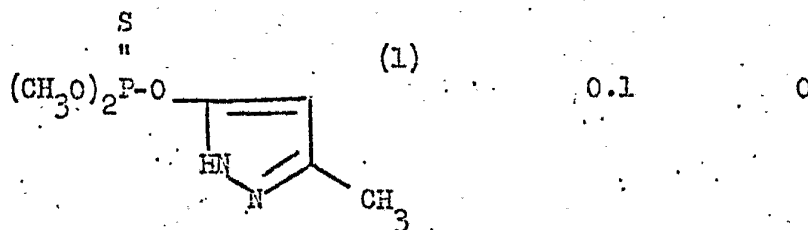
Los compuestos activos, las concentraciones de los mismos, los tiempos de evaluación y los resultados pueden verse en la siguiente Tabla D.



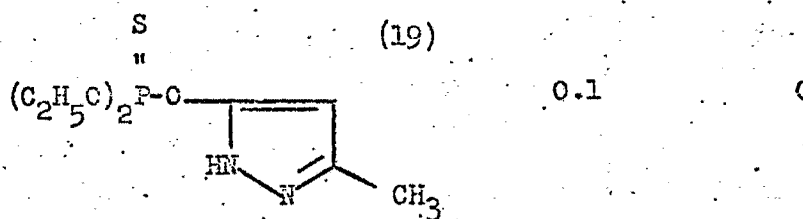
TABLA D

(Tetranychus urticae resistente/Wiesmoor)

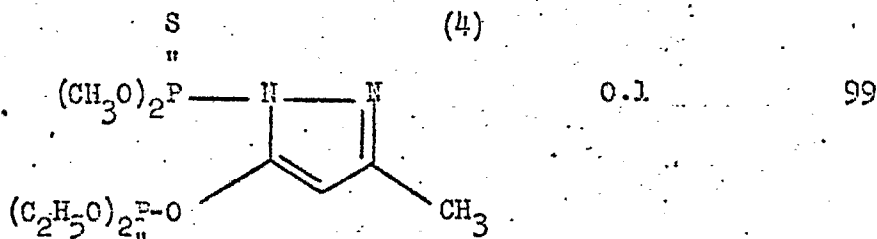
| Compuesto Activo (Constitución) | Compuesto Activo Concentración en % | Grado de destrucción en 5 días después de 48 horas |
|------------------------------------|--|--|
|------------------------------------|--|--|



(conocido)



(conocido)



0

30
378248

TABLA D (continuación)

(Tetranychus urticae resistente/Wiesmoor)

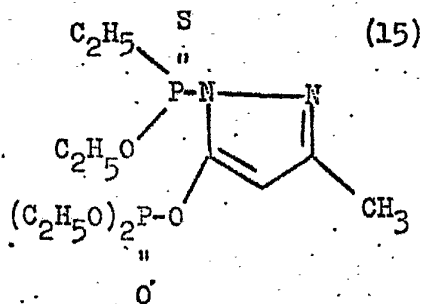
| Compuesto Activo (Constitución) | Compuesto Activo Concentración en % | Grado de destruc- ción en % después de 48 horas. |
|------------------------------------|---|--|
|------------------------------------|---|--|

| | | |
|-------------|-----|-----|
| <p>(6)</p> | 0.1 | 100 |
| <p>(7)</p> | 0.1 | 98 |
| <p>(8)</p> | 0.1 | 100 |
| <p>(9)</p> | 0.1 | 100 |
| <p>(11)</p> | 0.1 | 90 |
| <p>(14)</p> | 0.1 | 90 |

TABLA D (continuación)

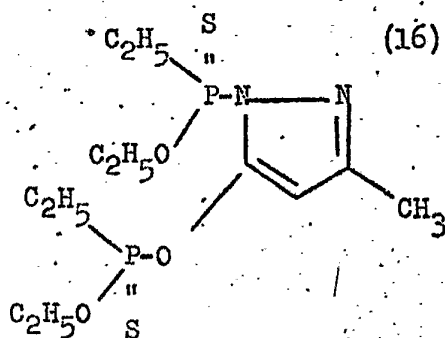
(Tetranychus urticae resistente/Wiesmoor)

| Compuesto Activo (Constitución) | Compuesto Activo Concentración en % | Grado de destruc- ción en % después de 48 horas |
|------------------------------------|---|---|
|------------------------------------|---|---|



0.1

100



0.1

99

EJEMPLO E

Ensayo de Concentración Crítica/Insectos del Suelo

Insecto de Ensayo: Gusano de las moscas del repollo (*Phorbia brassica*)

5. Solvente: 3 partes por peso de acetona

Emulsionante: 1 parte por peso de éter alquilarilpoli-
glicólico.

378248



- 32 -

- Para producir un preparado adecuado de compuesto activo se mezcla 1 parte por peso de dicho compuesto con la cantidad establecida de solvente, se añade la cantidad establecida de emulsionante y el concentrado es diluido con agua hasta la concentración deseada. El preparado del compuesto activo es mezclado íntimamente con el suelo. La concentración del compuesto activo en el preparado prácticamente no tienen importancia, únicamente es decisiva la cantidad por peso del compuesto activo por unidad de volumen del suelo, la que se da en ppm (e.g., mg./l.). La tierra es colocada en macetas y éstas se dejan reposar a la temperatura de ambiente. Después de 24 horas los animales de ensayo son colocados en el suelo tratado y después de otras 48 horas se determina el grado de eficacia del compuesto activo como un porcentaje contando los insectos de ensayo muertos y vivos. Se toma como 100% el grado de efectividad lograda cuando todos los animales de ensayo mueren; se considera 0% cuando todos los animales de ensayo quedan vivos, como en el caso del control.
- Los compuestos activos, las cantidades aplicadas y los resultados pueden verse de la Tabla E.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.



TABLA E

(Ensayo con Phorbia)

| Compuesto Activo (Constitución) | Compuesto Activo Concentración en D.D.M. | Grado de des- trucción en % |
|------------------------------------|--|-----------------------------------|
|------------------------------------|--|-----------------------------------|

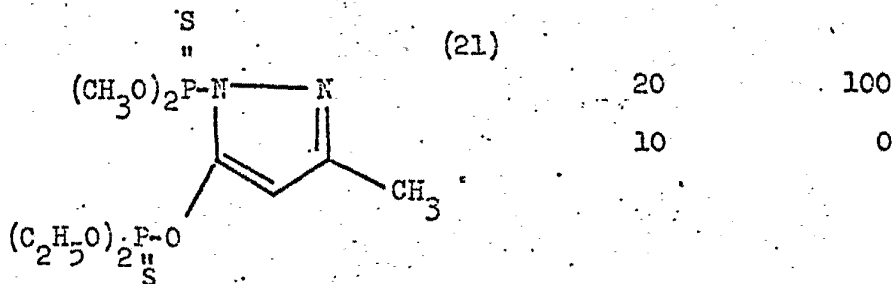
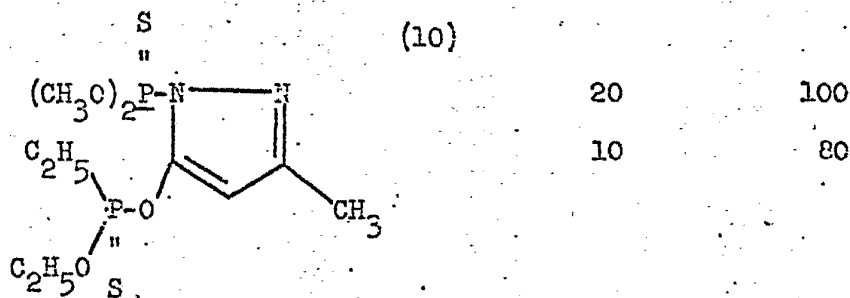
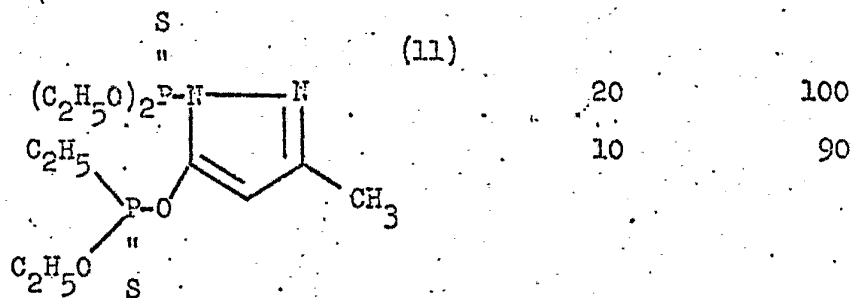
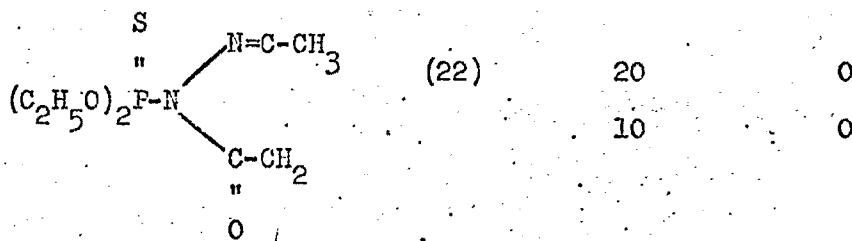
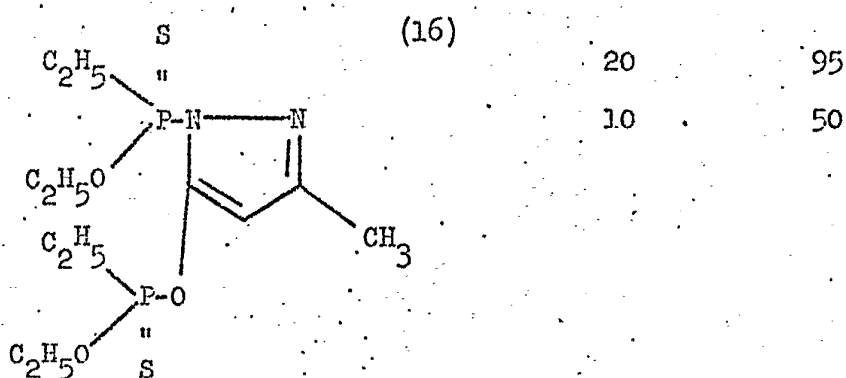


TABLA E (continuación)

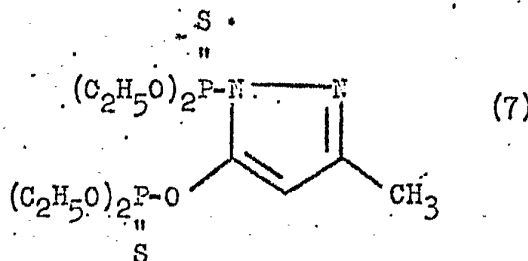
(Ensayo don Phorbia)

| Compuesto Activo (Constitución) | Compuesto Activo Concentración en % | Grado de destrucción en % |
|------------------------------------|---|---------------------------------|
|------------------------------------|---|---------------------------------|



(conocido)

EJEMPLO 1:





378248

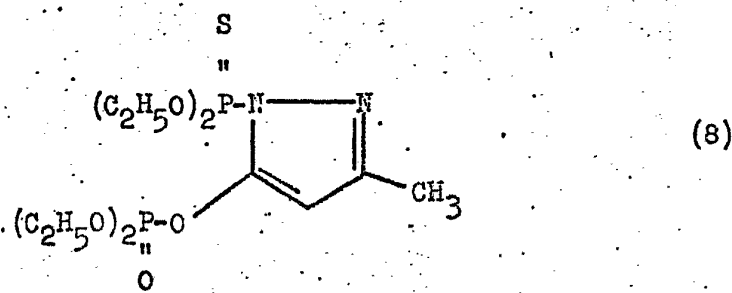
5. 83 g. de la sal sódica del éster de ácido 0,0-dietil-3-metil-4-hidroxipirazolil-(5)-7tionofosfónico en 400 ml. de acetona son reaccionados con 57 g. del cloruro del éster de ácido 0,0-dietiltionofosfórico durante 2 horas a 50 - 60°C. Luego se vierte la mezcla de reacción en agua, se extrae mediante agitación con benceno, el extracto de benceno es secado, se evapora el solvente y luego se destila inicialmente el residuo.

10. El rendimiento es 108 g. (90% del valor teórico) y el índice de refracción: $n_D^{26} = 1.5052$.

Calculado para $C_{12}H_{24}O_5N_2S_2P_2$ (peso molecular de 402):

| | N | S | P |
|-----------------|--------|---------|--------|
| | 6.95%; | 15.9%; | 15.4% |
| 15. Encontrado: | 7.12%; | 15.96%; | 15.60% |

Los siguientes compuestos se pueden manufacturar análogamente:



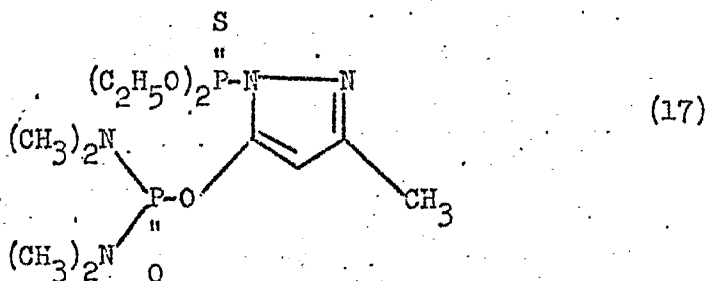
Rendimiento: 96% del valor teórico, índice de refracción: = 1.4850.



36
378248

Calculado para $C_{12}H_{24}O_6N_2SP_2$ (peso molecular de 386):

| | N | S | P |
|-------------|--------|--------|---------|
| | 7.25%; | 8.3%; | 16.10%; |
| Encontrado: | 7.64%; | 8.20%; | 16.31%. |

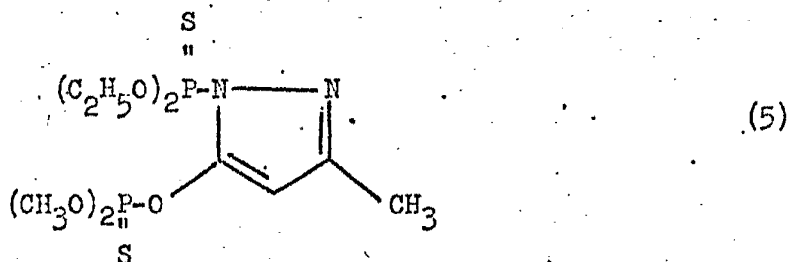


5. Rendimiento: 92% del valor teórico, índice de refracción:

$$n_D^{21} = 1.5059$$

Calculado para $C_{12}H_{26}O_4N_4SP_2$ (peso molecular de 394):

| | N | S | P |
|-----------------|---------|--------|---------|
| | 14.6%; | 8.35%; | 16.15%; |
| 10. Encontrado: | 14.77%; | 8.25%; | 16.23%. |



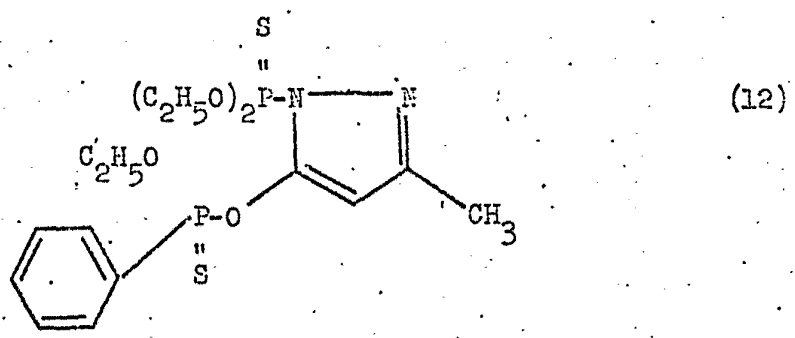
Rendimiento: 93% del valor teórico, índice de refracción,

$$n_D^{21} = 1.5165$$



Calculado para $C_{11}H_{20}O_5N_2S_2P_2$ (peso molecular de 374)

| | N | S | P |
|-------------|--------|---------|---------|
| | 7.5%; | 17.1%; | 16.6%; |
| Encontrado: | 7.98%; | 16.81%; | 16.55%. |

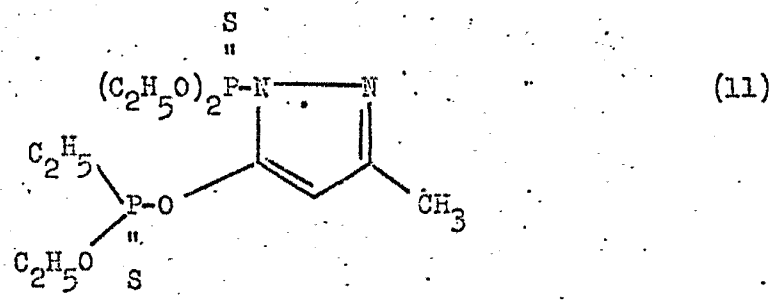


5. Rendimiento: 95% del valor teórico, índice de refracción,
 $n_D^{21} = 1.5560$

Calculado para $C_{16}H_{24}O_4N_2S_2P_2$ (peso molecular de 434):

| | S | P |
|-------------|---------|---------|
| | 14.75%; | 14.3%; |
| Encontrado: | 14.47%; | 14.51%. |

10.



Rendimiento: 92% del valor teórico, índice de refracción;



378248

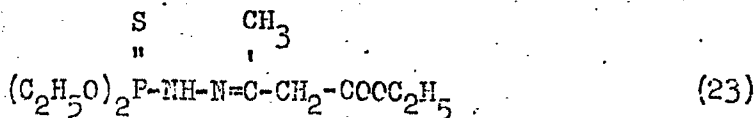
$n_D^{21} = 1.5200$

Calculado para $C_{12}H_{24}O_4N_2S_2P_2$ (peso molecular de 396):

| N | S | P |
|-------|-------|-------|
| 7.25% | 15.6% | 16.1% |

5. Encontrado: 7.52%; 16.41%; 16.37%.

La sal sódica del éster de ácido O,O-dietil-3-metil-4-hidroxipirazolil-(5)7ticionofosfónico requerida como el material de partida se puede obtener, por ejemplo, de la siguiente manera:



10. 92 g. de la hidrazida del ácido O,O-dietilticionofosfórico en 500 ml. de benceno son calentados junto con 65 g. del éster etílico de ácido acetoacético y al mismo tiempo se remueve el agua que se produce en la reacción mediante destilación azeotrópica. Después se elimina el solvente y se destila inicialmente el residuo.

15. El rendimiento es 124 g. (99% del valor teórico) índice de refracción: $n_D^{22} = 1.4959$.

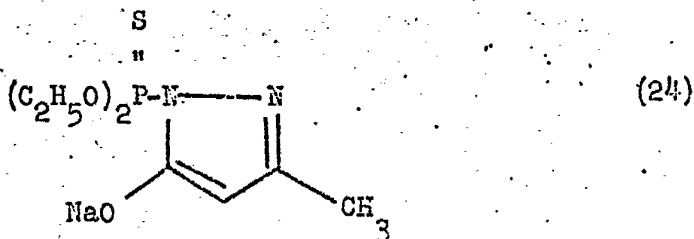
Calculado para $C_{10}H_{21}O_4N_2SP$ (peso molecular de 296):

| S | P |
|-------|-------|
| 10.8% | 10.5% |

20. Encontrado 10.77%; 10.58%.

39
378248

1970



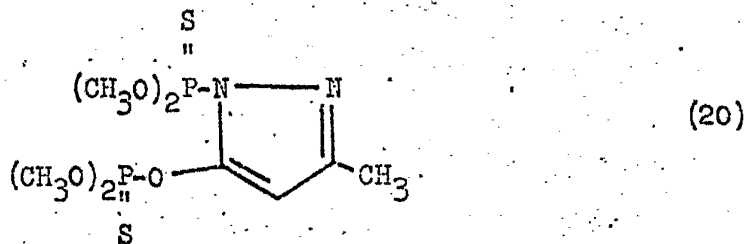
5. 100 g. de éster etílico de ácido O,O-dietiltionofosforil-hidrazono-acetoacético, disueltos en 400 ml. de benceno, son mezclados con 0.4 mol de etilato de sodio a una temperatura de 20 a 35°C. Después de agitar la mezcla durante 2 horas el precipitado formado es removido por filtración y secado.

El rendimiento es 60 g. (55% del valor teórico) y el punto de fusión del producto es de 157°C.

Calculado para $C_8H_{14}O_3N_2SPNa$ (peso molecular de 272):

| | N | S | P | Na |
|-------------|--------|---------|---------|--------|
| 10. | 10.3%; | 11.8%; | 11.4%; | 8.5%; |
| Encontrado: | 9.74%; | 11.79%; | 11.22%; | 8.79%. |

EJEMPLO 2:



Una solución de 74 g. de la sal sódica del éster de ácido O,O-dimetil-3-metil-4-hidroxipirazolil-(5)7tino-

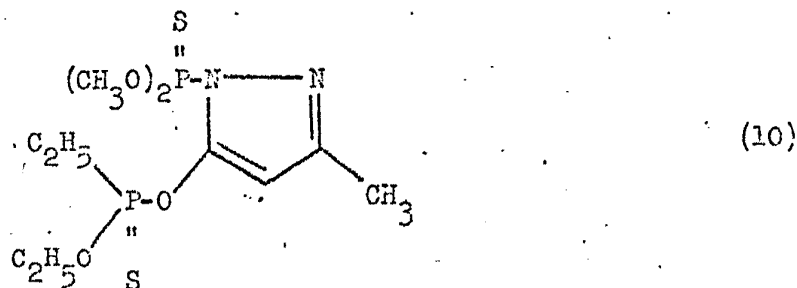
378248

fosfónico en 400 ml. de acetonitrilo es mezclada con 49 g. del cloruro de éster de ácido C,C-dimetiltionofosfórico a una temperatura de 30 a 40°C. Después de agitar la mezcla durante 2 horas a 30 - 40°C. se añade benceno, la mezcla es extraída mediante agitación con un poco de agua y la fase de benceno es separada y secada, el solvente es removido y el residuo es destilado inicialmente. El rendimiento es 96 g. (92% del valor teórico) y el índice de refracción: $n_D^{20} = 1.5279$.

10. Calculado para $C_{16}H_{16}O_5N_2S_2P_2$ (peso molecular de 346):

| | N | S | P |
|-------------|--------|---------|---------|
| | 8.1%; | 18.5%; | 17.9%; |
| Encontrado: | 8.47%; | 18.33%; | 18.11%. |

15. Los siguientes productos se obtienen análogamente:



Rendimiento: 98% del valor teórico, índice de refracción: $n_D^{20} = 1.5304$.

Calculado para $C_{10}H_{20}O_4N_2S_2P_2$ (peso molecular de 358).

4 ABR 1978

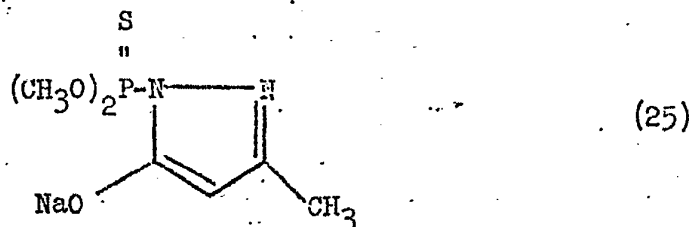


378248

| | | | |
|------------|--------|---------|---------|
| | N | S | P |
| | 7.5%; | 17.1%; | 16.6%; |
| Encontrado | 7.98%; | 17.01%; | 16.39%. |

El material de partida requerido puede ser preparado, por ejemplo, de la siguiente manera:

5.



130 g. del éster etílico del ácido acetoacético en 500 ml. de benceno son mezclados con 156 g. de la hidrazida del éster ácido O,O-dietiltionofosfórico a una temperatura que varía de 30 a 35°C. Después de agitar la mezcla durante 1 hora se remueve el agua con sulfato de sodio, la mezcla es filtrada y se le añade 1 mol de metilato de sodio a la solución de benceno a una temperatura de 25 a 35°C. Después de agitar durante 1 hora el precipitado es removido por filtración, lavado con éter y secado. El rendimiento es 157 g. (64% del valor teórico).

10.

10.

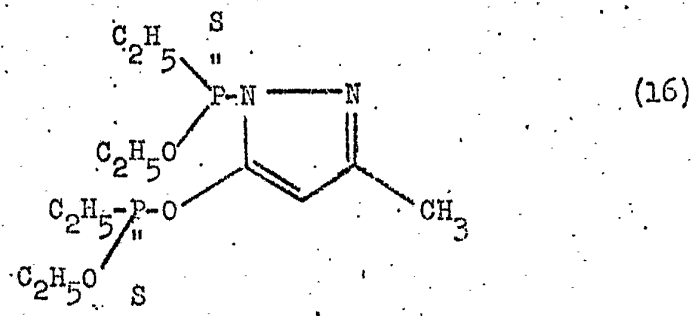
Calculado para C₅H₁₀O₃N₂SPNa (peso molecular de 244)

| | | | | |
|-------------|---------|---------|---------|--------|
| | N | S | P | Na |
| | 11.5%; | 13.1%; | 12.7%; | 9.45%; |
| Encontrado: | 11.95%; | 13.26%; | 12.67%; | 9.41%. |



378248

EJEMPLO 3:



5. 52 g. de la sal sódica del éster de ácido O-etil-etan- β -metil-4-hidroxi-pirazolil-(5)7-tionofosfónico en 300 ml. de acetonitrilo son mezclados con 35 g. del cloruro del éster de ácido O-etiletanotionofosfónico. Después de agitar durante 3 horas a una temperatura de 40 a 50°C. la mezcla es vertida en agua y recogida en bencenc. La fase en benceno es separada y secada, el solvente es evaporado y el residuo es destilado inicialmente. El rendimiento es 69 g. (93% del valor teórico), índice de refracción: $n_D^{21} = 1.5296$.

10.

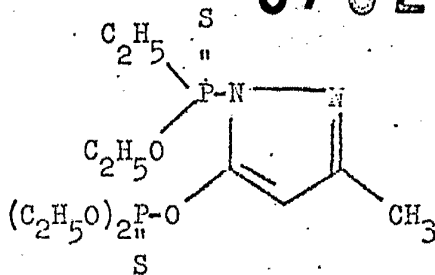
Calculado para $C_{12}H_{24}O_3N_2S_2P_2$ (peso molecular de 370).

15.

| | S | P |
|-------------|--------|--------|
| | 17.3% | 16.8%; |
| Encontrado: | 17.4%; | 17.1%. |

Análogamente se pueden preparar los siguientes:

378248



(14)

Rendimiento: 93% del valor teórico, índice de refracción:

$$n_D^{21} = 1.5171$$

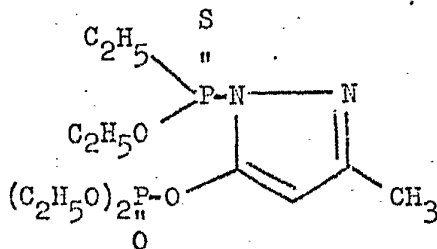
Calculado para $C_{12}H_{24}O_4N_2S_2P_2$ (peso molecular de 386)

P

16.1%;

5.

Encontrado: 16.09%.



(15)

Rendimiento: 95% del valor teórico, índice de refracción:

$$n_D^{23} = 1.4938.$$

Calculado para $C_{12}H_{24}O_5N_2SP_2$ (peso molecular de 370)

N

S

P

7.6%;

8.65%;

16.8%;

10.

Encontrado: 7.69%;

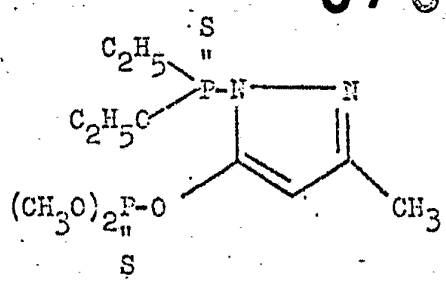
8.45%;

16.82%.



- 45 -

378248



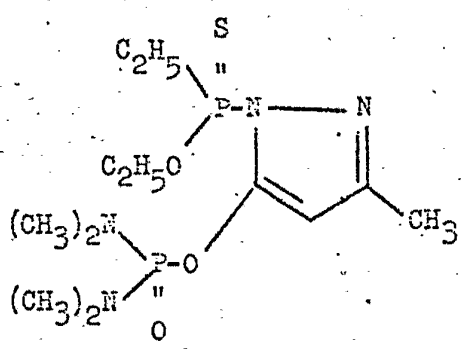
(13)

Rendimiento: 91% del valor teórico, índice de refracción:

$n_D^{20} = 1.5286$

Calculado para $C_{10}H_{20}O_4N_2S_2P_2$ (peso molecular de 358)

| | N | S | P |
|-------------|--------|--------|---------|
| 5. | 7.85%; | 17.9%; | 17.3%; |
| Encontrado: | 8.02%; | 17.7%; | 17.51%. |



(18)

Rendimiento: 90% del valor teórico, índice de refracción:

$n_D^{21} = 1.5170$

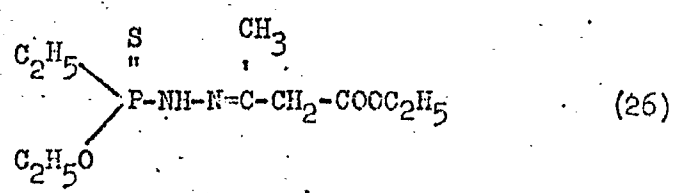
10. Calculado para $C_{12}H_{26}C_3N_2SP_2$ (peso molecular de 368)

| | S | P |
|-------------|--------|---------|
| 10. | 8.7%; | 16.85%; |
| Encontrado: | 8.98%; | 17.3%. |



378248

El material de partida requerido es preparado, por ejemplo, de la siguiente manera

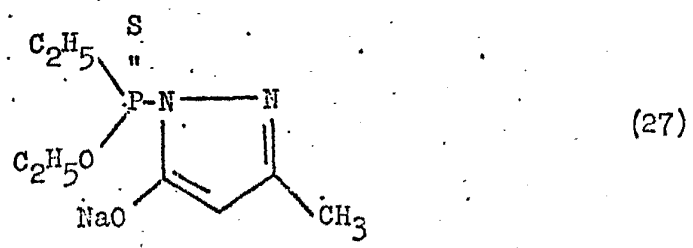


5. 160 g. de la hidrazida del ácido O-etiletantionofosfónico en 500 ml. de benceno son mezclados con 130 g. de éster etílico de ácido acetoacético y el agua producida en la reacción es removida por destilación azeotrópica. Luego se evapora el solvente y el residuo es destilado inicialmente.

El rendimiento es 276 g. (99% del valor teórico), índice de refracción: $n_D^{21} = 1.5011$.

10. Calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2\text{SP}$ (peso molecular de 280)

| | N | S | P |
|-------------|---------|---------|---------|
| Calculado | 10.0%; | 11.4%; | 11.1%; |
| Encontrado: | 10.41%; | 10.86%; | 10.92%. |



15. 280 g. del éster etílico de ácido O-etil-etantionofosfonil-hidrazonoacetoacético, preparado según se describió arriba, en 800 ml. de benceno, son mezclados con 1 mol. de meti-



378248

lato de sodio a 35°C. Después de agitar la mezcla durante 1 hora el precipitado que se forma es removido por filtración y secado sobre una placa de arcilla. El rendimiento es 219 g. (86% del valor teórico). El punto de fusión es de 200°C.

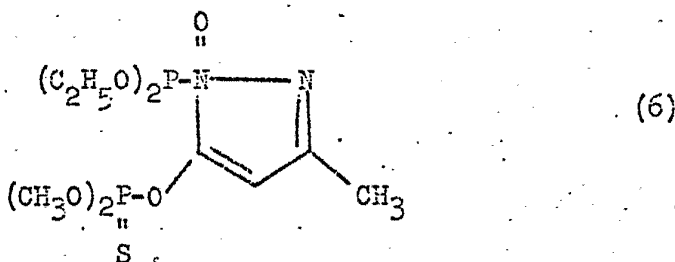
5.

Calculado para $C_8H_{14}C_2N_2SPNa$ (peso molecular de 256)

| | N | S | P | Na |
|-------------|--------|---------|---------|--------|
| Calculado: | 10.9%; | 12.5%; | 12.1%; | 9.0%; |
| Encontrado: | 11.2%; | 12.63%; | 12.33%; | 8.97%. |

10.

EJEMPLO 4:



53 g. de la sal sódica del éster de ácido 0,0-dietil-3-metil-4-hidroxi-pirazolil-(5)7-fosfórico en 300 cc. de acetonitrilo son agitados con 33 g. del cloruro de éster de ácido 0,0-dimetilticnofosfórico durante 3 horas a una temperatura de 40 a 50°C. Luego se vierte la mezcla en agua y se recoge con benceno, la fase de benceno es separada y secada, el solvente es evaporado y el residuo es destilado inicialmente.

15.

El rendimiento es 58 g. (81% del valor teórico),

20.

índice de refracción: $n_D^{21} = 1.4855$.



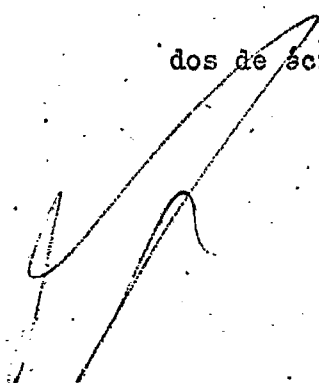
378248

agitada durante 1 hora y el solvente es subsecuentemente evaporado.

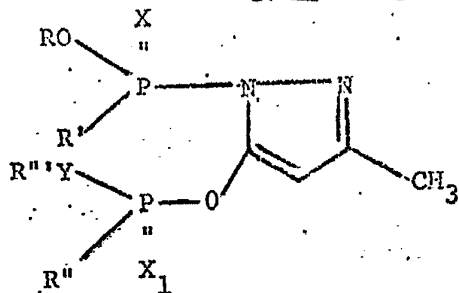
El rendimiento es: 217 g. (85% del valor teórico).

| | Na |
|---|-------|
| 5. Calculado para $C_8H_{14}O_4N_2Na$ (peso molecular de 256) | 9.0%; |
| Encontrado: | 8.5%. |

- N O T A -

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica,
10. debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicados son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania con el número y fecha siguiente:
15. P 19 17 741.4 de 5 de abril de 1969, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicite una Patente de Invención por 20 años, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DE ACIDO
20. (TIONO)FOSFO-RICO (NICO); caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Procedimiento para la obtención de derivados de ácido (tiono)fosfo-rico (nico), de fórmula general
- 

378248



en la que

R y R'', son alquilo de cadena recta o ramificada que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

X y X₁ son oxígeno o azufre,

5. Y es oxígeno, NH - o NR''',

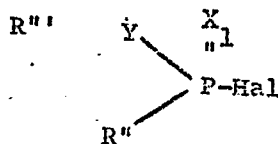
R''' es alquilo de cadena recta o ramificada, alcoxi monoalquilamino o dialquilamino que tiene de 1 a 4 átomos de carbono en cada grupo alquilo o erilo, y

R'' es alquilo o alcoxi de cadena recta o ramificada

10. que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, caracteri-

zados porque se hace reaccionar un haluro de ácido (tíono)

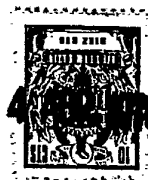
fosfo-ríco (níco) de fórmula general



en la que X₁ representa un átomo de oxígeno o azufre, Y es

oxígeno, NH - o NR''', R''' representa un radical alquilo de

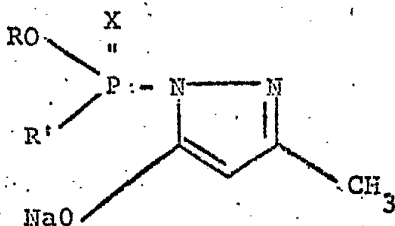
15. cadena recta o ramificada que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, R'' representa un radical alquilo, alcoxi, monoalquilamino



378248

o disquilemino, de cadena recta o ramificada, que tiene de 1 a 4 átomos de carbono en cada grupo alcoxi, o representa arilo, mientras que Hal es un átomo de halógeno, con una sal de metal alcalino de un derivado de pirazol substituido de la fórmula general

5.



en la que R represente un radical alquilo de cadena recta o ramificada que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, X represente un átomo de azufre u oxígeno y R' represente un radical alquilo o alcoxi, de cadena recta o ramificada, que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y Me represente un átomo de metal alcalino.

10.

2.- Procedimiento para la obtención de derivados de ácido (tripo)fosfo-rico (nico); tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15.

Esta Memoria consta de 51 hojas escritas a máquina por una sola cara.

4 ABR 1970

4 ABR 1970

Mérida,

FABRICA FABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI

W. D. Firmador: F. Hernández Ruiz