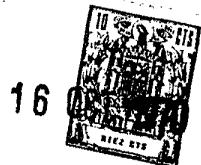


382897

PATENTE DE INVENCION

Le A 12 411-Sp.

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I.P.C.	
CLASE	607 A01
SUBCLASE	f M



Memoria Descriptiva

sobre:

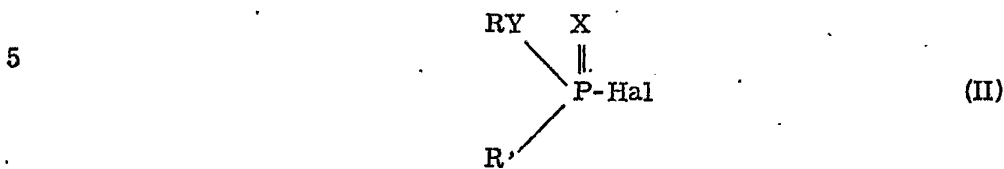
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES DE ACIDOS
PIRAZOLO-FOSFORICOS, PIRAZOLO-FOSFONICOS, PIRAZOLO-
TIONO-FOSFORICOS Y PIRAZOLO-TIONO-FOSFONICOS.

Solicitante:

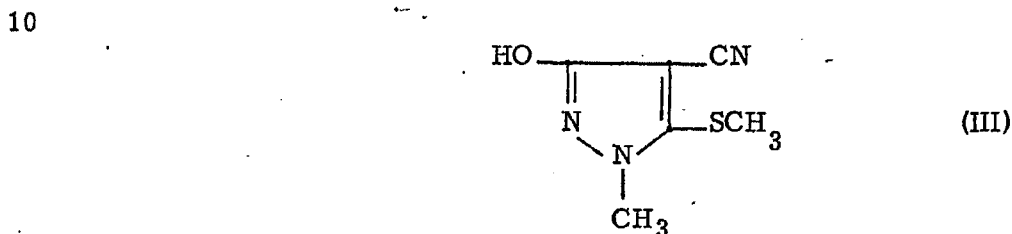
FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad
alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Ale-
manis.



1 ácidos pirazolo-(tiono)-fosfóricos y -fosfónicos de la constitución (I)
 son obtenidos, si halogenuros de ésteres de ácidos fosfóricos, fosfó-
 nicos, tiono-fosfóricos y tiono-fosfónicos de la estructura (II)



se hacen reaccionar con 1-metil-3-oxi-4-ciano-5-metilmercapto-
 pirazol de la fórmula (III)



15 en forma de las correspondientes sales o en presencia de agentes li-
 gadores de ácidos, en cuya primera fórmula los símbolos
 R, R', Y y X tienen los significados arriba definidos y
 Hal representa un átomo de halógeno, preferiblemente un átomo
 de cloro.

20 Sorprendentemente, los ésteres de ácidos pira-
 zolo-(tiono)-fosfóricos y -fosfónicos según la invención, se distinguen
 por un efecto insecticida y acaricida considerablemente mayor que
 aquél de los conocidos ésteres de ácidos metilpirazolo-fosfóricos y
 tiono-fosfóricos de una constitución análoga y de igual campo de acción.
 Por consiguiente, los compuestos según la invención representan un

25

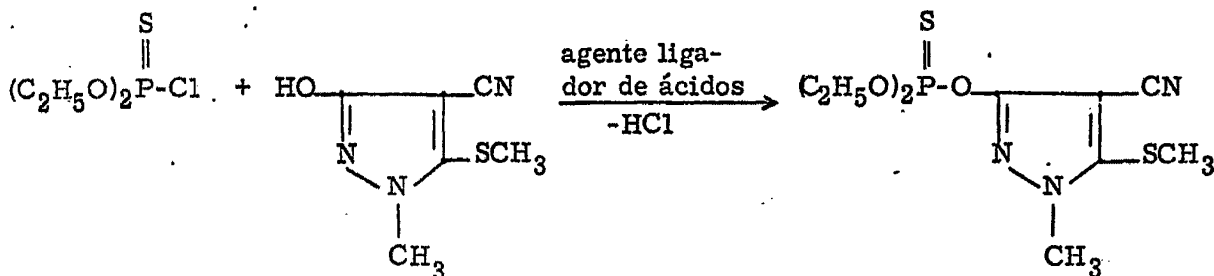
382897

16 OCT. 1970

verdadero enriquecimiento de la técnica.

Si se utilizan como materiales de partida, por ejemplo:

cloruro de diéster de ácido O,O-dietiltionofosfórico y 1-metil-3-hidroxi-4-ciano-5-metil-mercaptopirazol, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas



Las sustancias de partida a emplear para el procedimiento de producción, están definidas generalmente por las fórmulas (II) y (III). Sin embargo, en la fórmula (II), R y R' representan preferiblemente radicales alquilo de cadena recta o ramificados con 1 a 4 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y ter-butilo. R' representa, además, preferiblemente un grupo alcoxi, alquilamino o dialquilamino con 1 a 4 átomos de carbono.

Como ejemplos de los halogenuros de ésteres de ácidos fosfóricos, fosfónicos, tiono-fosfóricos y tiono-fosfónicos (II), sean mencionados en detalle:

cloruros de ésteres de ácidos O,O-dimetil-, O,O-dietil-, O,O-di-

382897



1 propil-, O,O-di-iso-propil-, O-metil-O-etil-, O-metil-O-iso-propil-,
O-etil-O-iso-propil-fosfóricos, respectivamente los correspondien-
tes análogos tionofosfóricos; además,
cloruros de ésteres de ácidos O-metil-metan-, O-etil-propan-, O-iso-
5 propil-etan-, O-butil-metan-fosfónicos y los correspondientes tiono-
compuestos, así como
cloruros de amidas de ésteres de ácidos N,O-dimetil-, O-metil-N-
etil-, O-metil-N-iso-propil-, O-etil-N-iso-propil-, N,O-dietil,
O-propil-N-metil-, O-iso-propil-N-metil-, N,N,O-trimetil-,
10 O-metil-N,N-dietil-, O-metil-N,N-di-iso-propil-, O-etil-N,N-di-
metil-, N,N,O-trietil-, O-etil-N,N-di-iso-propil-, O-iso-propil-
N,N-dimetil-, N,N,O-tri-iso-propil-fosfóricos y los correspondien-
tes análogos tionofosfóricos; además
cloruros de diamidas de ácidos bis-(N,N-dimetil)-, bis-(N,N-dietil)-
15 bis-(N,N-di-iso-propil)-, bis-(N,N-dibutil)-, bis-(N-metil)-, bis-
(N,etil)-, bis-(N-iso-propil)-, bis-(N-butil)-fosfóricos y sus análo-
gos tionofosfóricos.

Los halogenuros de ésteres de ácidos fosfó-
ricos, fosfónicos, tionofosfóricos y tionofosfónicos de la constitu-
20 ción (II) son conocidos de la literatura y son fácilmente obtenibles,
tal como el derivado de pirazol de la constitución (III), también
a una escala técnica.

El procedimiento de producción es llevado a
cabo preferiblemente con el empleo concomitante de disolventes o
25 diluyentes apropiados. Como tales entran en consideración práctica-

382897



1 mente todos los disolventes orgánicos inertes. A ellos pertenecen,
sobre todo, todos los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, even-
tualmente clorados, tales como benceno, tolueno, xileno, nafta, clo-
ruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, cloroben-
5 ceno; éteres, por ejemplo, los éteres dietílico y dibutílico, dioxano,
además, cetonas, por ejemplo, acetona, metiletilcetona, metiliso-
propilcetona y metilisobutilcetona; además, nitrilos, tales como ace-
tonitrilo.

Como agentes aceptores de ácidos pueden en-
10 contrar aplicación todos los usuales agentes ligadores de ácidos.
Comprobaron ser particularmente eficaces los carbonatos y alcoholato-
tos de álcalis, tales como los carbonatos, metilatos, o etilatos de
sodio y potasio; además, las aminas alifáticas, aromáticas y hetero-
cíclicas, por ejemplo, trietilamina, dimetilamina, dimetilanilina,
15 dimetilbencilamina y piridina.

La temperatura de reacción puede variar den-
tro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja a temperatu-
ras entre 40 y 120°C, preferiblemente a 75-85°C.

Por lo general, la reacción es llevada a cabo
20 a la presión normal.

Para la realización del procedimiento, en la
mayoría de los casos, se aplican las sustancias de partida en re-
laciones equimolares. Un exceso de uno u otro de los componentes
de reacción no aporta ventajas esenciales. La reacción es realiza-
25 da preferiblemente en presencia de uno de los disolventes arriba

382897



1 mencionados, así como en presencia de un agente aceptor de ácidos,
a las temperaturas indicadas; después de una agitación de varias ho-
ras - eventualmente bajo calentamiento - la mezcla de reacción es
vertida en agua, recogida con un hidrocarburo, preferiblemente ben-
5 ceno, y es elaborada según métodos usuales.

En la mayoría de los casos, los productos se-
gún la invención, se presentan en forma de aceites viscosos inco-
loros hasta debilmente amarillos insolubles en agua que no pueden
ser destilados sin descomposición; sin embargo, por la llamada
10 "destilación emezante", vale decir, por un calentamiento prolon-
gado bajo presión reducida a temperaturas moderadamente elevadas,
pueden ser liberados de los últimos componentes volátiles y de es-
ta manera pueden ser purificados. Para su caracterización sirve,
sobre todo, el índice de refracción.

15 Como ya se ha mencionado repetidas veces, los
nuevos ésteres de ácidos pirazolo-(tiono)-fosfóricos y -fosfónicos se
distinguen por una eficacia insecticida y acaricida contra parásitos de
plantas, de higiene y de provisiones, teniendo un buen efecto no sola-
mente contra insectos chupadores, sino también contra insectos mor-
20 dedores y contra ácaros (Acarina). Al mismo tiempo tienen una baja
fitotoxicidad y en parte también propiedades rodenticidas.

Por estas razones, los compuestos según la in-
vención son aplicados con éxito para la lucha contra las plagas en la
protección de plantas y de provisiones, así como en el sector de la higiene.
25 Además, pueden utilizarse, en la medicina veterinaria, para comba-

382897



1 tir ectoparásitos.

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*) y 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 hedera*) y la cochinilla de escudilla (*Lecanium hesperidum*), 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*.

En cuanto a los insectos mordedores, principalmente 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 noctuela de la siembra (*Agrotis segetum*), la gran piéride de las coles (*Pieris brassicae*), la pequeña

382897

16 Oct 1973

1 geómetra (*Cheimatobia brumata*), el bóbice arrollador de las hojas
de encina (*Tortrix viridana*), el gusano de antiope (*Laphygma frugi-*
perda) y el gusano egipcio de algodón (*Prodenia litura*); además, la
polilla de textiles (*Hyponomeuta padella*), la polilla de harina (*Ephestia*
5 *Kühniella*) y la gran polilla de cera (*Galleria mellonella*).

 Además, a los insectos mordedores pertenecen
los coleópteros (*Coleoptera*), por ejemplo el gorgojo (*Sitophilus grana-*
rius = *Calandra granaria*), la dorifora (*Leptinotarsa decemlineata*), el
coleóptero de romaza (*Gastrophysa viridula*), la crisomela de hojas de
10 rábanos picantes (*Phaedon 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*
15 *castaneum*), el gorgojo de maíz (*Calandra* o *Sitophilus zeamais*), el
anobio de pan (*Stegobium paniceum*), el tenebrión común (*Tenebrio*
molitor) y la crisomela de cereales (*Oxyzaepphilus surinamensis*),
pero también especies que habitan en la tierra, por ejemplo larvas
de eláteros (*Agriotes spec.*) y larvas de abejorros (*Melolontha*
20 *melolontha*); cucarachas, tales como la cucaracha alemana (*Blatella*
germanica), la cucaracha americana (*Periplaneta americana*), la cu-
caracha de Madeira (*Laucophaea* o *Rhyparobia madeirae*), la cucara-
cha oriental (*Blatta orientalis*) la cucaracha gigante (*Blaberus gigan-*
teus) y la cucaracha gigante negra (*Blaberus fuscus*), así como
25 *Henschoutedenia flexivitta*; además, ortópteros por ejemplo el grillo

382897

16 OCT. 1970

1 (Achetia domesticus); comejenes, tales como los comejenes de tierra
(Reticulitermes flavipes) e himenópteros, tales como las hormigas,
por ejemplo la hormiga de pradera (Lasius niger).

5 Los dípteros comprenden esencialmente las mos-
cas, tales como la mosca de bagazo de manzanas (Drosophila melano-
gaster), la mosca de frutas del Mediterráneo (Ceratitis capitata), la
mosca doméstica (Musca domestica), la pequeña mosca doméstica
(Fannia canicularis), la mosca brillante (Phormia aegina), la moscar-
da (Calliphora erythrocephala), así como el tábano (Stomoxys calci-
10 trans); además, mosquitos, por ejemplo cénzalos, tales como el mos-
quito 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
15 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 áca-
ro de las puntas de brotes (Hemitarsonemus latus) y el ácaro de cicla-
20 menes (Tarsonemus pallidus); finalmente, aradores, tales como el
arador de cueros (Ornithodoros moubata).

En la aplicación contra insectos nocivos para la
higiene y provisiones, particularmente moscas y mosquitos, los pro-
ductos del procedimiento se distinguen, además, por un excelente efec-
25 to residual sobre madera y arcilla, así como por una buena resistencia

382897



1 a álcalis sobre bases encaladas.

Según su finalidad, las nuevas sustancias acti-
vas pueden ser elaboradas en las formulaciones usuales, tales como
soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados.
5 Estas formulaciones son producidas en forma conocida, por ejemplo,
mezclándose las sustancias activas con diluyentes, vale decir, disol-
ventes líquidos y/o sustancias de vehículo, eventualmente con el em-
pleo de agentes tensioactivos, vale decir, emulsivos y/o agentes dis-
persantes, pudiendo emplearse eventualmente, por ejemplo en el caso
10 de la utilización del agua como diluyente, disolventes orgánicos co-
mo disolventes auxiliares. Entran en consideración esencialmente, co-
mo disolventes líquidos: hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, xi-
leno, benceno), hidrocarburos aromáticos clorados (por ejemplo, clo-
robencenos), parafinas (por ejemplo, fracciones de petróleo), alcohó-
15 les (por ejemplo metanol, butanol), disolventes fuertemente polares,
tales como dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo, así como agua;
como sustancias sólidas de vehículo: polvos minerales naturales (por
ejemplo, caolines, arcillas, talco, creta) y polvos minerales sintéti-
cos (por ejemplo, ácido silícico altamente disperso, silicatos); como
20 emulsivos: emulsivos no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres
de polioxietileno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes
grasos, por ejemplo, éteres alquilaril-poliglicólicos, sulfonatos alquí-
licos y arílicos; como agentes dispersantes: por ejemplo, lignina, le-
jías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

25 Las sustancias activas pueden estar presentes

382897

16-0512-1970

1 en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas cono-
das.

Por lo general, las formulaciones contienen entre
0,1 % y 95% en peso de sustancia activa, preferiblemente entre 0,5%
5 y 90% en peso.

Las sustancias activas pueden ser aplicadas co-
mo tales, en forma de sus formulaciones o en las formas de aplicación
de ellas preparadas, tales como soluciones listas para el uso, concen-
trados emulsionables, emulsiones, suspensiones, aerosoles, pastas,
10 polvos solubles, preparados espolvoreables y granulados. La aplica-
ción es efectuada en forma usual, por ejemplo, por rociada, pulveriza-
ción, nebulización, espolvoreo, esparcimiento, fumigación, gasifica-
ción, riego, desinfección o incrustación.

Las concentraciones en las preparaciones listas
15 para el uso pueden variar dentro de límites amplios. Por lo general,
están entre 0,0001% y 10%, preferiblemente entre 0,01% y 1%.

Las sustancias activas pueden ser aplicadas
con buen exito en el procedimiento VUB (volumen-ultra-bajo), donde
es posible aplicar formulaciones solas de un contenido de sustancia
20 activa de hasta 95% o hasta de 100%.

Ejemplo A

Ensayo con Plutella

Disolvente: 3 partes en peso de acetona,

emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico.

25 Para la producción de una preparación adecuada de .

382897



16

1 substancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la substancia activa con
la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad indicada de
emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración
deseada.

5 La preparación de substancia activa es pulveriza-
da sobre hojas de repollo (*Brassica oleracea*) hasta su humedecimiento
al grado de rocío, y sobre las hojas se colocan orugas del arañuelo de
las coles (*Plutella maculipennis*).

10 Al cabo del tiempo indicado en la tabla, se deter-
mina el grado de destrucción en %, significando 100% que fueron mata-
das todas las orugas, mientras que 0% indica que no fué matada nin-
guna oruga.

Las substancias activas, sus concentraciones
y los resultados aparecen en la siguiente Tabla 1:

15

20

25

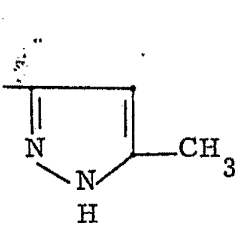
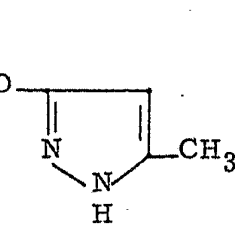
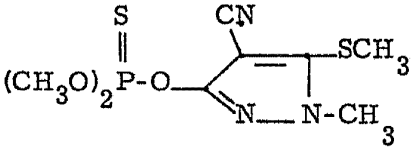
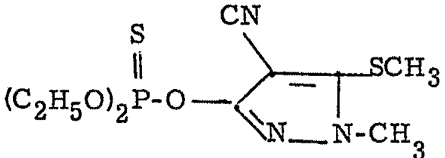
382897

TABLA 1

(Ensayo con Plutella)

16



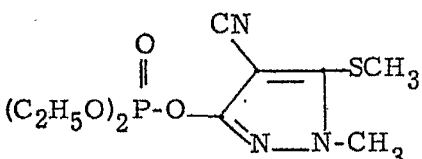
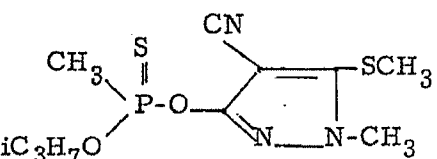
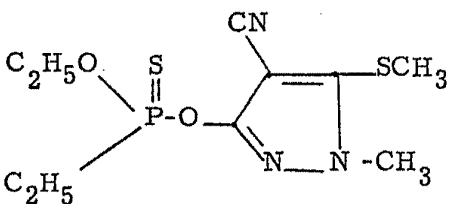
Substancia activa (constitución)	concentración de la subst. act. en %	grado de destruc- ción en % al cabo de 3 días
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(=\text{S})\text{O}-$  (conocida)	0,1	0
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{S})\text{O}-$  (conocida)	0,1	0
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(=\text{S})\text{O}-$ 	0,1 0,01	100 60
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{S})\text{O}-$ 	0,1 0,01	100 40

382897



TABLA 1 (continuación)

(Ensayo con Plutella)

Substancia activa (constitución)	concentración de la subst. act. en %	grado de destruc- ción en % al cabo de 3 días
	0,1 0,01 0,001	100 100 70
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 100

382897



1

Ejemplo B

Ensayo con Myzus (efecto por contacto)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona,

emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico,

5

Para la producción de una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad indicada de emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada. -

10

La preparación de sustancia activa es pulverizada sobre plantas de repollo (Brassica oleracea) fuertemente atacadas por pulgones de durazneros, hasta su mojadura al grado de formación de gotas.

15

Al cabo del tiempo indicado en la tabla, se determina el grado de destrucción en %, significando 100% que fueron matados todos los pulgones, y 0% que no fué matado ningún pulgón.

Las sustancias activas, sus concentraciones, el tiempo de evaluación y los resultados aparecen en la siguiente

Tabla 2:

20

25

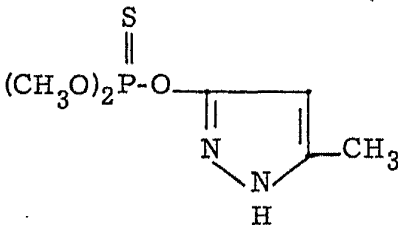
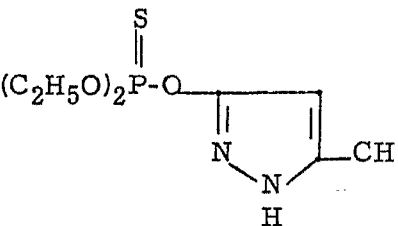
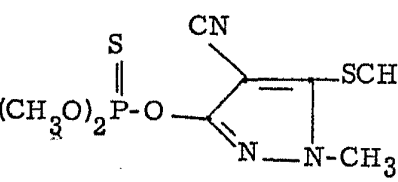
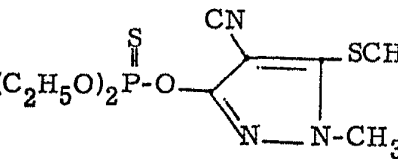
382897



1970

TABLA 2

(Ensayo con Myzus)

Substancia activa (constitución)	concentración de la subst. act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 24 horas
 (conocida)	0,1	0
 (conocida)	0,1 0,01	100 30
	0,1 0,01 0,001	100 100 99
	0,1 0,01 0,001	100 100 90

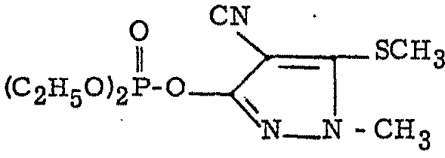
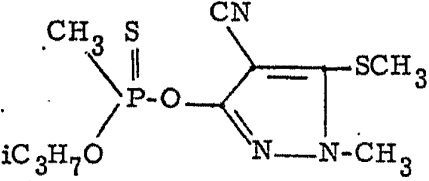
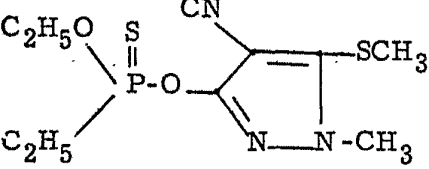
382897



16 08

TABLA 2 (continuación)

(Ensayo con Myzus)

Substancia activa (constitución)	concentración de la subst. act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 24 horas
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	99
	0,0001	55
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	99
	0,0001	45
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	99
	0,0001	60

382897

16 OCT. 1970

Ejemplo C

Ensayo con *Tetranychus*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona,

emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico.

Para la producción de una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad indicada de emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

La preparación de sustancia activa es pulverizada sobre plantas de habichuelas (*Phaseolus vulgaris*) de una altura de unos 10 a 30 cm, hasta su mojadura al grado de formación de gotas. Estas plantas de habichuelas están fuertemente atacadas por ácaros hiladores comunes (*Tetranychus urticae*) en todos sus estados de desarrollo.

Al cabo del tiempo indicado, se determina la eficacia de la preparación de sustancia activa, contándose los ácaros muertos. El grado de destrucción así obtenido es expresado en %, significando 100% que fueron matados todos los ácaros hiladores, y 0% que no fué matado ningún ácaro hilador.

Las sustancias activas, sus concentraciones, el tiempo de evaluación y los resultados aparecen en la siguiente

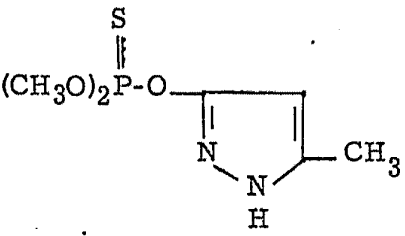
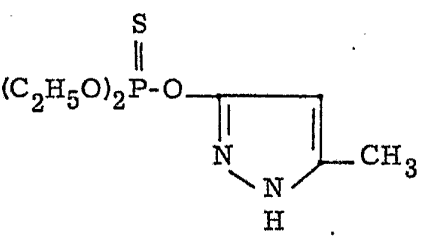
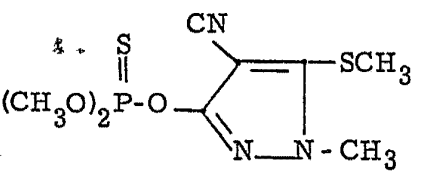
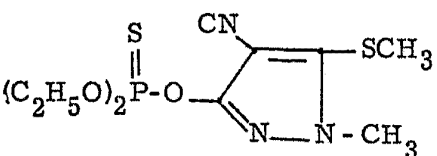
Tabla 3

382897



T A B L A 3

(Ensayo con *Tetranychus urticae*)

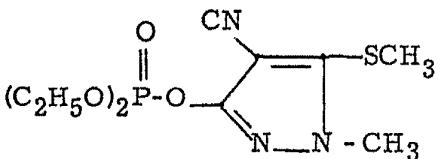
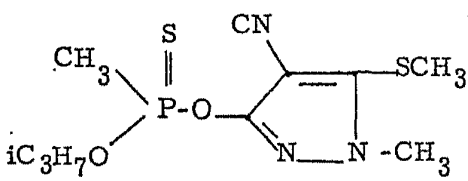
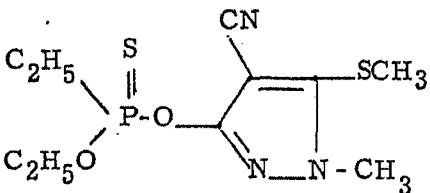
Substancia activa (constitución)	concentración de la subst. act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 2 días
 (conocida)	0,1	0
 (conocida)	0,1	0
	0,1	100
	0,01	100
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	40

382897



TABLA 3 (continuación)

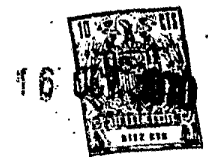
(Ensayo con *Tetranychus urticae*)

Substancia activa (constitución)	concentración de la subst. act. en %	grado de destruc- ción en % al cabo de 2 días
	0,1 0,01	100 70
	0,1 0,01 0,001	100 100 100
	0,1 0,01	100 100

382897

1

Ejemplo C¹



Ensayo con *Tetranychus* / resistente.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico.

5

Para la producción de una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contienen la cantidad indicada de emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

10

La preparación de sustancia activa es pulverizada sobre plantas de habichuelas (*Phaseolus vulgaris*) de una altura de unos 10 a 30 cm hasta su mojadura al grado de formación de gotas. Estas plantas están fuertemente atacadas por ácaros hiladores comunes (*Tetranychus urticae*) en todos sus estados de desarrollo.

15

Al cabo del tiempo indicado en la tabla, se determina la eficacia de la sustancia activa, contándose los ácaros muertos. El grado de destrucción así obtenido es expresado en %, significando 100% que fueron matados todos los ácaros hiladores y 0% que no fué matado ningún ácaro hilador.

20

Las sustancias activas, sus concentraciones, el tiempo de evaluación y los resultados aparecen en la siguiente

Tabla 4:

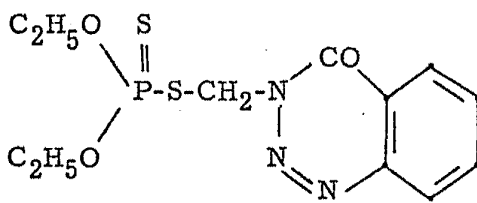
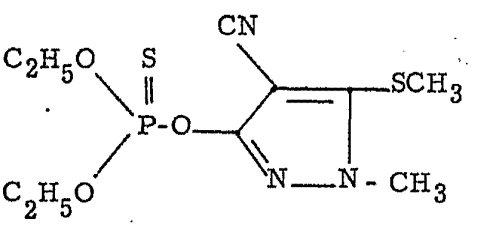
25

382897



T A B L A 4

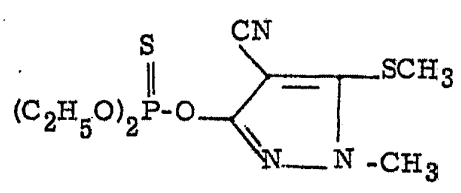
(Ensayo con Tetranychus urticae / resistente)

Substancia activa (constitución)	concentración de la subst. act. en %	grado de destruc- ción en % al cabo de 24 horas
 (conocida)	0,05	95
	0,02	70
	0,01	10
	0,004	0
	0,05	100
	0,02	100
	0,01	100
	0,004	95

382897



Ejemplo D



1

5

10

15

20

25

51 g (0,3 moles) de 1-metil-3-hidroxi-4-ciano-5-metilmercapto-pirazol y 45 g de potasa son calentados en 500 ml de acetona conjuntamente con 57 g de cloruro de diéster de ácido O,O-dietiltionofosfórico durante 12 horas a 80°C. Subsiguientemente se vierte la mezcla de reacción en agua, se recoge con benceno, se seca la fase bencénica, se elimina el disolvente por evaporación y se somete el residuo a una destilación empezante. El rendimiento asciende a 73 g (= 76% de la teoría). El ester de ácido O,O-dietil-O-[1-metil-4-ciano-5-metilmercapto-pirazol-(3)-il]-tionofosfórico tiene el índice de refracción $n_D^{21} = 1,5250$.

Calculado para C₁₀H₁₆O₃N₃S₂P (peso molecular 321):

N 13,10%, S 19,90%, P 9,65%

encontrado: N 12,95%, S 19,33%, P 10,02%

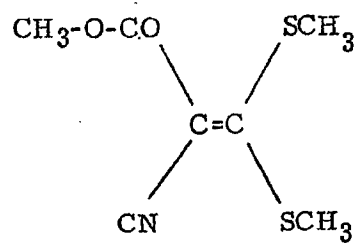
El 1-metil-3-hidroxi-4-ciano-5-metilmercapto-pirazol, requerido como material de partida, puede ser obtenido, por ejemplo de la siguiente manera:

80 g (0,4 moles) del compuesto de la fórmula:

382897



1



5

(preparado según "Chemische Berichte", tomo 95 (1962), páginas 2861-2870) son calentados en 500 ml de etanol seco conjuntamente con 18 g de metilhidracina durante 30 minutos a 70-75°C. Subsiguientemente se diluye la mezcla con agua y se deja cristalizar el producto de reacción. El rendimiento asciende a 52 g (=65% de la teoría), P.f. = 212°C.

10

Calculado para C₆H₇ON₃S (peso molecular 169):

N 24,80% S 18,9%

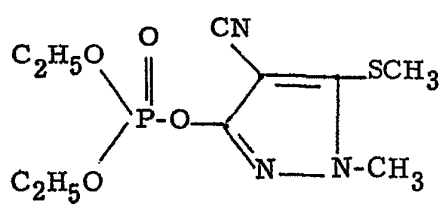
encontrado: N 24,63% S 18,8%

15

En forma análoga a la arriba descripta, pueden prepararse los siguientes productos según la invención:

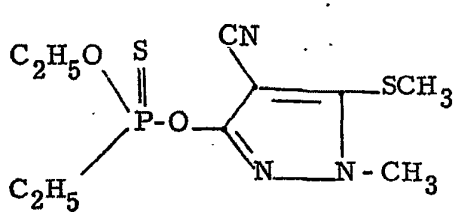
Constitución	Propiedades físicas (índice de refracción)
--------------	---

20



$n_D^{22} = 1,5035$

25

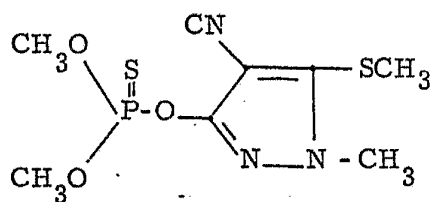


$n_D^{22} = 1,5450$

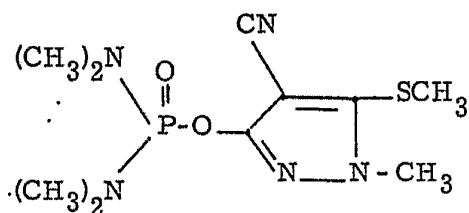
382897

Constitución

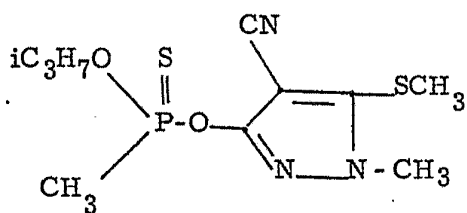
Propiedades físicas
(índice de refracción)



$$n_D^{22} = 1,5470$$



$$n_D^{20} = 1,5262$$



$$n_D^{22} = 1,5421$$

382897



NOTA

Describe suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones

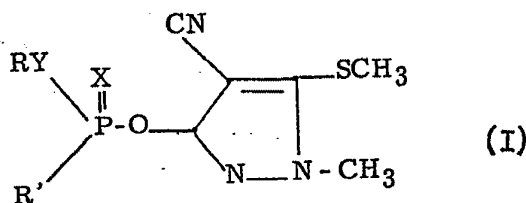
5. de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania, con el número y fecha siguiente:

P 19 42 561.7 de 21 de agosto de 1969, accogiéndose por

10. 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 solicita una Patente de Invención por 20 años, sobre: PROCEDI

15. MIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES DE ACIDOS PIRAZOLO-
FOSFORICOS, PIRAZOLO-FOSFONICOS, PIRAZOLO-TIONO-FOS
FORICOS Y PIRAZOLO-TIONO-FOSFONICOS, caracterizándose
por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de
ésteres de ácidos pirazolo-fosfóricos, pirazolo-
20. fosfónicos, pirazolo-tiono-fosfóricos y pirazolo-tiono-
fosfónicos de la fórmula:

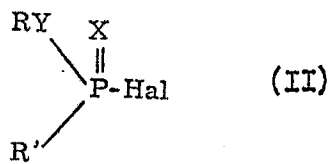


en la cual representan

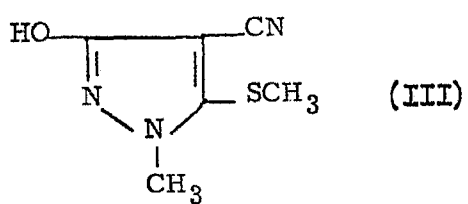
382897



5. R un miembro del grupo consistente en radicales alquilo de cadena recta y ramificados con 1 a 6 átomos de carbono, R' un miembro del grupo consistente en radicales alquilo de cadena recta y ramificados con 1 a 6 átomos de carbono, y radicales alcoxi, alquilamino y dialquilamino de bajo peso molecular, Y un miembro del grupo consistente en un átomo de oxígeno un grupo imino y un grupo alquilimino, y X un miembro del grupo consistente en oxígeno y azufre, caracterizado porque halogenuros de ésteres de ácidos fosfóricos, fosfónicos, tiono-fosfónicos y tiono-fosfónicos de la estructura (II)
- 10.



se hacen reaccionar con 1-metil-3-oxi-4-ciano-5-metilmercapto pirazol de la fórmula (III)



15. en forma de las correspondientes sales o en presencia de agentes ligadores de ácidos, en cuya primera

382897



1970

fórmula los símbolos R, R', Y y X tienen los significados arriba definidos y Hal representa un átomo de halógeno, preferiblemente un átomo de cloro.

- 2.- Procedimiento para la obtención de
5. ésteres de ácidos pirazolo-fosfóricos, pirazolo-fosfónicos, pirazolo-tiono-fosfóricos y pirazolo-tiono-fosfónicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Este Memoria conste de 29 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 OCT. 1970

FARBENFABRIKEN BAYER
AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GOMEZ ACEBO Y MODEY
Firmador E. Hernández Ruiz

382897