

404213 JUN 28 1972



PATENTE DE INVENCION

Ref: Ls A 13 775-Sp.

404213

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C
CLASE _____
SUBCLASE _____

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para preparar ésteres y amidas de ésteres de ácidos O-pirazolopirimidin-fosfóricos, -fosfónicos, -fosfínicos, -tionofosfóricos, -tionofosfónicos y -tionofosfínicos.

=====

Solicitante FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

=====

Int. Cl. ² : C07F

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos ésteres y amidas de ésteres de ácidos O-pirazolopirimidin-fosfóricos, -fosfónicos, -fosfínicos, -tionofosfóricos, -tionofosfónicos y tionofosfínicos que tienen propiedades insecti-

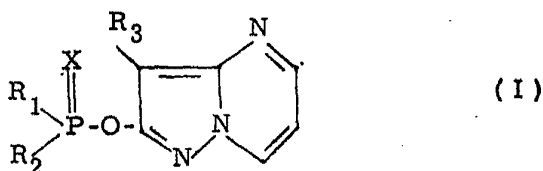


404213

cidas y acaricidas.

- Ya es conocido que ésteres de ácidos O-pirazolo-
 pirimidinfosfóricos, -fosfónicos, -fosfínicos, -tiono-
 fosfóricos, -tionofosfónicos y -tionofosfínicos, tales
 5. como por ejemplo los ésteres de los ácidos O,O-dietil-O-
 (5,7-dimetilpirazolo[1,5-a]pirimidin (2)il)- ú O,O-die-
 til-O-(3-cloro- ó 3-bromo-5,7-dimetilpirazolo[1,5-a]piri-
 midin (2)il)-fosfóricos y tionofosfóricos, muestran un
 efecto pesticida, particularmente insecticida (compáre-
 se: Patente belga No. 676.802 y Solicitud de Patente ho-
 landesa publicada No. 6516 907).

- Ahora se ha encontrado que tienen fuertes propie-
 dades insecticidas y acaricidas los nuevos ésteres y ami-
 das de ésteres de ácidos O-pirazolopirimidin-fosfóricos,
 15. -fosfónicos, -fosfínicos, -tionofosfóricos, -tionofosfó-
 nicos y -tionofosfínicos de la fórmula



- en la cual representan R₁ radicales alcoxi o alquilo con
 1 a 6 átomos de carbono, R₂ un radical alquilo o alcoxi
 cada uno con 1 a 6 átomos de carbono, además, fenilo o un
 grupo mono- ó dialquilamino con un máximo de 6 átomos de
 20. carbono por cadena de alquilo, R₃ hidrógeno o halógeno y
 X un átomo de oxígeno o de azufre.

- Además, se ha encontrado que los nuevos ésteres
 y amidas de ésteres de ácidos O-pirazolopirimidin-fosfó-
 25. rícos, -fosfónicos, -fosfínicos, -tionofosfóricos, -tiono

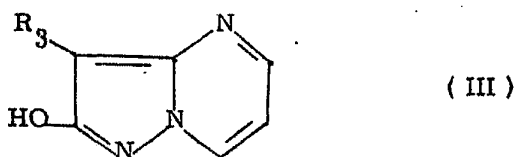


fosfónicos y -tionofosfónicos de la constitución (I) son obtenidos de tal manera que halogenuros de ésteres y de amidas de ésteres de los ácidos fosfórico, fosfónico, fosfínico, tionofosfórico, tionofosfónico y tionofosfínico de la fórmula

5.



en la cual R_1 , R_2 y X tienen los significados arriba indicados y Hal representa un átomo de halógeno, preferiblemente de cloro o bromo, se hacen reaccionar con derivados de 2-hidroxipirazolopirimidina de la fórmula



10. en la cual R_3 tiene el significado arriba indicado, en presencia de un agente aceptor de ácidos o en forma de las correspondientes sales alcalinas, alcalinotérreas o de amonio.

15. Sorprendentemente, los ésteres y amidas de ésteres de los ácidos O-pirazolopirimidin-fosfóricos, -fosfónicos, -fosfínicos, -tionofosfóricos, -tionofosfónicos, y -tionofosfínicos muestran un efecto insecticida y acaricida considerablemente mayor que los compuestos anteriormente conocidos de una constitución análoga y de

20. igual orientación de acción. Por consiguiente, las sustancias según el invento representan un verdadero enrique



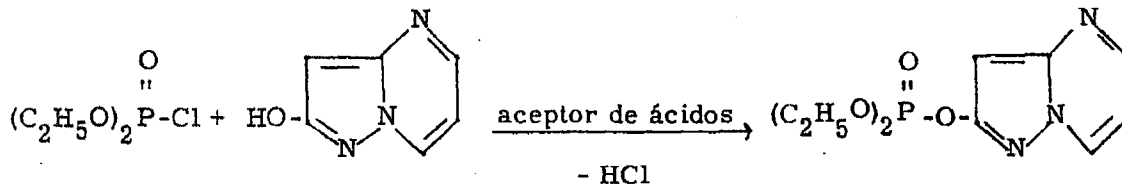
404213

cimiento de la técnica.

Si, como sustancias de partida, se emplean el cloruro del éster del O,O-dietil-fosfórico y la 2-hidroxi-pirazolo[1,5-a]pirimidina, el desarrollo de reacción

5.

puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:



Las sustancias de partida están definidas terminantemente en forma general por las fórmulas (II) y (III).

10. En las mismas, sin embargo, R₁ y R₂ representan preferiblemente radicales alquilo lineales o ramificados con 1 a 4 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, n- ó iso-propilo, n-, se-, ter- ó isobutilo, un radical alcoxi lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, metoxi, etoxi, n- ó iso-propoxi, n-, sec-, ter- ó isobutoxi; además, R₂ representa preferiblemente fenilo, mono- y dialquilamino, cada uno con 1 a 4 átomos de carbono, tales como los radicales monometil-, monoetil-, mono-isopropil-, mono-n-propil-, mono-n-butil-, mono-sec-butyl-, mono-iso-butyl-mono-ter-butylamino; además, los
- 15.
20. radicales dimetil-, dietil- di-n-propil-, di-isopropil-, di-n-butil-, di-isobutil-, di-ter-butyl- y di-sec-butyl-amino-mientras que R₃ significa preferiblemente hidrógeno, cloro o bromo.

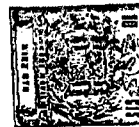
25. Como ejemplos de los halogenuros de ésteres de ácidos fosfóricos, fosfónicos, fosfínicos, tionofosfóricos, tionofosfónicos y tionofosfínicos (II) y de los deri



- vados de 2-hidroxipirazolo[1,5-a]pirimidina (III), en detalle, sean mencionados: el halogenuro de éster de ácido O,O-dimetil-, O,O-dietyl-, O,O-di-n-propil-, O,O-di-isopropil-, O,O-di-n-butyl-, O,O-di-isobutyl-, O,O-di-sec-butyl-, O,O-di-ter-butyl-, O-metil-O-etil-, O-metil-O-n-propil-, O-metil-O-isopropil-, O-metil-O-n-butyl-, O-etil-O-n-propil-, O-etil-O-isopropil-, O-etil-O-n-butyl-, O-etil-O-ter-butyl-, O-n-propil-O-n-butyl-, O-isopropil-O-n-butyl- ú O-isopropil-O-terbutyl-fosfórico y los correspondientes tiono-análogos; además, el halogenuro de éster de ácido O-metil-, O-etil-, O-n-propil-, O-isopropil-, O-n-butyl-, O-sec-butyl-, O-iso-butyl- ú O-ter-butyl-metano-, -etano-, -propano-, -butano- ó -benzeno-fosfónico; además, el halogenuro de éster de ácido dimetano-, dietano-, di-n-propano-, di-n-butano, di-iso-butano-, di-sec-butano ó di-ter-butano-fosfínico; además el halogenuro de amida de éster de ácido O-metil-N-metil-, O-metil-N-etil-, O-metil-N-n-propil-, O-metil-N-isopropil-, O-metil-N-n-butyl-, O-metil-N-sec-butyl-, O-metil-N-iso-butyl-, O-metil-N-ter-butyl-, O-etil-N-metil-, O-etil-N-etil-, O-etil-N-n-propil-, O-etil-N-isopropil-, O-etil-N-n-butyl-, O-etil-N-sec-butyl-, O-etil-N-iso-butyl-, O-etil-N-ter-butyl-, O-n-propil-N-metil-, O-n-propil-N-etil-, O,N-di-n-propil-, O-n-propil-N-iso-propil-, O-n-propil-N-n-butyl-, O-n-propil-N-sec-butyl-, O-n-propil-N-iso-butyl-, O-n-propil-N-ter-butyl-, O-isopropil-N-metil-, O-isopropil-N-etil-, O-isopropil-N-n-propil-, O,N-di-isopropil-, O-isopropil-N-n-butyl-, O-isopropil-N-iso-butyl-, O-isopropil-N-sec-butyl-, O-isopropil-N-ter-butyl-, O-n-butyl-N-metil-, O-n-butyl-N-etil-, O-n-

404213

- 6 -



5. butil-N-n-propil-, O-n-butil-N-isopropil-, O-n-butil-N-iso-butil-, O,N-di-n-butil-, O-n-butil-N-ter-butil-, O-ter-butil-N-metil-, O-ter-butil-N-etil-, O-ter-butil-N-n-propil-, O-ter-butil-N-isopropil-, O-sec-butil-N-etil-, O-sec-butil-N-n-propil-, O-sec-butil-N-isopropil- ú O-sec-butil-N-n-butil-fosfórico, así como los correspondientes dialquilamino-compuestos y sus tiono-análogos.

10. Los halogenuros de ésteres y amidas de ésteres de ácidos fosfóricos, fosfónicos, fosfínicos, tionofosfóricos, tionofosfónicos y tionofosfínicos (II) son conocidos y obtenibles por procedimientos usuales. Los derivados de 2-hidroxipirazolo[1,5-a]pirimidina aún no fueron descritos, pero pueden ser preparados según métodos en principio conocidos. Así, por ejemplo, la 2-hidroxi-pirazolo[1,5-a]pirimidina no sustituida es obtenida a partir de
15. una solución de 3-aminopirazolona-(5) en etanol y agua saturada con ácido clorhídrico gaseoso a 0°C, por reacción con 1,1,3,3-tetrametoxipropano. De la misma, por halogenación, se obtienen los productos halogenados en
20. la posición 3.

25. El procedimiento de producción es llevado a cabo preferiblemente con el empleo concomitante de disolventes o diluyentes apropiados. Como tales entran en consideración prácticamente todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen principalmente hidrocarburos alifáticos y aromáticos eventualmente clorados, tales como benceno, tolueno, xileno, bencina, cloruro de metilano, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno; éteres, por ejemplo, los éteres dietílico y dibutílico,
30. dioxano; además, cetonas, por ejemplo, acetona, me-



tiletilcetona, metilisopropilcetona y metilisobutilcetona; además, nitrilos, por ejemplo, acetónitrilo y propionitrilo, así como formamidas, particularmente dimetilformamida.

5. Como aceptores de ácidos pueden encontrar aplicación todos los usuales agentes ligadores de ácidos. Comprobaron ser particularmente eficaces carbonatos y alcoholatos alcalinos, tales como los carbonatos, metilatos y etilatos de sodio y de potasio; además, aminas alifáticas, aromáticas o heterocíclicas, por ejemplo, trietilamina, dimetilamina, dimetilanilina, dimetilbencilamina y piridina.

10. La temperatura de reacción puede variar dentro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja entre 0° y 100°C, preferiblemente entre 15° y 35°C. La reacción es llevada a cabo generalmente a la presión normal.

15. Para la realización del procedimiento, se aplican las sustancias de partida, en la mayoría de los casos, en proporciones equimolares. Un exceso de uno u otro de los componentes de reacción no aporta ninguna ventaja esencial. La reacción es llevada a cabo preferiblemente en presencia de uno de los disolventes arriba mencionados, así como en presencia de un agente aceptor de ácidos a las temperaturas indicadas; después de una agitación durante una hasta varias horas a las temperaturas indicadas, se elabora la mezcla de reacción, mezclándose la con agua helada. Con esto, ya sea se precipita el producto directamente en estado sólido, se lo recoge por succión, se lo lava y eventualmente se lo recristaliza o sea
20. se extrae la mezcla con un disolvente orgánico, preferi-
- 25.
- 30.

404213-8 -



blemente con cloruro de metileno. Después del lavado y del secamiento del extracto, se elimina el disolvente bajo presión reducida y se somete el residuo aceitoso a una "destilación empezante".

5. Las sustancias según el invento, en la mayoría de los casos, se presentan en forma cristalina y se caracterizan por su punto de fusión. Pero si se las obtienen en forma de aceites de color, en la mayoría de los casos, rojizo amarillento que no pueden ser destilados sin descomposición, se liberan los mismos, por una llamada "destilación empezante", vale decir, por un calentamiento prolongado bajo presión reducida a temperaturas moderadamente elevadas, de los últimos componentes volátiles y así se los purifican. Para su caracterización sirve en este caso el índice de refracción.
- 10.
- 15.

- Como ya se ha mencionado varias veces, los nuevos ésteres y amidas de ésteres de ácidos O-pirazolopirimidin-fosfóricos, -fosfónicos, -fosfínicos, -tionofosfóricos, -tionofosfónicos, y -tionofosfínicos se distinguen por una eficacia insecticida y acaricida sobresaliente contra parásitos que atacan las plantas, parásitos antihigiénicos y parásitos dañinos para provisiones. Ejercen una buena acción destructiva sobre insectos tanto chupadores, como mordedores y sobre ácaros (Acarina).
- 20.
- 25.
- Al mismo tiempo muestran una fitotoxicidad tan solo baja y, además, en parte una acción rodenticida.

- Por estas razones, los productos según la invención son aplicados con buen resultado como agentes antiparasitarios en la protección de plantas y de provisiones, así como en el sector de la higiene.
- 30.

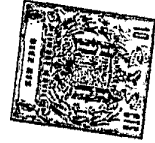


- A los insectos chupadores pertenecen esencialmente pulgones (Aphidae), tales como el pulgón verde del duraznero (*Myzus persicae*), el pulgón negro de las habichuelas (*Doralis fabae*), el pulgón de la avena (*Rhopalosiphum padi*), el pulgón de las arvejas (*Macrosiphum pisi*), el pulgón de las papas (*Macrosiphum solanifolii*); además, el pulgón de agalla del grosellero (*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 (*Coccina*), por ejemplo, la cochinilla de la hiedra (*Aspidiotus hederæ*), la cochinilla de los agrios (*Lecanium hesperidum*), así como el pulgón pegajoso (*Pseudococcus maritimus*); tisanópteros (*Thysanoptera*), tales como *Hercinothrips femoralis*, y chinches, por ejemplo, la chinche de las remolachas (*Piesma quadrata*), la chinche del algodón (*Dysdercus intermedium*), 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 mencionarse las orugas de mariposas (*Lepidoptera*), tales como la palomilla de las coles (*Plutella maculipennis*), la lagarta peluda (*Lymantria dispar*), la esfinge ano de oro (*Euproctis chrysorrhoea*), la oruga de librea (*Malacosoma neustria*); además la noctuela de las coles (*Mamestra brassicae*) y la noctuela de los sembrados (*Agrotis segetum*), la gran piéride de las coles (*Pieris brassicae*), la pequeña falena invernal (*Chei*

404213

- 10 -



- matobia Brumata), la lagarta pequeña de la encina (*Tortrix viridana*), la oruga negra de antiope (*Lophygma frugiperda*) y la rosquilla negra del algodón egipcio (*Prudenia litura*); además, la polilla de textiles (*Hyponomeuta padella*), la polilla de la harina (*Ephestia kühniella*) y la gran polilla de la cera (*Galleria mellonella*).
5. Además, a los insectos mordedores pertenecen los coleópteros (Coleoptera), por ejemplo, el gorgojo (*Sitophilus granarius*) = (*Calandra granaria*), la dorifora (*Lep tinotarsa decemlineata*), la crisomela de la romaza (*Gastrophysa viridula*), la crisomela del rábano picante (*Phaedon cochleariae*), el escarabajo brillante de la colza (*Meligethes aeneus*), el coleóptero del frambueso (*Byturus tomentosus*), el gorgojo de las habichuelas (*Bruchidius* = *Acanthoscelides obtectus*), el dermesto (*dermestes frischi*), el escarabajo de Khapra (*Trogoderma granarium*), el gorgojo pardo rojizo de la harina de arroz o tribolio castaño (*Tribolium castaneum*), el gorgojo del maíz (*Calandra* o *Sitophilus zeamais*), el anobio de pan (*Stegobium paniceum*), el tenebrio común (*Tenebrio molitor*) y la carcoma dentada de los cereales (*Oryzaephilus surinamensis*), pero también las especies que habitan en la tierra, por ejemplo, larvas de eláteros (*Agriotes spec.*) y larvas de abejorros (*Melolontha melolontha*);
10. 15. 20. 25. 30. cucarachas, tales como la cucaracha alemana (*Blattella germanica*), la cucaracha americana (*Periplaneta americana*), la cucaracha de Madeira (*Leucophaea* o *Rhyparobia madeirae*), la cucaracha negra de las cocinas (*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, la hormiga de la pradera (*Lasius niger*).

5.

Los dópteros comprenden esencialmente las moscas, tales como las drosófilas (*Drosophila melanogaster*), la mosca de frutas del Mediterraneo (*Ceratitis capitata*), la mosca doméstica (*Musca domestica*), la pequeña mosca doméstica (*Fannia canicularis*), la mosca brillante

10.

(*Phormia aegina*) y el moscón azul de la carne (*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*).

15.

A los ácaros (*Acari*) pertenecen particularmente los ácaros hiladores (*Tetranychidae*), tales como el ácaro hilador de habichuelas (*Tetranychus telarius* = *Tetranychus althaeae* o *Tetranychus urticae*) y el ácaro hilador de los frutales (*Paratetranychus pilosus* = *Panonychus ulmi*), ácaros de agallas, por ejemplo, el ácaro de agalla del grosellero (*Eriophyes ribis*) y tarsonemidos por ejemplo, el ácaro amarillo o de la punta de brotes (*Hemitarsonemus latus*) y el ácaro del fresal o de cíclámenes (*Tarsonemus pallidus*); finalmente al arador del cuero (*Ornithodoros moubata*).

20.

25.

En la aplicación contra insectos nocivos para la higiene y provisiones, particularmente moscas y mosquitos, los productos del procedimiento se distinguen, ade

30.



más, por un excelente efecto residual sobre madera y arcilla, así como por una buena resistencia a álcalis sobre bases encaladas.

- Según su finalidad de aplicación, las nuevas sustancias activas pueden ser elaboradas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas formulaciones son producidas en forma conocida, por ejemplo, mezclándose las sustancias activas con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos y/o sustancias de vehículo, eventualmente con el empleo de agentes tensioactivos, vale decir, emulsivos y/o agentes dispersantes, pudiendo emplearse, por ejemplo, en el caso de la utilización del agua como diluyente, eventualmente disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Entran en consideración esencialmente, como disolventes líquidos: hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, xileno, benceno), hidrocarburos aromáticos clorados (por ejemplo, clorobencenos), parafinas (por ejemplo, fracciones de aceite mineral), alcoholes (por ejemplo, metanol, butanol), disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxidos de dimetilo, así como agua; como sustancias sólidas de vehículo; minerales naturales molidos (por ejemplo, caolines, arcillas, talco, creta) y minerales sintéticos molidos (por ejemplo, ácido silícico altamente disperso, silicatos); como emulsivos; emulsivos no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo, éteres alquilarilpoliglicólicos, sulfonatos alquílicos y arílicos; como agentes dispersan
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



tes, por ejemplo, lignina, lejías de desecho de sulfito, metil-celulosa.

5. Las sustancias activas según el invento pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas.

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

10. Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, en forma de sus formulaciones o en las formas de aplicación de ellas preparadas, tales como soluciones

15. listas para el uso, concentrados emulsionables, emulsiones, suspensiones, polvos rociables, pastas, polvos solubles, agentes de espolvoreo y granulados. La aplicación es efectuada en la forma usual, por ejemplo, por rociada, pulverización, nebulización, espolvoreo, esparcimiento, fumigación, gasificación, riego, desinfección o incrustación.

20. Las concentraciones de la sustancia activa en las preparaciones listas para aplicar pueden variar dentro de límites amplios. Por lo general, están entre 0,0001 y 10 %, preferiblemente entre 0,01 y 1 %.

25. Las sustancias activas pueden ser aplicadas también con buen resultado en el procedimiento de volumen ultra-bajo, donde es posible aplicar formulaciones de hasta un 95 % o hasta de un 100 %.

Ejemplo A

Ensayo con *Plutella*.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

30. Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.



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

5.

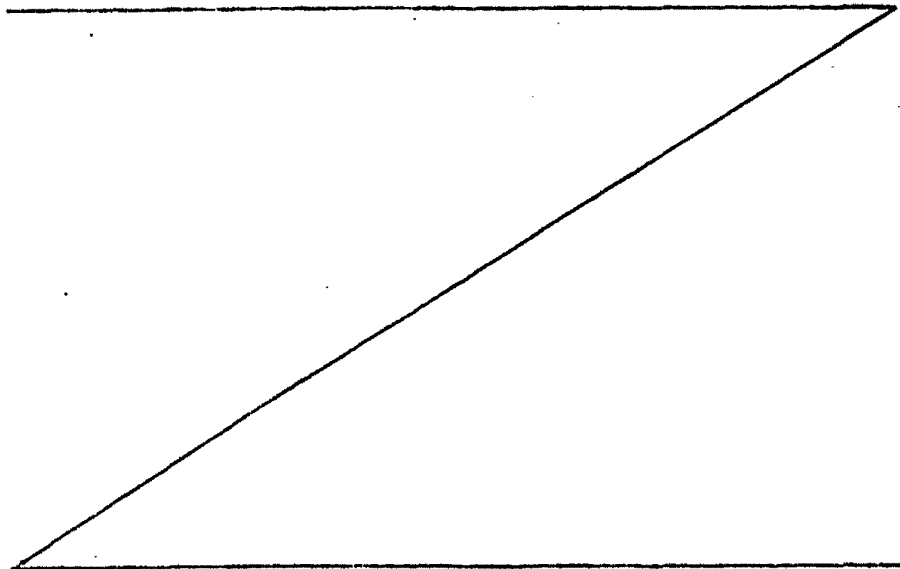
Se pulveriza la preparación de sustancia activa sobre hojas de col (*Brassica oleracea*) hasta su mojadura al grado de rocío, y sobre las hojas se colocan orugas de la palomilla de las coles (*Plutella maculipennis*).

10.

Al cabo de los tiempos indicados, se determina en % el grado de destrucción, significando 100 % que fueron matadas todas las orugas, mientras que 0 % significa que no fué matada ninguna oruga.

15.

Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de la evaluación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla:



404213

- 15 -



TABLA 1.

Substancia activa	Ensayo con Plutella	Concentración de la subst. act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
<chem>CC1=CN2C(=N1)C(=CN2)C(C)=C1C(S(=O)(=O)OCC)OP(=O)(OCC)OCC</chem>		0,01 0,001	100 20
(conocido)			
<chem>CC1=CN2C(=N1)C(=CN2)C(C)=C1C(S(=O)(=O)OCC)OP(=O)(OCC)OCC</chem>		0,01 0,001	100 0
(conocido)			
<chem>CC1=CN2C(=N1)C(=CN2)C=C1C(S(=O)(=O)C)OP(=O)(C)C</chem>		0,01 0,001	100 100
<chem>CC1=CN2C(=N1)C(=CN2)C=C1C(S(=O)(=O)C)OP(=O)(C)C</chem>		0,01 0,001 0,0001	100 100 70

404213

- 16 -



TABLA 1 (Continuación)

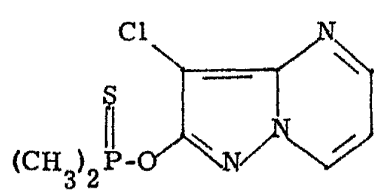
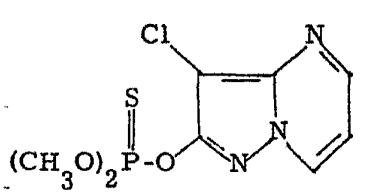
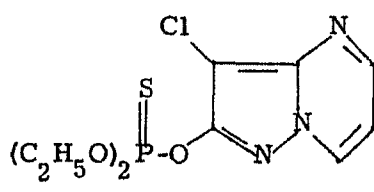
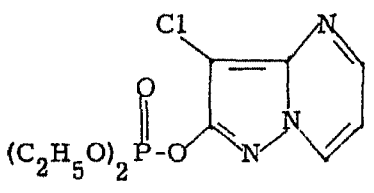
Ensayo con Plutella

Substancia activa	Concentración de la subst. act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
	0,01 0,001 0,0001	100 95 70
	0,01 0,001	100 100
	0,01 0,001 0,0001	100 100 60
	0,01 0,001	100 100



T A B L A 1 (Continuación)

Ensayo con *Plutella*

Substancia activa	Concentración de la subst. act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
	0,01	100
	0,001	100
	0,0001	95
	0,01	100
	0,001	100
	0,0001	90
	0,00001	90
	0,000001	30
	0,01	100
	0,001	100
	0,0001	97
	0,00001	90
	0,000001	60
	0,01	100
	0,001	100

404213

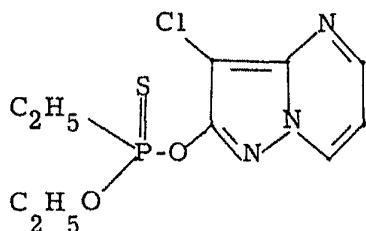
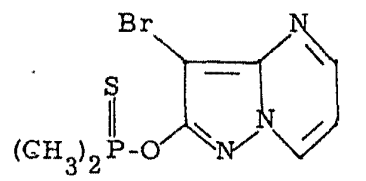
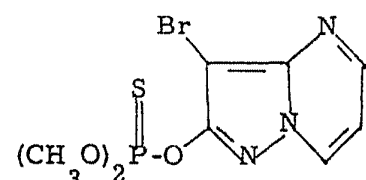
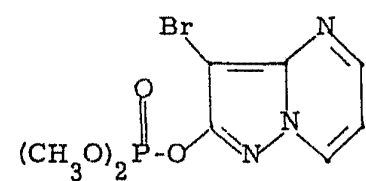
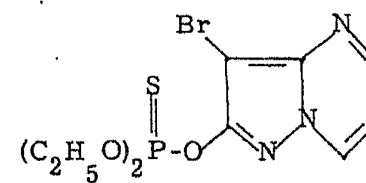
- 18 -



T A B L A 1 (Continuación)

Ensayo con Plutella

Substancia activa	Concentración de la subst. act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
-------------------	--------------------------------------	---

	0,01	100
	0,001	100
	0,0001	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,0001	80
	0,01	100
	0,001	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,0001	100



T A B L A 1 (Continuación)

Ensayo con Plutella

Substancia activa	Concentración de la subst. act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
	0,01 0,001 0,0001	100 100 70
	0,01 0,001	100 100
	0,01 0,001	100 100

404213

- 20 -



Ejemplo B

Ensayo con Myzus (efecto por contacto)/normalmente sensibles.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

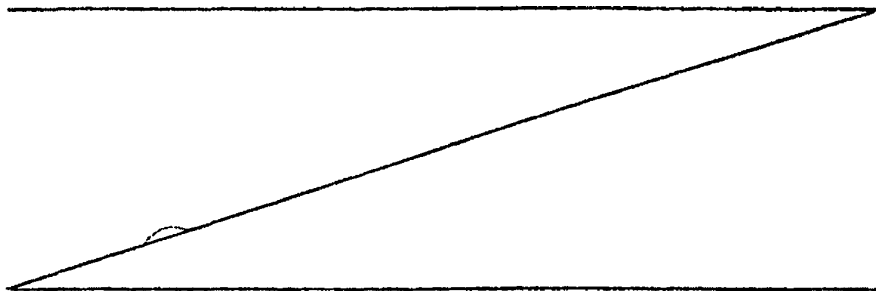
5. Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

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

15. La preparación de sustancia activa es rociada sobre plantas de col (*Brassica oleracea*) fuertemente atacadas por el pulgón del duraznero (*Myzus persicae*), hasta su mojadura al grado de formación de gotas.

20. Al cabo de los tiempos indicados, se determina en % el grado de destrucción, significando 100 % que fueron matados todos los pulgones, mientras 0 % significa que no fué matado ningún pulgón.

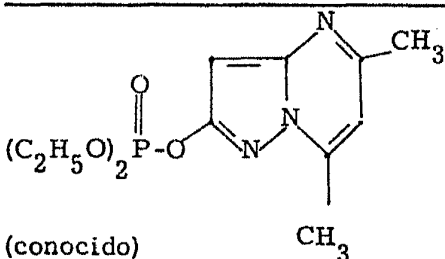
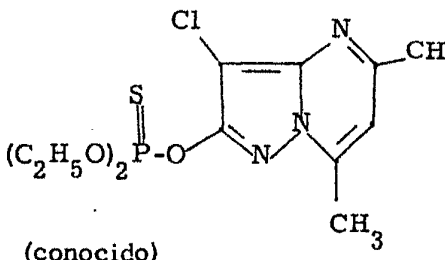
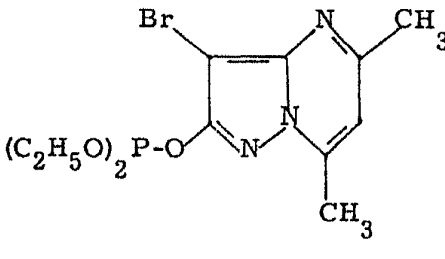
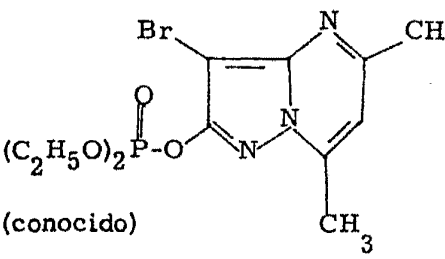
Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla:





T A B L A 2

(Ensayo con Myzus) / normalmente sensibles

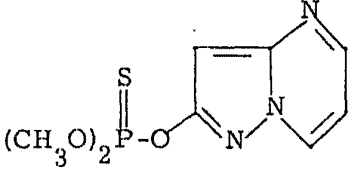
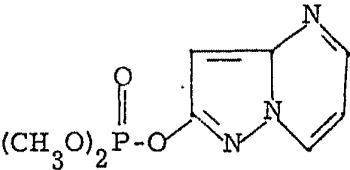
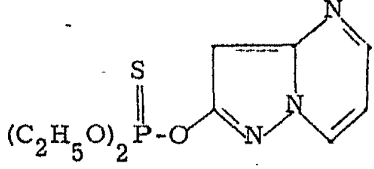
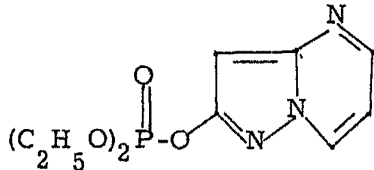
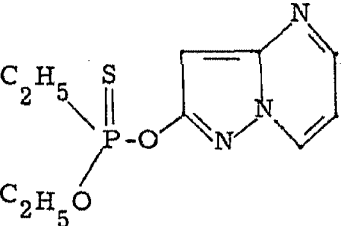
Substancia activa	Concentración de la subst. act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
 (conocido)	0,1	100
	0,01	90
	0,001	0
 (conocido)	0,1	98
	0,01	40
	0,001	0
 (conocido)	0,1	80
	0,01	20
	0,001	0
 (conocido)	0,1	100
	0,01	90
	0,001	0

404213 - 22 -



T A B L A 2 (Continuación)

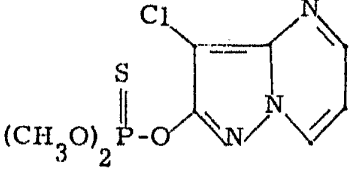
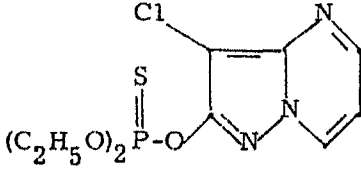
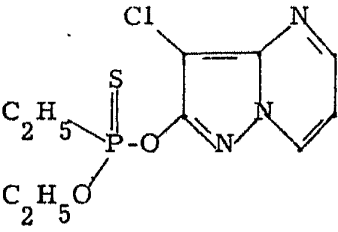
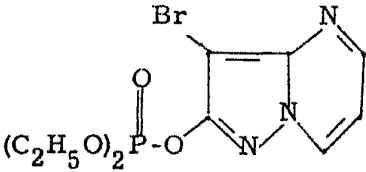
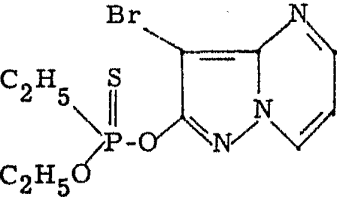
(Ensayo con Myzus) / normalmente sensibles

Substancia activa	Concentración de la subst. act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
 <chem>COP(=S)(OC)c1nc2c(c1)ncn2</chem>	0,1	100
	0,01	100
	0,001	95
	0,0001	50
 <chem>COP(=O)(OC)c1nc2c(c1)ncn2</chem>	0,1	100
	0,01	100
	0,001	85
 <chem>CCOP(=S)(OC)c1nc2c(c1)ncn2</chem>	0,1	100
	0,01	100
	0,001	95
 <chem>CCOP(=O)(OC)c1nc2c(c1)ncn2</chem>	0,1	100
	0,01	100
	0,001	95
 <chem>CCOP(=S)(OC)c1nc2c(c1)ncn2</chem>	0,1	100
	0,01	100
	0,001	99
	0,0001	60



T A B L A 2 (Continuación)

(Ensayo con Myzus) / normalmente sensibles

Substancia activa	Concentración de la subst. act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
	0,1	100
	0,01	99
	0,001	98
	0,0001	50
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	95
	0,0001	70
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,0001	40
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	95
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,0001	90

404213

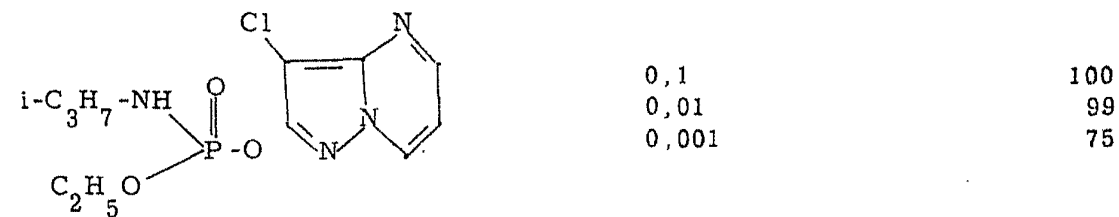
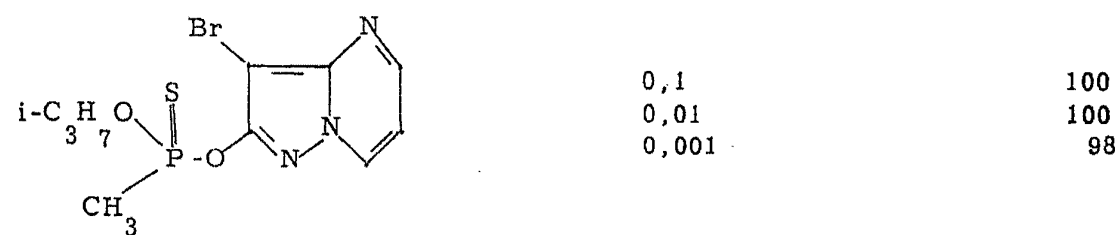
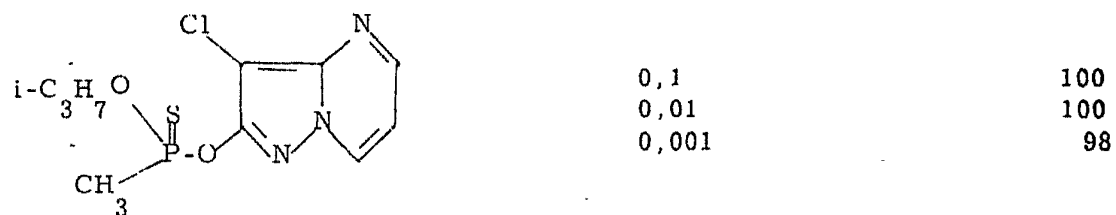
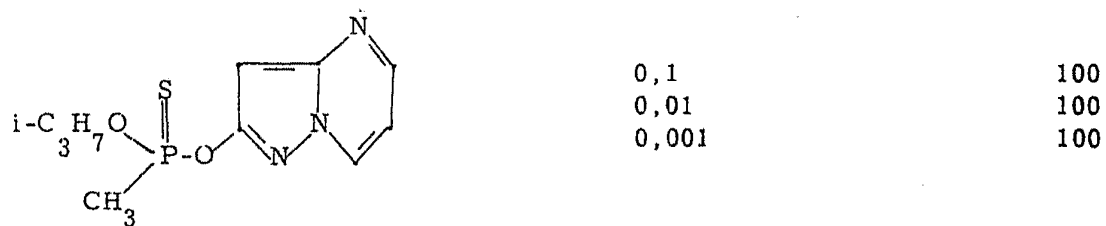
- 24 -



T A B L A 2 (Continuación)

(Ensayo con Myzus) / normalmente sensibles

Substancia activa	Concentración de la subst. act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
-------------------	--------------------------------------	--



Ejemplo C

Ensayo con Tetranychus (resistentes)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

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 del disolvente que contiene la cantidad indicada del 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 10 a 30 cm, hasta su mojadura al grado de formación de gotas. Estas plantas de habichuela están fuertemente atacadas por ácaros hiladores comunes (*Tetranychus urticae*) en todos sus estados de desarrollo.

15.

Al cabo de los tiempos indicados, se determina la eficacia de la preparación de sustancia activa, contando los ácaros muertos. El grado de destrucción así obtenido es indicado en %, significando 100 % que fueron matados todos los ácaros hiladores, mientras que 0 % significa que no fué matado ningún ácaro hilador.

20.

Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla:

25.

404213

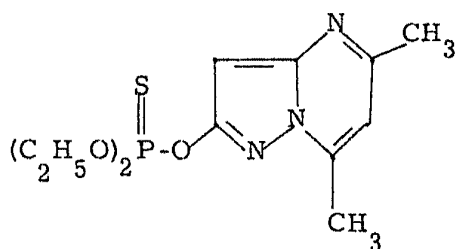
- 26 -



T A B L A 3

(Ensayo con Tetranychus / resistentes)

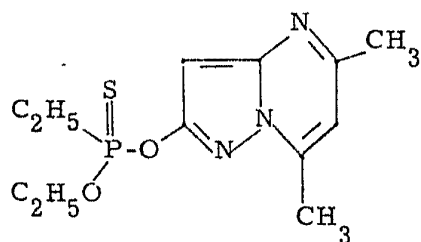
Substancia activa	concentración de la subst. act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 2 días
-------------------	--------------------------------------	---



0,1

0

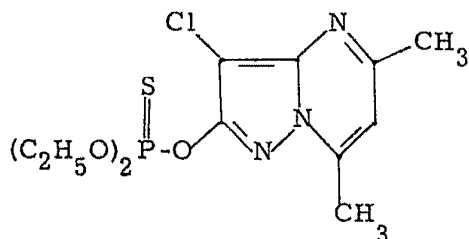
(conocido)



0,1

0

(conocido)



0,1

0

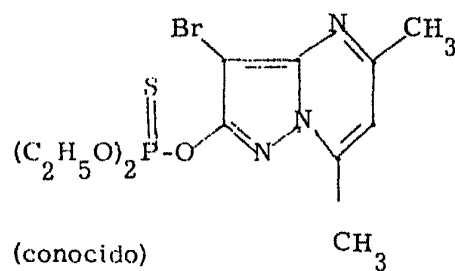
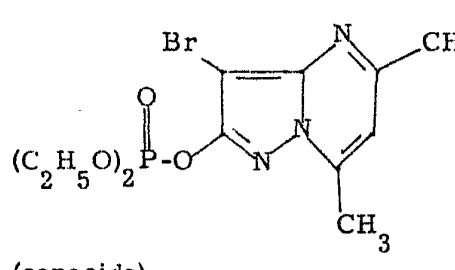
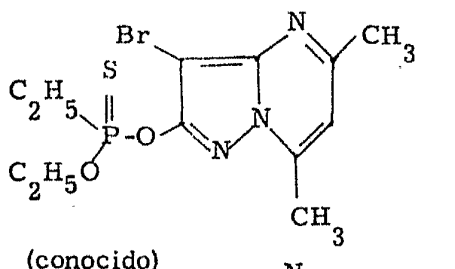
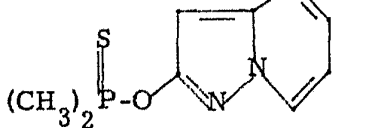
(conocido)



T A B L A 3 (Continuación)

(Ensayo con Tetranychus / resistentes)

Substancia activa	concentración de la subst. act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 2 días
-------------------	--------------------------------------	---

 <p>(conocido)</p>	0,1	0
 <p>(conocido)</p>	0,1	0
 <p>(conocido)</p>	0,1	0
	0,1 0,01 0,001	100 100 85

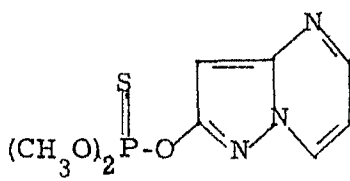
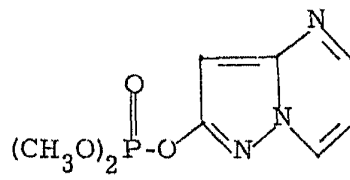
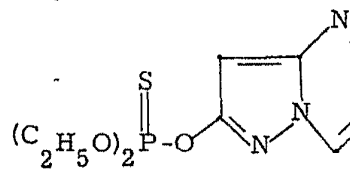
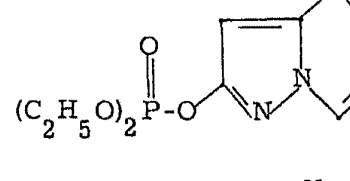
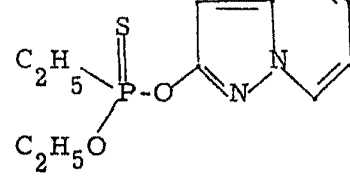
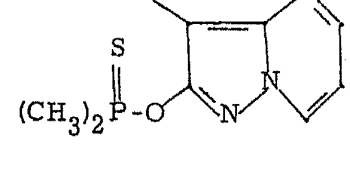
404213

- 28 -



T A B L A 3 (Continuación)

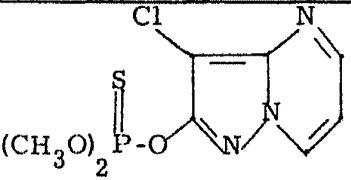
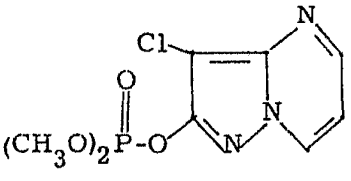
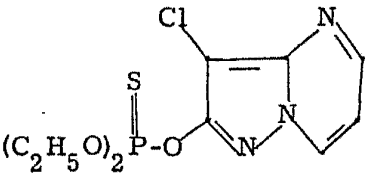
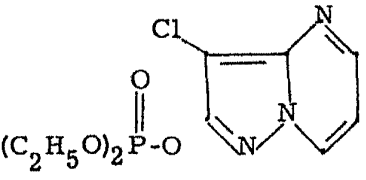
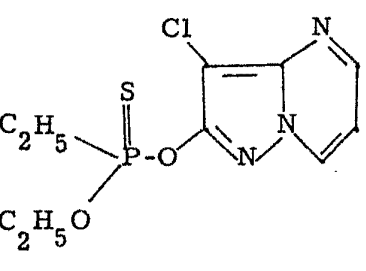
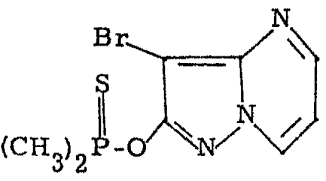
(Ensayo con Tetranychus / resistentes)

Substancia activa	concentración de la subst. act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 2 días
 <chem>COP(=S)(OC)c1cnc2c1nccn2</chem>	0,1	100
	0,01	100
	0,001	90
 <chem>COP(=O)(OC)c1cnc2c1nccn2</chem>	0,1	100
	0,01	100
 <chem>CCOP(=S)(OCC)c1cnc2c1nccn2</chem>	0,1	100
	0,01	100
	0,001	95
 <chem>CCOP(=O)(OCC)c1cnc2c1nccn2</chem>	0,1	100
	0,01	100
	0,001	55
 <chem>CCOP(=S)(OCC)c1cnc2c1nccn2</chem>	0,1	100
	0,01	100
	0,001	50
 <chem>COP(=S)(OC)c1c(Cl)cnc2c1nccn2</chem>	0,1	100
	0,01	100
	0,001	80



T A B L A 3 (Continuación)

(Ensayo con Tetranychus / resistentes)

Substancia activa	concentración de la subst. act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 2 días
 <chem>CCOP(=S)(OC)c1nc2c(Cl)cnc2n1</chem>	0,1	100
	0,01	100
	0,001	70
 <chem>CCOP(=O)(OC)c1nc2c(Cl)cnc2n1</chem>	0,1	100
	0,01	95
	0,001	30
 <chem>CCOP(=S)(OCC)c1nc2c(Cl)cnc2n1</chem>	0,1	100
	0,01	100
	0,001	99
 <chem>CCOP(=O)(OCC)c1nc2c(Cl)cnc2n1</chem>	0,1	100
	0,01	95
 <chem>CCOP(=S)(OCC)Cc1nc2c(Cl)cnc2n1</chem>	0,1	100
	0,01	100
	0,001	95
 <chem>CCOP(=S)(OC)c1nc2c(Br)cnc2n1</chem>	0,1	100
	0,01	100
	0,001	45

404213

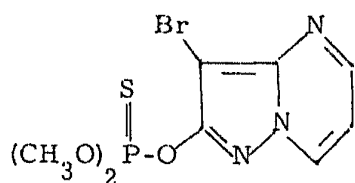
- 30 -



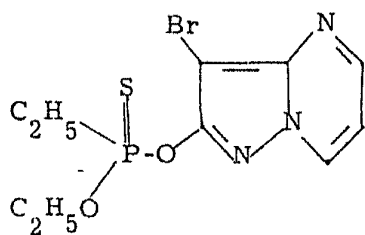
T A B L A 3 (Continuación)

(Ensayo con Tetranychus / resistentes)

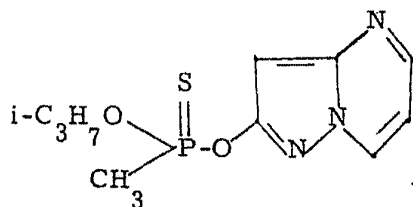
Substancia activa	concentración de la subst. act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 2 días
-------------------	--------------------------------------	---



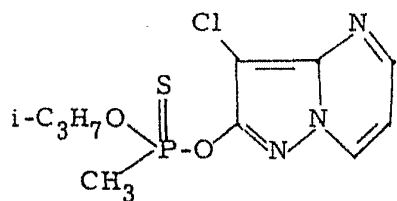
0,1	100
0,01	100
0,001	100



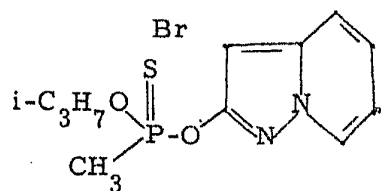
0,1	100
0,01	100
0,001	75



0,1	100
0,01	100
0,001	60



0,1	100
0,01	100
0,001	100
0,0001	50



0,1	100
0,01	100
0,001	100



Ejemplo D

Ensayo con Myzus (efecto por contacto)/resistentes

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

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 del disolvente que contiene la cantidad indicada, del emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

10.

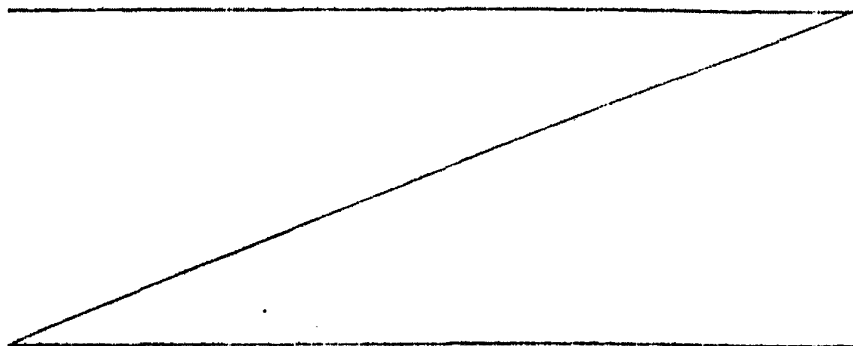
La preparación de sustancia activa es rociada sobre plantas de col (*Brassica oleracea*) fuertemente atacadas por el pulgón del duraznero (*Myzus persicae*), hasta su mojadura al grado de formación de gotas.

15.

Al cabo de los tiempos indicados, se determina en % el grado de destrucción, significando 100 % que fueron matados todos los pulgones, mientras 0 % significa que no fué matado ningún pulgón.

20.

Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla:



404213

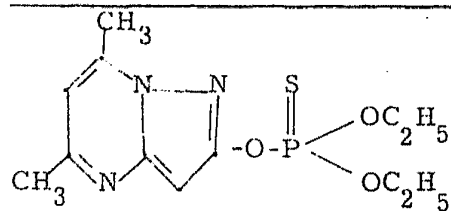
- 32 -



TABLA 4.

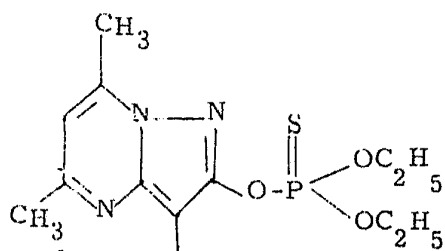
(Ensayo con *Myzus persicae* / resistentes)

Substancia activa	concentración de la subst. act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
-------------------	--------------------------------------	--



0,1	60
0,02	30

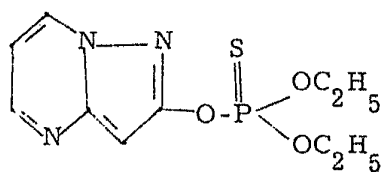
(conocido)



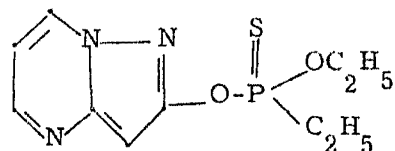
0,1

0

(conocido) Br



0,1	100
0,02	50

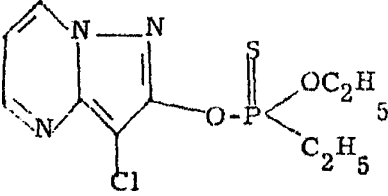
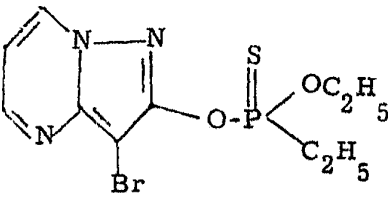


0,1	100
0,02	100
0,004	95



T A B L A 4 (Continuación)

(Ensayo con *Myzus persicae* / resistentes)

Substancia activa	concentración de la subst. act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
	0,1	100
	0,02	100
	0,004	100
	0,1	100
	0,02	100
	0,004	80

Ejemplo E

Ensayo con Phorodon/resistente (efecto por contacto).

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

5.

Para la producción de una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente que contiene la cantidad indicada del emulsivo, y se



diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

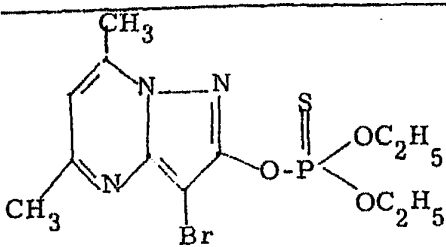
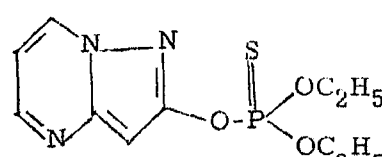
5. La preparación de sustancia activa es pulverizada sobre plantas de lúpulo (*Humulus lupulus*), atacadas fuertemente por el pulgón de lúpulo (*Phorodon humuli/resistente*) hasta su mojadura al grado de formación de gotas.

10. Al cabo del tiempo indicado, 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 se hallan indicados en la siguiente tabla:

T A B L A 5

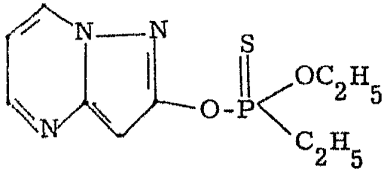
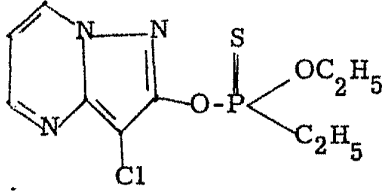
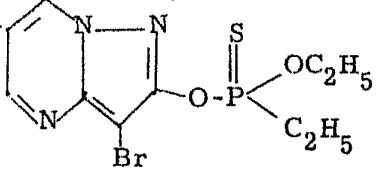
(Ensayo con *Phorodon humuli* / resistentes)

Substancia activa	concentración de la subst. act. en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
	0,1 0,02 0,004	75 70 40
(conocido)		
	0,1 0,02 0,004 0,0008	100 100 90 20



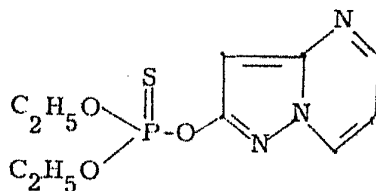
T A B L A 5 (Continuación)

(Ensayo con Phorodon humuli/resistentes)

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
	0,1	100
	0,02	100
	0,004	100
	0,0008	85
	0,1	100
	0,02	100
	0,004	100
	0,0008	75
	0,1	100
	0,02	100
	0,004	100
	0,0008	40

Ejemplos de PreparaciónEjemplo 1

5.



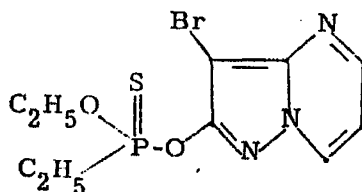
404213

- 36 -



- En una mezcla consistente en 33,8 g (0,25 moles) de 2-hidroxi-pirazolo[1,5-a]pirimidina, 200 ml de dimetilformamida y 35 g de carbonato de potasio, bajo agitación a una temperatura interior de 30°C, se instilan
5. 47,0 g (0,25 moles) de cloruro de éster de ácido 0,0-di-etiltionofosfórico; subsiguientemente se agita la mezcla de reacción todavía durante 2 horas a 30°C, entonces se la mezcla a una temperatura inferior a 10°C con 330 ml de agua helada y se extrae la preparación dos veces, cada
10. vez con 150 ml de cloruro de metileno. Los extractos reunidos se agitan tres veces, cada vez con 200 ml de agua y se los secan sobre sulfato de sodio. Después de la eliminación del disolvente bajo presión reducida y después de la llamada destilación empezante del residuo, se
15. obtienen 54,9 g (76,5 % de la teoría) de éster de ácido 0,0-dietil-0-(pirazolo[1,5-a]pirimidin (2)il)-tionofosfórico como aceite de color rojizo amarillento, del índice de refracción $n_D^{22,5} = 1,5569$.

Ejemplo 2

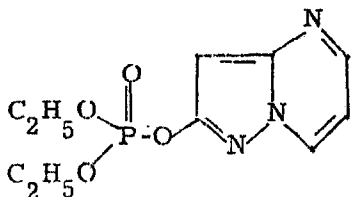


20. En una mezcla consistente en 53,5 (0,25 moles) de 2-hidroxi-3-bromo-pirazolo[1,5-a]pirimidina, 200 ml de dimetilformamida y 35 g de carbonato de potasio, bajo agitación a una temperatura interna de 30°C, se instilan
25. 43,0 g (0,25 moles) de cloruro de éster de ácido 0-etil-etano-tionofosfónico; se agita la mezcla de reacción to



5. todavía durante 2 horas a 30°C y entonces se la mezcla a una temperatura inferior a 10°C paulatinamente con 400 ml de agua helada. Con ésto se precipita el producto de reacción en forma cristalina, se lo recoge por succión, se lo lava varias veces con agua, se lo separa con ligroína y se lo seca. De esta manera se obtienen 72,1 g (82,4 % de la teoría) de cristales amarillentos del P.f. = 63-64°C. De éstos, por recristalización en 72 ml de metanol, pueden obtenerse 59,0 g de éster de ácido O-etil-O-[3-bromopirazolo[1,5-a]pirimidin(2)il]-etanotionofosfónico analíticamente puro en forma de cristales débilmente amarillentos del P.f. = 64-65°C.

Ejemplo 3



15. En una mezcla consistente en 33,8 g (0,25 moles) de 2-hidroxipirazolo[1,5-a]pirimidina, 150 ml de dimetilformamida y 27,5 g de trietilamina, a la temperatura ambiente bajo enfriamiento exterior y bajo agitación, se instilan 43,0 g (0,25 moles) de cloruro de éster de ácido O,O-dietilfosfórico; se deja reaccionar la mezcla todavía durante dos horas a la temperatura ambiente, subsiguientemente se la mezcla a una temperatura inferior a 10°C lentamente con 350 ml de agua helada y se disgrega la preparación por agitación con 200 ml de cloruro de metileno. Se agita la fase orgánica con 100 ml de agua, se 20. la seca, se la libera del disolvente bajo presión reduci-
- 25.

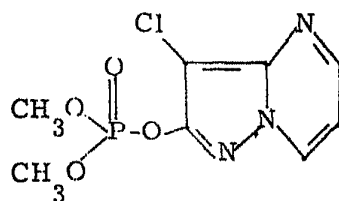
404213

- 38 -



- da y se somete el residuo a la llamada destilación ompe zante. De esta manera se obtienen 62,0 g (91,5 % de la teoría) de éster de ácido 0,0-dietil-0-pirazolo[1,5-a]pi rimidin(2)il)-fosfórico como aceite de color rojizo ama-
 5. rillento del índice de refracción $n_D^{23} = 1,5147$.

Ejemplo 4



- En una mezcla consistente en 42,4 g (0,25 moles) de 2-hidroxi-3-cloropirazolo[1,5-a]pirimidina, 200 ml de dimetilformamida y 26,5 g de trietilamina, bajo agi-
 10. tación y enfriamiento, a una temperatura interna de 20° a 25°C, se instilan 36,2 g (0,25 moles) de cloruro de ésg ter de ácido 0,0-dimetilfosfórico, se deja reaccionar la mezcla todavía durante una hora a 25°C y entonces se la mezcla a una temperatura inferior a 10°C lentamente
 15. con 400 ml de agua helada, con lo que se separa el pro- ducto de reacción por cristalización. Este producto es recogido por succión, lavado varias veces con agua, se- parado con ligroina y secado. De esta manera se obtie- nen 49,3 g de éster de ácido 0,0-dimetil-0-(3-cloropi-
 20. razolo[1,5-a]pirimidin(2)il)-fosfórico en forma de cris- tales amarillentos del P.f. = 113-114°C. Se puede obtener el producto en forma analíticamente pura por recristali zación en metanol (P.f. = 114-115°C).

- En forma análoga a los Ejemplos 1 a 4 pueden pre-
 25. pararse los siguientes compuestos:



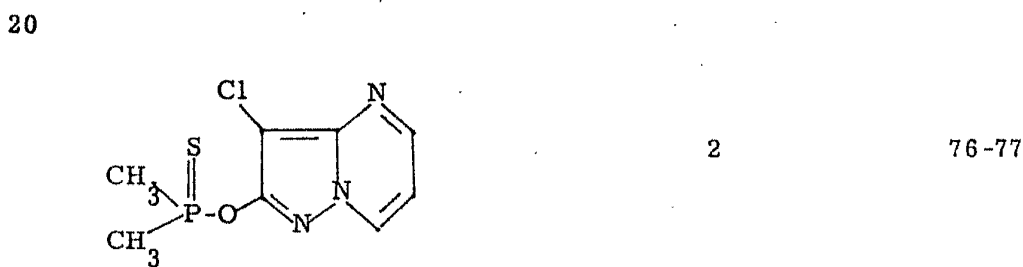
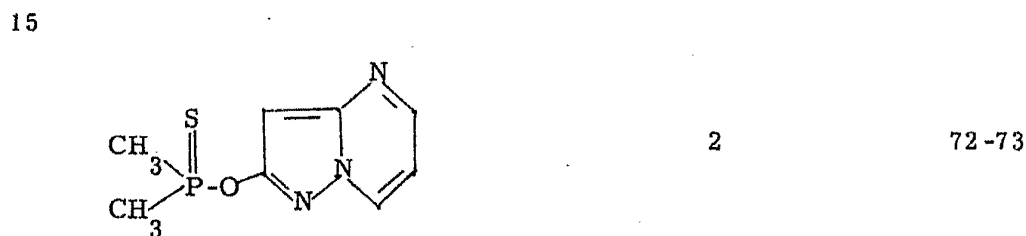
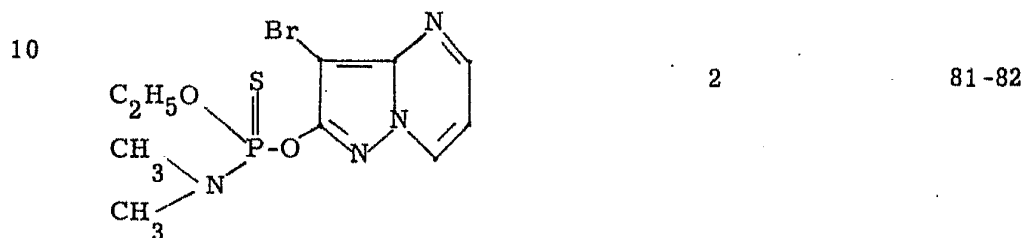
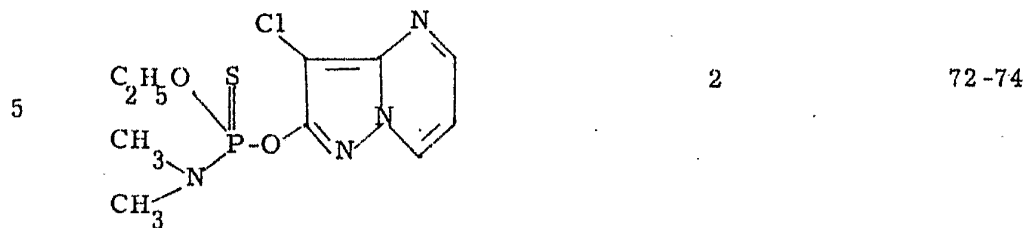
Constitución	preparado análogo - mente al Ejemplo	P. f. (°C)
	2	61-62
	2	73-74
	2	75-76
	2	87-88



1	Constitución	preparado análogamente al Ejemplo	P.f. (°C)
5		1	30-32
10		2	56-57
15		2	87-88
20		2	109-110
25		2	55-56



1	Constitución	preparado análogamente al Ejemplo	P. f. (°C)
---	--------------	-----------------------------------	------------



25			
----	--	--	--

404213

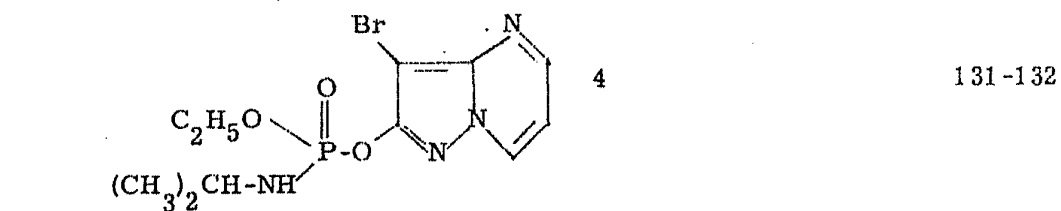
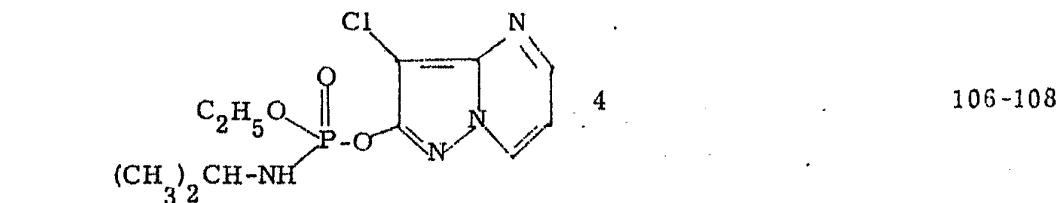
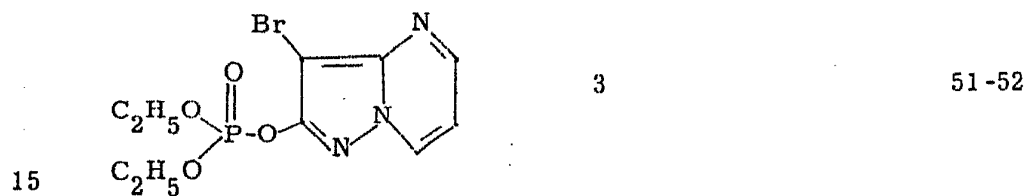
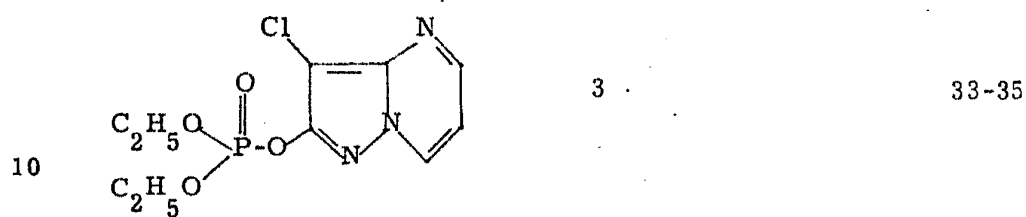
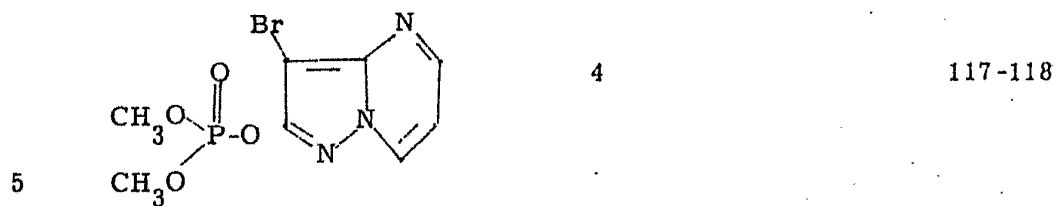
- 42 -



1	Constitución	preparado análogamente al Ejemplo	P. f. (°C)
5		2	86-87
10		2	61-62
15		2	88-90
20		2	94-95
25		3	56-58



1	Constitución	preparado análogamente al Ejemplo	P. f. (°C)
---	--------------	-----------------------------------	------------



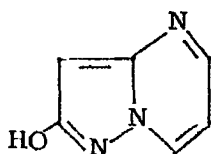
404213

- 44 -



Los requeridos productos de partida pueden prepararse, por ejemplo como sigue:

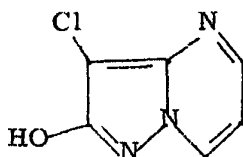
a)



5. Una mezcla de 99,0 g (1 mol) de 3-aminopirazolo-
na, 750 ml de etanol y 100 ml de ácido clorhídrico con-
centrado, es saturada a 0°C con ácido clorhídrico gaseo-
so. Subsiguientemente, a una temperatura interna de -5°
a 0°C, en la mezcla se instilan 164,2 g (1 mol) de 1,1,3,
3-tetrametoxipropano y se la agita durante una hora sin
10. baño refrigerador y durante otra hora a 50°C.

- La sal amarilla formada es recogida por succión
a 20°C sobre una pieza sinterizada, lavada con etanol,
entonces disuelta en 1,2-litros de agua y la solución
es ajustada por adición de lejía sódica a un valor pH
15. de 3 a 4. El producto precipitado es recogido por suc-
ción, lavado varias veces con agua y secado. De esta
manera se obtienen 101,0 g (74,2 % de la teoría) de 2-hi-
droxi-pirazolo[1,5-a]pirimidina en forma de un polvo dé-
bilmente rojizo del P.f. = 176-177°C.

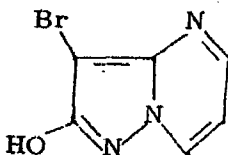
20. b)





- A una solución de 282 g (1 mol) de cloramina T en 2 litros de agua, a una temperatura interna de 5° a 15°C, se agrega bajo agitación y enfriamiento exterior una solución de 135,2 g (1 mol) de 2-hidroxi-pirazolo[1,5-a]pirimidina y de 40 g (1 mol) de hidróxido de sodio en 800 ml de agua. Después de haberse agitado la mezcla durante una hora a 15-20°C, se la mezcla con 60 g de ácido acético glacial, al cabo de otra hora se la lleva exactamente a un valor pH de 9, se recoge por succión la p-toluensulfonamida formada y se la lava con agua. Al filtrado se agregan 150 ml de ácido acético glacial. Después de una agitación durante 30 minutos, se recoge por succión el producto de reacción, se lo lava a fondo con agua, se lo suspende en etanol, se lo vuelve a recoger por succión y se lo lava con etanol. Después del secamiento, se obtienen 147,8 g (87 % de la teoría) de 2-hidroxi-3-cloropirazolo[1,5-a]pirimidina en forma de un polvo rojizo que no tiene un punto de fusión definido, sino que paulatinamente se carboniza bajo descomposición a una temperatura superior a 200°C.

2)



- 135,2 g (1 mol) de 2-hidroxi-pirazolo[1,5-a]pirimidina se disuelven en 1 litro de lejía sódica 1-normal. En esta solución se instilan a 40-50°C (temperatura interna) bajo agitación 160 g de bromo, subsiguientemente se agita la mezcla todavía durante una hora a 50°C, se

404213

- 46 -

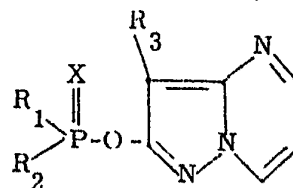


5. la enfría hasta 20°C, se recoge por succión el producto de reacción y se lo lava varias veces con agua. Entonces se lo suspende en etanol, se lo recoge nuevamente por succión y se lo lava con etano. Después del secamiento, se obtienen 186 g (87 % de la teoría) de 2-hidroxi-3-bromo-pirazolo[1,5-a]pirimidina en forma de un polvo amarillento, que no tiene un punto de fusión definido, sino que se carboniza paulatinamente bajo descomposición a una temperatura superior a 200°C.

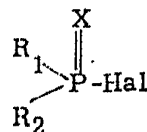
10.

- N O T A -

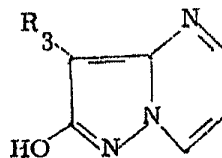
15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 24 de junio de 1971, bajo el número P 21 31 298.1, 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 solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES Y AMIDAS DE ESTERES DE ACIDOS O-PIRAZOLOPIRIMIDIN-FOSFORICOS, -FOSFONICOS, -FOSFINICOS, -TIONOFOSFORICOS, -TIONOFOSFONICOS y -TIONOFOSFINICOS; caracterizándose por lo siguiente:
20. 1ª.- Procedimiento para preparar ésteres y amidas de ésteres de ácidos O-pirazolopirimidin-fosfóricos, -fosfónicos, -fosfínicos, -tionofosfóricos, -tionofosfónicos y -tionofosfínicos, de fórmula:
25. 30.



5. en la cual representan R_1 , un radical alcoxi o alquilo con 1 a 6 átomos de carbono; R_2 es un radical alquilo o alcoxi cada uno con 1 a 6 átomos de carbono, además, fenilo o un grupo mono- o dialquilamino con un máximo de 6 átomos de carbono por cadena de alquilo; R_3 es hidrógeno o halógeno; y X es un átomo de oxígeno o de azufre; caracterizado porque halogenuros de ésteres y de amidas de ésteres de los ácidos fosfórico, fosfónico, fosfínico, tionofosfórico, tionofosfónico y tionofosfínico, de fórmula
- 10.



- en la cual R_1 , R_2 y X tienen los significados arriba definidos y Hal representa un átomo de halógeno, preferiblemente de cloro, o bromo, se hacen reaccionar con derivados de 2-hidroxipirazolopirimidina de la fórmula



15. en la cual R_3 tiene el significado arriba indicado, en presencia de un agente aceptor de ácidos, o en forma de las correspondientes sales alcalinas, alcalinotérreas o de



404213

23 JUN. 1972



- 48 -

amonio, en un disolvente orgánico inerte, a temperaturas comprendidas entre 0 y 100°C, preferiblemente entre 15 y 35°C.

5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como disolvente orgánico se emplea benceno, tolueno o xileno.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como aceptor de ácido se emplea hidróxido o carbonato de sodio o potasio.

10. 4ª.- Procedimiento para preparar ésteres y amidas de ésteres de ácidos O-pirazolopirimidin-fosfóricos, -fosfónicos, -fosfínicos, -tionofosfóricos, -tionofosfónicos y -tionofosfínicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de 48 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 23 JUN. 1972

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

I. GOMEZ ACEBO Y MOJER
Per el Firmado: L. Goeta Fernández