



418102

Int. Cl.²: C07F/A01N*Memoria Descriptiva**sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES DE ACIDOS O-PIRAZOL-
PIRIMIDINO-FOSFORICOS, -TIONOFOSFORICOS, -FOSFONICOS Y
-TIONOFOSFONICOS.

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

La presente invención se refiere a un procedimien-
to para preparar nuevos ésteres de ácidos O-pirazolpirimidi-
no-fosfóricos, -tionofosfóricos, -fosfónicos y -tionofosfó-
nicos que tienen propiedades insecticidas y acaricidas.

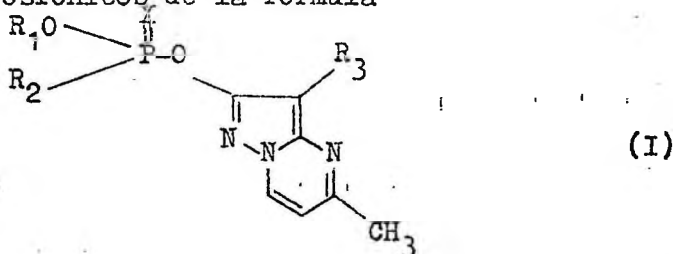
5.

Ya es conocido que derivados de ésteres de ácidos



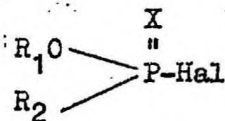
5. O-pirazolpirimidino-fosfóricos, -tionofosfóricos, -fosfónicos, -tionofosfónicos, fosfínicos y -tionofosfínicos, por ejemplo, el éster de ácido O,0-dietil-O- α -5,7-dimetilpirazol (1,5- α)-pirimidin-(2) α -tionofosfórico y el éster de ácido O-etiletano-O- α -5,7-dimetilpirazol (1,5- α)-pirimidin-(2) α -tionofosfónico, muestran actividad pesticida, particularmente insecticida y acaricida (compárese: Patente belga No. 676.802 y Solicitud de Patente holandesa publicada No. 6.516.907).

10. Ahora se ha encontrado que tienen fuertes propiedades insecticidas y acaricidas los nuevos ésteres de ácidos O-pirazolpirimidino-fosfóricos, -tionofosfóricos, -fosfónicos y -tionofosfónicos de la fórmula



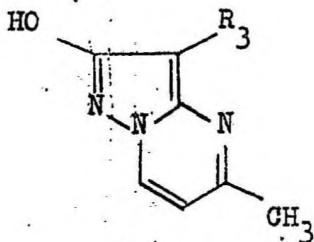
15. en la cual representa: R₁ alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, R₂ alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono o fenilo, R₃ un átomo de hidrógeno, de cloro o de bromo y X un átomo de oxígeno o de azufre.

20. Además, se ha encontrado que se obtienen los derivados de ésteres de ácidos O-pirazolpirimidino-fosfóricos, -tionofosfóricos, -fosfónicos y -tionofosfónicos de la constitución (I), de tal manera que halogenuros de ésteres de ácidos fosfóricos, tionofosfóricos, fosfónicos y tionofosfónicos, respectivamente, de la fórmula



(II)

se hacen reaccionar con derivados de 2-hidroxipirazolpirimidina de la fórmula



(III)

5. en cuyas fórmulas R_1 , R_2 , R_3 y X tienen los significados arriba definidos y Hal representa un átomo de halógeno, particularmente cloro, en presencia de un agente aceptor de ácidos o en forma de las correspondientes sales alcalinas, alcalinotérreas o de amonio.
10. Sorprendentemente, los ésteres de ácidos O-pirazolpirimidino-fosfóricos, -tionofosfóricos, -fosfónicos y -tionofosfónicos de la constitución (I) según el invento, ejercen una acción insecticida, especialmente contra insectos habitantes en el suelo, y acaricida considerablemente superior a aquella de los compuestos anteriormente conocidos de una constitución análoga y de igual orientación de efecto. Por consiguiente, las sustancias según el invento representan un verdadero enriquecimiento de la técnica.
15. Además, los compuestos según la invención contribuyen a la reducción de la gran necesidad de sustancias activas siempre nuevas en el campo de la lucha contra las plagas. Esta necesidad proviene del hecho de que a los productos que se encuentran en el comercio, justamente también
- 20.

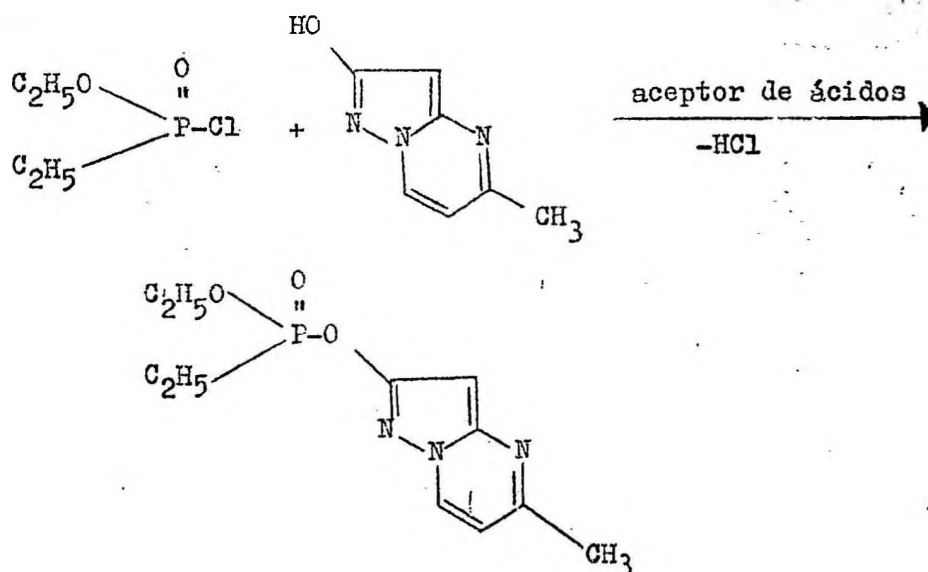


en atención a cuestiones de la protección del medio ambiente, se imponen exigencias cada vez más severas, tales como una baja fitotoxicidad y una baja toxicidad para animales de sangre caliente, una rápida descomposición en y sobre las plantas en breves tiempos de carencia, una eficacia contra parásitos resistentes.

5.

Si, como sustancias de partida, se emplean el cloruro del éster del ácido O-etiletano-fosfónico y 2-hidroxi-5-metil-pirazol (1,5- α)-pirimidina, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:

10.



15.

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

20.

En las mismas, sin embargo, R_1 representa preferiblemente radicales alquilo lineales o ramificados con 1 a 4 átomos de carbono, mientras que R_2 representa preferiblemente alquilo con 1 a 3 ó alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono o fenilo y R_3 significa hidrógeno, cloro o bromo.



Como ejemplos de halogenuros de ésteres de ácidos fosfóricos, tionofosfóricos, fosfónicos y tionofosfónicos (II) sean detallados:

5. El cloruro o bromuro de éster de ácido O,O-dimetil-, O,O-dietil-, O,O-dipropil-, O,O-di-iso-propil-, O,O-dibutil-, O,O-di-ter-butil-, O-metil-O-etil-, O-metil-O-iso-propil-, O-metil-O-butil-, O-etil-O-iso-propil u O-etil-, O-butil-fosfórico y sus tiono-análogos; además, el cloruro o bromuro de éster de ácido O-metil-metano-,
10. O-metil-etano-, O-etil-metano-, O-propil-metano-, O-propil-etano-, O-iso-propil-metano-, O-iso-propil-etano-, O-butil-metano-, O-butil-etano-, O-ter-butil-metano-, O-etil-iso-propano-, O-metil-fenil-, O-etil-fenil- u O-propil-fenil-fosfónico y los correspondientes tiono-análogos.

15. Los halogenuros de ésteres de ácidos fosfóricos, tionofosfóricos, fosfónicos y tionofosfónicos (II) a emplear como sustancias de partida, son conocidos y pueden ser producidos según procedimientos usuales. Las 2-hidroxipirazolo-pirimidinas (III) son obtenidas a partir de 3-hidroxí-5-amino-pirazol y de formilacetona sódica, así como
20. eventualmente por subsiguiente halogenación en la posición 3.

25. El procedimiento de producción de las nuevas sustancias (I) es realizado preferiblemente con el empleo concomitante de disolventes o diluyentes apropiados. Como tales entran en consideración practicamente todos los disolventes orgánicos inertes. A estos pertenecen, sobre todo, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, eventualmente clorados, tales como benceno, tolueno, xileno, bencina (nafta),
30. cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono,



clorobenceno; éteres, por ejemplo éter dietílico, éter dibutílico, dioxano; además, cetonas, por ejemplo acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona y metilisobutilcetona; particularmente nitrilos, tales como acetonitrilo y propionitrilo.

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 de sodio y de potasio, los 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 25° y 65°C.

15.

La reacción es llevada a cabo generalmente a la presión normal.

Para la realización del procedimiento, en la mayoría de los casos, se aplican las sustancias de partida 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, de preferencia, en presencia de uno de los disolventes arriba citados, así como en presencia de un aceptor de ácidos a las temperaturas indicadas y la mezcla de reacción es elaborada, después de una agitación de varias horas, en forma usual.

20.

25.

Las sustancias según el invento se presentan en estado cristalino. Para su caracterización sirve el punto de fusión.

30.



- Como ya se ha mencionado varias veces, los nuevos ésteres de ácidos O-pirazolpirimidino-fosfóricos, -tiono-fosfóricos, -fosfónicos y -tionofosfónicos se distinguen por una sobresaliente eficacia insecticida, especialmente contra
5. insectos habitantes en el suelo, y acaricida contra parásitos nocivos para plantas y provisiones y contra insectos anti-higiénicos, ejerciendo una buena acción contra insectos tanto chupadores, como también mordedores y contra ácaros (Acarina). Al mismo tiempo, muestran una baja fitotoxicidad.
10. Por estas razones, los productos de acuerdo con la invención son aplicados con buen resultado como pesticidas en la protección de plantas y provisiones, así como en el sector de la higiene.
15. Entre los insectos chupadores se encuentran esencialmente los pulgones y piojuelos (aphidae), tales como el pulgón verde del duraznero (*Myzus persicae*), el pulgón negro de las habas (*Doralis Faba*), el pulgón de la avena (*Rhopalosiphum padi*), el pulgón de guisantes (*Macrosiphum silanifolii*); 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, las cochinillas y los pulgones pegajosos (*Coccina*), por ejemplo, el pulgón de hiedra (*Aspidiotus hederæ*) y las especies *Lecanium hesperidum* y *Pseudococcus maritimus*, los tinasópteros, tales como *Hercinothrips femoralis* y las chinches, por ejemplo, la chinche de remolacha (*Piesma quadrata*), la chinche de algodón (*Dysdercus intermedius*), la chinche de cama (*Cimex lectularius*), la chinche fiera (*Rhod-*
- 20.
- 25.
- 30.



nus prolixus), la chinche de Chagas (*Triatoma infestans*); además las cigarras, tales como *Euscelis bilobatus* y *Nephotettix bipunctatus*.

- En cuanto a los insectos mordedores, se han de
5. mencionar principalmente, las orugas de mariposas (Lepidóptera), 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 (*Melacosoma neustria*); además la noctuela de las
10. coles (*Mamestra brassicae*) y la noctuela de la siembra (*Agrotis segetum*), la gran piéride de las coles (*Pieris brassicae*), la pequeña geometra (*Cheimatobia brumata*), el gusano de algodón egipcio (*Prodenia litura*), la tor-
15. cedora de hojas de encina (*Tortrix viridana*) y el gusano de antiope (*Lephygma frugiperda*); además, la polilla de hilados (*Hiponomeuta padella*), la polilla de harina (*Ephestia kühniella*) y la gran polilla de cera (*Galleria mellonella*).

- Además, pertenecen a los insectos mordedores
20. los coleópteros, por ejemplo, el gorgojo (*Sitophilus granarius* = *Calandra granaria*), la dorifora (*Leptinotarsa decalineata*) el coleóptero de romaza (*Gastrophysa viridula*), la crisomela de hojas de rábanos picantes (*Phaedon cochlearias*), el coleóptero brillante de colza (*Meligethes senaeus*), el coleóptero de frambuesos (*Byturus tomentosus*), el coleóptero de habichuelas (*Bruchitis* = *Acanthoscelides obtectus*), el desmesto (*Dermetes frischii*), el coleóptero de Krapra (*Trogoderma granarium*), el coleóptero pardo rojizo de la harina de arroz (*Tribolium castaneum*), el coleóptero de maiz (*Clandra* o *Sitophilus*
25. *zeamais*), el anobio de pan (*Stegobium paniceum*), el tene-
- 30.



- brión común (*Tenebrio molitor*) y el gorgojo chato (*Oxyzaepphilus surinamensis*), pero también las especies que habitan en la tierra, por ejemplo las larvas de los eláteros (*Agriotes spec.*) y las larvas de los abejorros (*Molophilus molophilus*), las cucarachas, tales como la cucaracha alemana (*Blattella germanica*), la cucaracha americana (*Periplaneta americana*), la cucaracha de Madeira (*Leucophaea* o *Rhyparobia madeirae*), la cucaracha oriental (*Blatta orientalis*), la cucaracha gigante (10. *Blaberus giganteus*) y la cucaracha negra (*Blaberus fuscus*), así como *Hanschoutedenia flexivitta*, además, los ortópteros, por ejemplo, el grillo (*Gryllus domesticus*), las termitas, tales como la termita blanca de la tierra (*Reticulitermes flavipes*) y los himenópteros, tales como las hormigas, por ejemplo, la hormiga de las praderas (15. *Lasius niger*).

- Los dípteros comprenden esencialmente las moscas, tales como la mosca de bagazo de manzanos (*Drosophila melanogaster*), la mosca de las frutas del Mediterráneo (20. *Ceratitis capitata*), la mosca doméstica (*Musca domestica*), la pequeña mosca doméstica (*Fannia canicularis*), la mosca brillante (*Phormia aegina*) y la moscarda (*Calliphora erithrocephala*), así como el tábano (*Stomoxys calcitrans*) además los mosquitos, por ejemplo, los cénzalos, tales como el mosquito de la fiebre amarilla (25. *Aedes aegypti*), el mosquito doméstico (*Culex pipiens*) y el mosquito de la malaria (*Anopheles Stephensi*).

- A los ácaros (*Acarí*) pertenecen particularmente los ácaros hiladores (*Tetranychidae*), tales como el 30. ácaro hilador de habichuelas (*Tetranychus telarius* =



Tetranychus urticae), el ácaro hilador de frutales (ras-
ratetranychus pilosus = Panonychus ulmi), los ácaros de
agallas, por ejemplo, el ácaro de agalla de groselleros
(Eriophyes ribis) y los tarsonemidos, por ejemplo, el
5. ácaro de las puntas de brotes (Hemitarsonemus latua) y
el ácaro de ciclámenes (Tarsonemus pallidus), finalmente
los aradores, tales como el arador de cuero (Ornithodoros
moubata).

10. En la aplicación contra insectos nocivos para la
higiene y provisiones, particularmente moscas y mosquitos,
los productos del procedimiento se distinguen, además, por
un excelente efecto residual sobre madera y arcilla, así
como por una buena resistencia a álcalis sobre bases encala-
das.

15. Las sustancias activas según la invención pueden
ser llevadas a las siguientes formulaciones usuales, tales
como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas
y granulados. Estas se preparan en forma en sí conocida
por ejemplo por mezclado de las sustancias activas con di-
20. luyentes, así como también solventes líquidos, gases licua-
dos que se encuentran bajo presión y/o sustancias portado-
ras sólidas, eventualmente bajo utilización de agentes ten-
sioactivos, o sea emulsionantes y/o dispersantes y/o agen-
tes espumantes. En caso de utilización de agua como diluyen-
25. te, pueden utilizarse como disolventes auxiliares por ejem-
plo también solventes orgánicos. Como solventes líquidos
entran básicamente en consideración hidrocarburos aromáti-
cos tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos,
hidrocarburos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáti-
30. cos clorados, tales como clorobencenos, cloroétilenos o



- cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano o parafinas, por ejemplo fracciones de petróleo, alcoholes tales como butanol o glicol, así como los éteres y ésteres, cetonas, tal como acetona, metiletilcetona,
5. metiliscobutiloetona o ciclohexanona, solventes polares fuertes tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua; bajo agentes diluyentes o portadores gaseosos licuados se entienden aquellos líquidos que son gaseosos a temperatura normal y bajo presión normal, por ejemplo gases propulsores de aerosol, tales como hidrocarburos halogenados, por ejemplo freón: como portadores sólidos entran en consideración minerales naturales molidos tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulguita, montmorillonita o tierra de diatomeas y minerales sintéticos molidos
10. tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos: como agentes emulsionantes y espumantes entran en consideración emulsionantes no-ionógenos y aniónicos, tales como ésteres polioxietilénicos de ácidos grasos, éteres polioxietilénicos de alcoholes grasos, por
15. ejemplo éter alquilarilpoliglicólico, alquilsulfonatos, alquilsulfatos y arilsulfonatos: como agentes dispersantes: por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.
- 20.

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

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 listas para el uso, concentrados emulsionables, emulsiones, espumas,

30.



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.

5.

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 %.

10.

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

EJEMPLO A

15.

Ensayo con *Drosophila*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

20.

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.

25.

Con una pipeta se aplica 1 cm³ de la preparación de sustancia activa sobre un disco de papel para filtrar de 7 cm de diámetro. Se coloca el disco en condición mojada sobre un vaso en el cual se encuentran 50 moscas drosófilas (*Drosophila melanogaster*), y se lo tapa con una placa de vidrio.

30.

Al cabo del tiempo indicado, se determina la destrucción en %, significando 100 % que fueron matadas todas



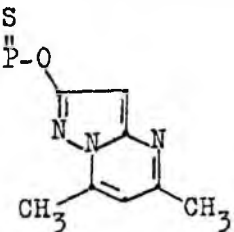
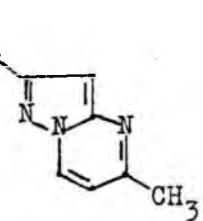
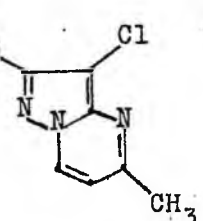
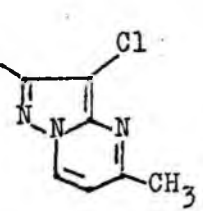
las moscas, mientras que 0 % significa que no fué machada ninguna mosca.

Las sustancias activas, sus concentraciones, el tiempo de evaluación y el grado de destrucción se encuentran indicados en la siguiente tabla:

5.

T a b l a 1

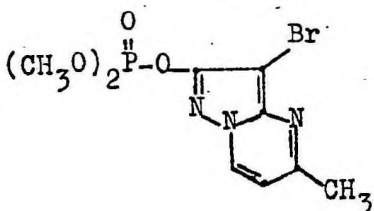
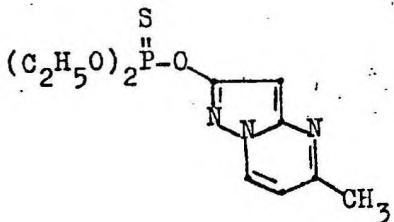
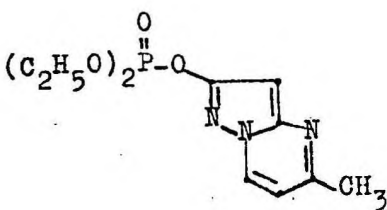
(Ensayo con *Drosophila*)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 1 día
$(C_2H_5O)_2P(=S)-O-$  (conocida)	0,1	0
$(CH_3O)_2P(=O)-O-$ 	0,1 0,01 0,001	100 95 40
$(CH_3O)_2P(=S)-O-$ 	0,1 0,01	100 100
$(CH_3O)_2P(=O)-O-$ 	0,1 0,01	100 100



T a b l a 1 (Continuación)

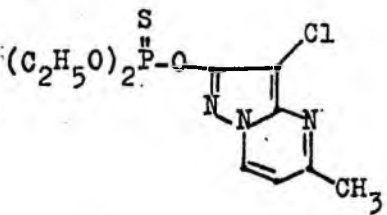
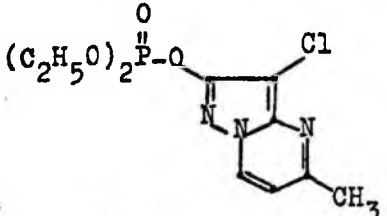
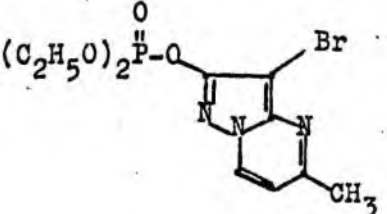
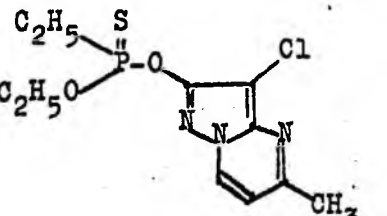
(Ensayo con Drosophila)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 1 día
 <chem>CN1C=NC2=C1N=CN2C(=O)OP(=O)(C)C</chem>	0,1 0,01	100 100
 <chem>CN1C=NC2=C1N=CN2C(=O)OP(=O)(OCC)OCC</chem>	0,1 0,01	100 100
 <chem>CN1C=NC2=C1N=CN2C(=O)OP(=O)(OCC)OCC</chem>	0,1 0,01	100 90



T a b l a 1 (Continuación)

(Ensayo con *Drosophila*)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 1 día
	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 100</p>
	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 100</p>
	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 98</p>
	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 100</p>



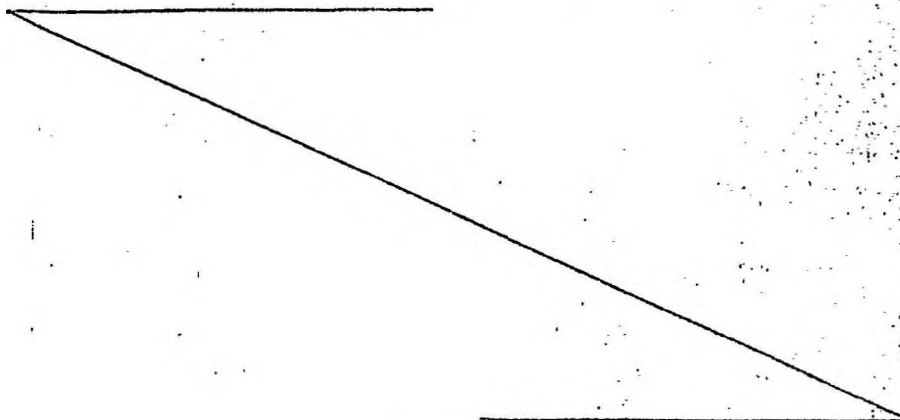
EJEMPLO B

Ensayo con *Plutella*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

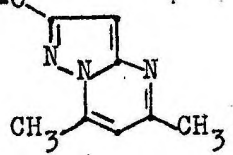
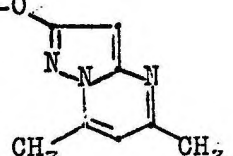
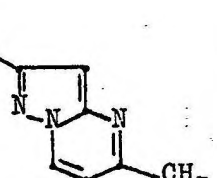
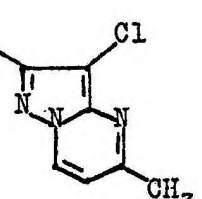
5. Para la producción de una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente que contiene la cantidad indicada del emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.
10. Se pulveriza la preparación 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*).
15. 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.
20. Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de la evaluación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla 2.





T a b l a 2

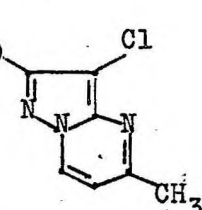
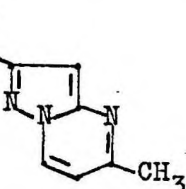
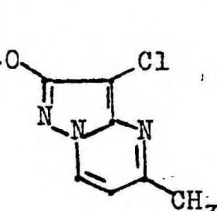
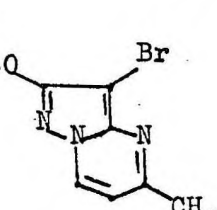
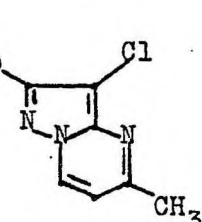
(Ensayo con *Plutella*)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 3 días
$(C_2H_5)_2\overset{S}{\overset{ }{P}}-O-$  (conocida)	0,1	100
	0,01	100
$C_2H_5\overset{S}{\overset{ }{P}}(C_2H_5O)-O-$  (conocida)	0,1	100
	0,01	100
	0,001	0
$(CH_3O)_2\overset{O}{\overset{ }{P}}-O-$ 	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
$(CH_3O)_2\overset{S}{\overset{ }{P}}-O-$ 	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100



T a b l a 2 (Continuación)

(Ensayo con Plutella)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 3 días
$(\text{CH}_3\text{O})_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{P}}}-\text{O}$ 	0,1 0,01 0,001	100 100 85
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{P}}}-\text{O}$ 	0,1 0,01 0,001	100 100 100
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\overset{\text{S}}{\underset{\text{ }}{\text{P}}}-\text{O}$ 	0,1 0,01 0,001	100 100 95
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\overset{\text{S}}{\underset{\text{ }}{\text{P}}}-\text{O}$ 	0,1 0,01 0,001	100 100 100
$\text{C}_2\text{H}_5\overset{\text{S}}{\underset{\text{ }}{\text{P}}}-\text{O}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$ 	0,1 0,01 0,001	100 100 100



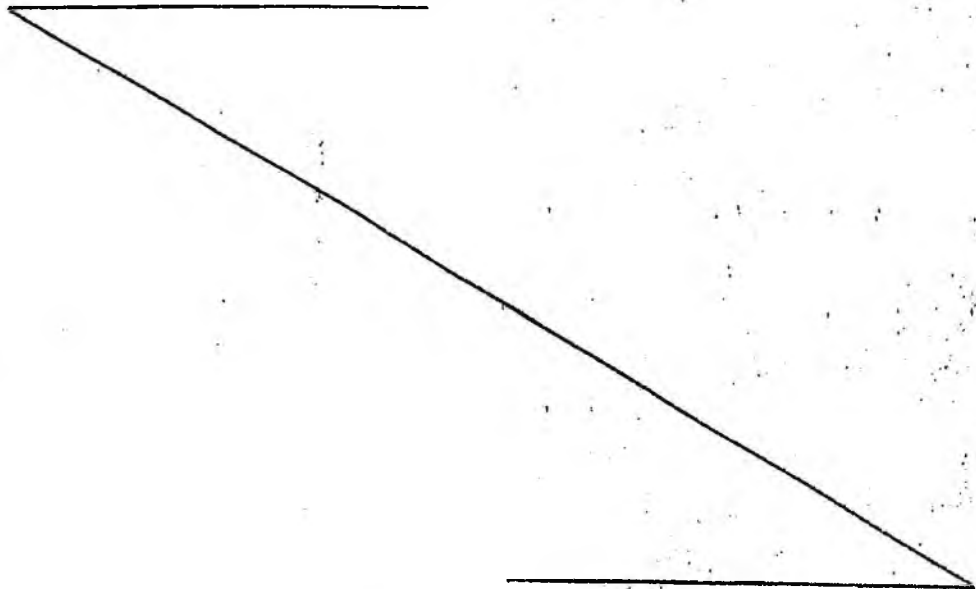
EJEMPLO C

Ensayo con Myzus (efecto por contacto)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

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.
- 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.
15. Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla 3:
- 20.





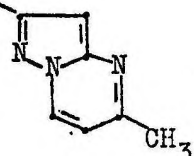
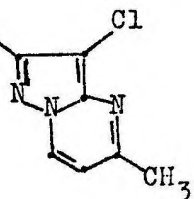
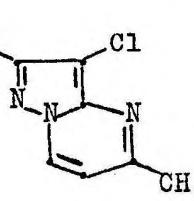
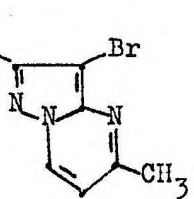
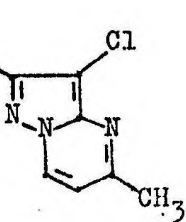
T a b l a 3 (Continuación)
(Ensayo con Myzus)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 1 día
 <chem>CN1C=CN2C(Cl)=C(C1=O)N2COP(=O)(C)C</chem>	0,1	100
	0,01	100
	0,001	75
 <chem>CN1C=CN2C(Br)=C(C1=O)N2COP(=O)(C)C</chem>	0,1	100
	0,01	100
	0,001	70
 <chem>CN1C=CN2C=C(C1=O)N2COP(=O)(CC)CC</chem>	0,1	100
	0,01	100
	0,001	98



T a b l a 3 (Continuación)

(Ensayo con Myzus)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 1 día
$(C_2H_5O)_2\overset{O}{\parallel}P-O$ 	0,1	100
	0,01	100
	0,001	95
$(C_2H_5O)_2\overset{S}{\parallel}P-O$ 	0,1	100
	0,01	100
	0,001	70
$(C_2H_5O)_2\overset{O}{\parallel}P-O$ 	0,1	100
	0,01	99
	0,001	80
$(C_2H_5O)_2\overset{O}{\parallel}P-O$ 	0,1	100
	0,01	100
	0,001	75
C_2H_5 C_2H_5O 	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100



EJEMPLO D

Ensayo con *Tetranychus* (resistente)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

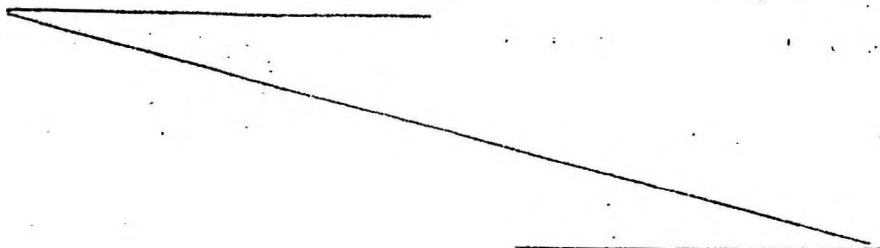
Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

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 habichuela (*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, contándose 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 acaro hilador.

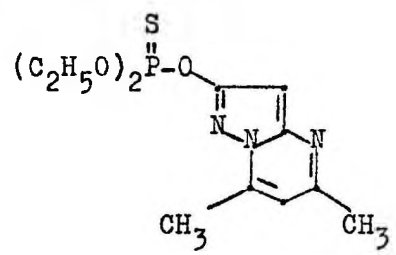
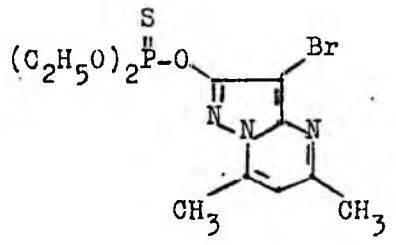
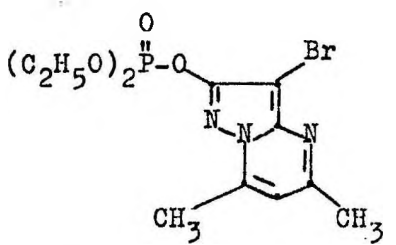
20. Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla:





T a b l a 4

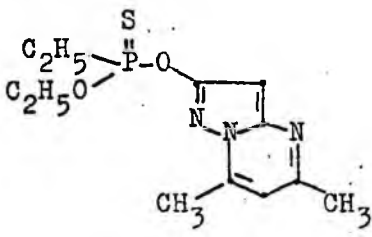
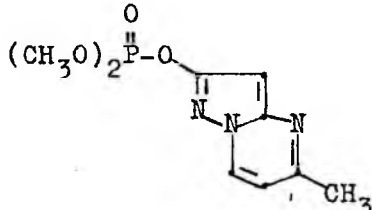
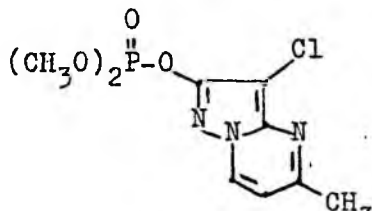
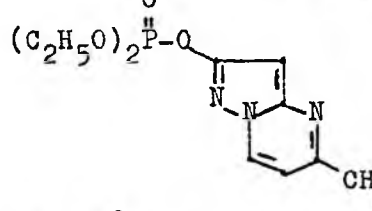
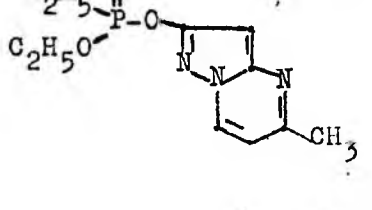
(Ensayo con *Tetranychus* / resistente)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 2 días
 <p>(conocida)</p>	0,1	0
 <p>(conocida)</p>	0,1	0
 <p>(conocida)</p>	0,1	0



T a b l a 4 (Continuación)

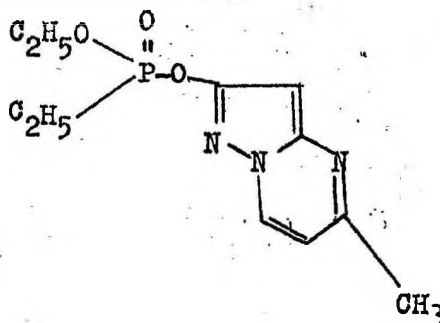
(Ensayo con Tetranychus / resistente)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 2 días
 <p>(conocida)</p>	0,1	0
	0,1 0,01	100 40
	0,1	100
	0,1 0,01	100 40
	0,1	99



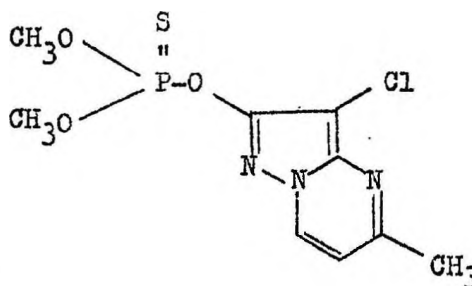
Ejemplos de preparación

Ejemplo 1



5. A una mezcla preparada de 15 g (0,1 mol) de 2-hidroxi-5-metilpirazol (1,5- α)-pirimidina y de 15 g de carbonato de potasio en 100 ml de acetonitrilo, se agregan 16 g (0,1 mol) de cloruro de éster de ácido O-etiletano-fosfónico, con cuya adición la temperatura de la mezcla de reacción sube hasta 25 a 40°C. Esta mezcla es agitada durante la noche, subsiguientemente es filtrada, el disolvente es eliminado por destilación y el residuo cristalino es recristalizado en una mezcla de ligroina/éster acético. Se obtienen 19 g (71 % de la teoría) del éster del ácido O-etiletano-O-5-metilpirazol-(1,5- α)-pirimidin-(2)-il-fosfónico del P.f. = 76°C.

15. Ejemplo 2

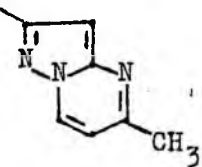
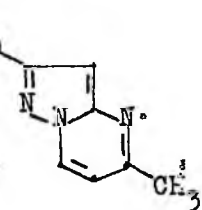
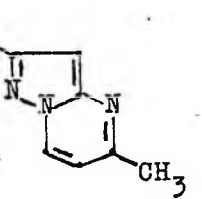


20. A 18,5 g (0,1 mol) de 2-hidroxi-3-cloro-5-metilpirazol (1,5- α)-pirimidina y 15 g de carbonato de potasio en 100 ml de acetonitrilo, se agregan 16 g (0,1 mol) de cloruro de éster de ácido O,O-dimetil-tionofosfónico y se agita la mezcla durante 2 horas a 40°C y subsiguientemente du-

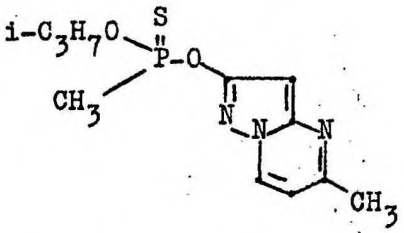
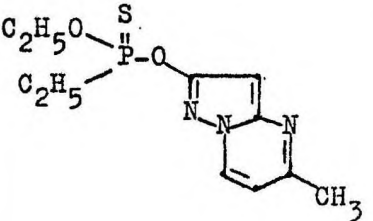
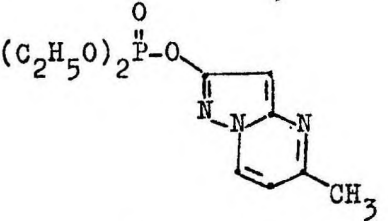
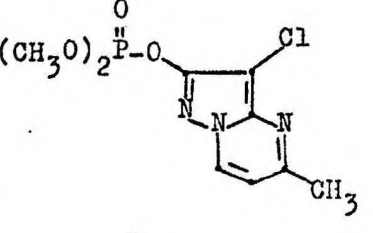
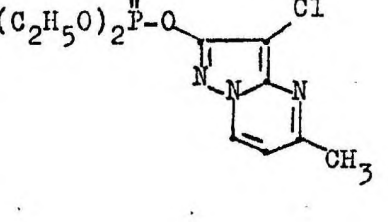


rante la noche a la temperatura ambiente. Entonces se vierte la mezcla de reacción en agua, se la agita con cloruro de metileno, se seca la fase orgánica con sulfato de sodio, se elimina el disolvente por destilación y se recristaliza el residuo en ligroina/éster acético. Se obtienen 10,5 g (33 % de la teoría) del éster del ácido 0,0-dimetil-0-[3-cloro-5-metilpirazol-(1,5- α)-pirimidin-(2)-il]-tionofosfórico del P.f. = 114°C.

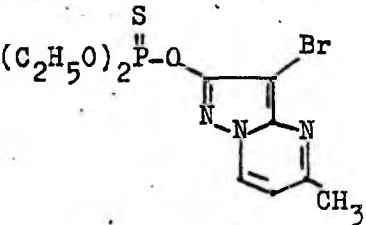
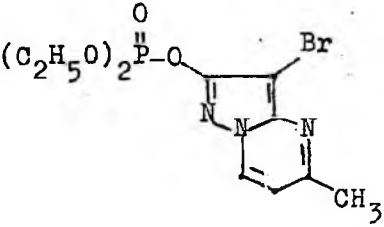
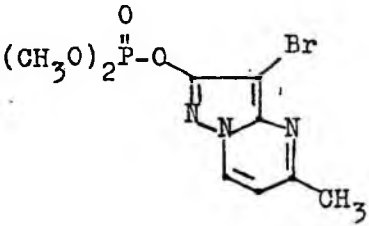
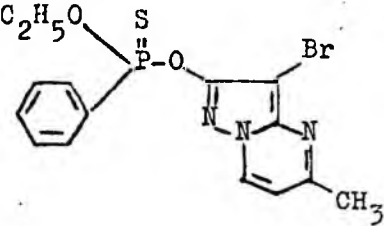
En su forma análoga pueden prepararse los siguientes compuestos:

Constitución	Propiedades físicas... (punto de fusión)...
$(C_2H_5O)_2\overset{O}{\underset{ }{P}}-O-$ 	64°C
$(C_2H_5O)_2\overset{S}{\underset{ }{P}}-O-$ 	90°C
$(CH_3O)_2\overset{O}{\underset{ }{P}}-O-$ 	110°C



Constitución	Propiedades físicas (punto de fusión)
	92°C
	94°C
	96-98°C
	80-81°C
	88°C

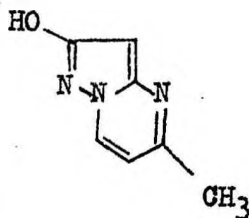


Constitución	Propiedades físicas (punto de fusión)
	106°C
	48°C
	86-87°C
	81-83°C



Los derivados de 2-hidroxi-pirazolpirimidina (III) necesarios como productos de partida, pueden ser preparados, por ejemplo, de la siguiente manera:

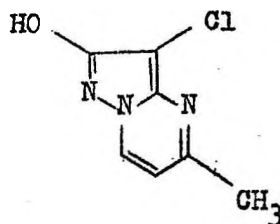
a)



5.

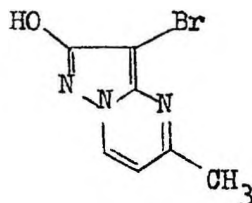
10. 1 mol de metilato de sodio exento de metanol es suspendido en 400 ml de éter seco y en la suspensión se distribuyen 74 g de formiato de etilo y 58 g de acetona, su-
biendo la temperatura de la mezcla hasta 25° a 27°C. Se agita la preparación durante la noche y entonces se la concentra por evaporación en el baño de agua, no debiendo la temperatura del baño exceder de 70°C; se enfría la mezcla de reacción y se disuelve el residuo en 400 ml de agua. Se agrega esta solución a una mezcla preparada de 99 g de aminopirazolona,
15. de 300 ml de agua y de 65 g de ácido acético glacial. Se agita la preparación todavía durante 3 horas, se recoge por succión el precipitado, se lo lava con acetonitrilo y se seca el producto sobre arcilla. Se obtienen 45 g (30 % de la teoría) de la 2-hidroxi-5-metilpirazol-(1,5- α)-pirimidina del p.f. = 204°C.
20.

b)





- Se disuelven 45 g (0,3 moles) de la 2-hidroxi-5-metil-pirazolpirimidina obtenida como se ha descrito bajo a), en 400 ml de ácido acético glacial y en esta solución a 70°C se introducen 21,3 g de cloro. Después de una agitación durante una hora, se enfría la solución de reacción, se la mezcla con 24 g de hidróxido de sodio en 50 ml de agua, subsiguientemente se calienta la mezcla durante 2 horas a 40°C, se la enfría nuevamente, se recoge por succión el precipitado, se lo lava con agua y éter y se lo seca sobre arcilla.
- 5.
10. Se obtienen 18 g (33 % de la teoría) de 2-hidroxi-3-cloro-5-metilpirazol-(1,5- α)-pirimidina del p.f. = 271°C.
- c)



- A 45 g (0,3 moles) de la 2-hidroxi-5-metilpirazolpirimidina obtenido como se ha descrito bajo a), en 400 ml de ácido acético glacial, se agregan gota a gota a 70°C 48 g de bromo disueltos en 400 ml de ácido acético glacial. Después de una agitación durante una hora, se enfría la solución de reacción y se la mezcla con 24 g de hidróxido de sodio en 50 ml de agua. Subsiguientemente se calienta la mezcla brevemente a 90°C, se la agita durante una hora ulterior, entonces se la enfría hasta aproximadamente 20°C, se recoge por succión el precipitado, se lo lava con etanol y éter y se lo seca. Se obtienen 50 g (73 % de la teoría) de 2-hidroxi-3-bromo-5-metil-pirazol-(1,5- α)-pirimidina del punto de descomposición de 185°C.
- 15.
- 20.
- 25.



NOTA

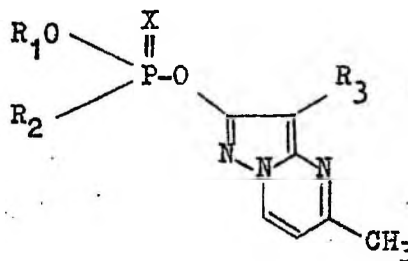
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el

5. invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº P 22 41 395.2 de 23 de agosto de 1.972, acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los

10. Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES DE ACIDOS O-PIRAZOLPIRIMIDINO-FOSFORICOS, -TIONOFOSFORICOS, -FOSFONICOS Y -TIONOFOSFONICOS; caracterizándose por lo siguiente:

15.

1.- Procedimiento para preparar ésteres de ácidos O-pirazolpirimidino-fosfóricos, -tionofosfóricos, -fosfónicos y -tionofosfónicos, de fórmula



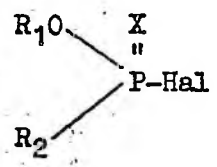
20. en la que R₁ es alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, R₂ es alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono o fenilo, R₃ es un átomo de hidrógeno, de cloro o de bromo y X es un átomo de oxígeno o de azufre; caracterizado porque halogenuros de ésteres de ácidos fosfóricos,

25. tionofosfóricos, fosfónicos y tionofosfónicos, respectivamen-



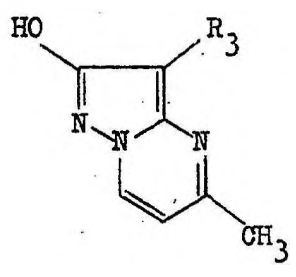


te, de fórmula:



se hacen reaccionar con derivados de 2-hidroxipirazolpirimidina de fórmula:

5.



en cuyas fórmulas R_1 , R_2 , R_3 y X tienen los significados arriba indicados y Hal representa un átomo de halógeno, particularmente cloro, en presencia de un agente aceptor de ácidos o en forma de las correspondientes sales alcalinas, alcalinotérreas o de amonio, así como de un disolvente o diluyente orgánico inerte, a temperaturas de 0 a 100°C, preferentemente de 25 a 65°C.

10.

15.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como agente aceptor de ácidos, se emplea preferentemente carbonato o hidróxido de sodio o potasio.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como disolvente o diluyente, se emplea preferentemente benceno, tolueno o xileno.

20.

4.- Procedimiento para preparar ésteres de ácidos O-pirazolpirimidino-fosfóricos, -tionofosfóricos, -fosfónicos y -tionofosfónicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.





Esta Memoria consta de 34 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24 ENE. 1974

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmador L. Gaeta Fernández