



COFF; A O I N

PATENTE DE INVENCION

Ref. Le A 15 317-Sp.

Memoria Descriptiva 431230

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR AMIDAS DE ESTERES DE
ACIDOS O-PIRAZOLOPIRIMIDIN-TIONO-FOSFORICOS.

=====

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

=====

El presente invento se refiere a un procedimiento para preparar nuevas amidas de ésteres de ácidos O-pirazolopirimidin-tiono-fosfóricos que tienen propiedades insecticidas y acaricidas.

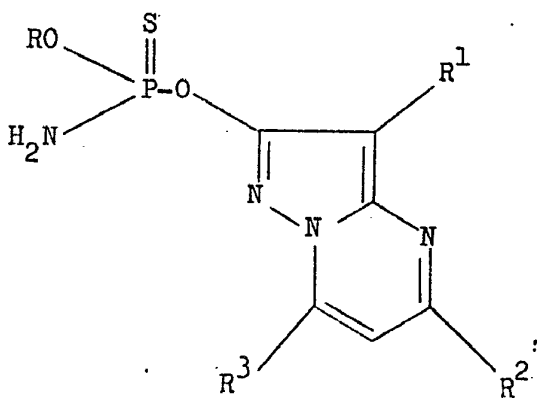
5

Ya es conocido que las amidas de ésteres



de ácidos O-pirazolopirimidin-tiono-fosfóricos, por ejemplo los ésteres de los ácidos O-etil-N,N-dimetil-O- γ -pirazolo-(1,5- α)-pirimidin-(2) il γ -tiono-fosfórico y O-etil-N,N-dimetil-O- γ -3-cloropirazolo-(1,5- α) il γ -tiono-fosfórico, muestran un efecto pesticida, particularmente insecticida y acaricida (compárese: Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. Alemana No. 2.131.298).

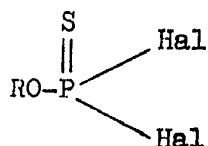
Ahora se ha encontrado que las nuevas amidas de ésteres de ácidos O-pirazolopirimidin-tiono-fosfóricos de fórmula:



(I)

en la que R es un radical alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, R¹ es un átomo de hidrógeno ó de halógeno y R² y R³ pueden ser iguales ó diferentes y representan hidrógeno ó un grupo metilo, tienen fuertes propiedades insecticidas y acaricidas.

Además, se ha encontrado que los derivados de amidas de ésteres de ácidos O-pirazolopirimidin-tiono-fosfóricos de la constitución (I) son obtenidos, si dihalogenuros de ésteres de ácidos O-alquiltionofosfóricos de fórmula:

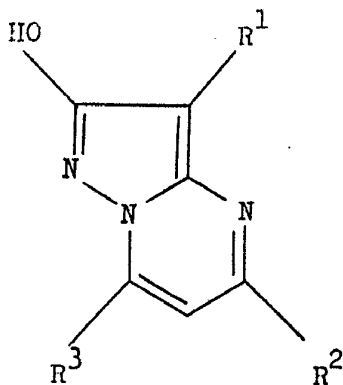


(II)

5

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

10



(III)

15

en presencia de un aceptor de ácidos ó en forma de sus sales de álcalis, de metales alcalinotérreos ó de amonio, y los derivados de halogenuros de diésteres de ácidos O-alkil-O-pirazolopirimidin-tiono-fosfóricos, así obtenidos, sin aislar los mismos, se hacen reaccionar con amoníaco en presencia de aceptores de ácidos, teniendo R, R¹, R³ y R² en las fórmulas precedentes (II) y (III) los significados arriba definidos y representando Hal un átomo de halógeno, preferiblemente un átomo de cloro.

25

Sorprendentemente, las amidas de ésteres de ácidos O-pirazolopirimidin-tiono-fosfóricos según el invento tienen, a una muy baja toxicidad para animales de sangre caliente, un efecto insecticida y acaricida mejor que los co-

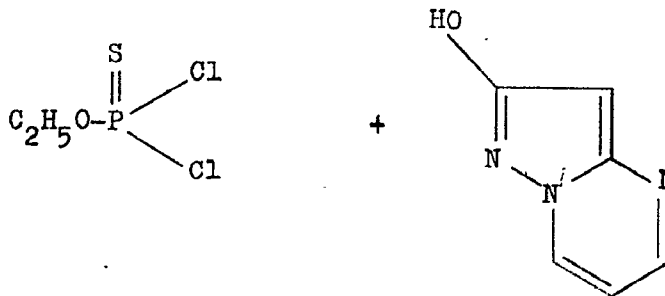
30



respondientes compuestos anteriormente conocidos de una -
constitución análoga y de igual orientación de actividad. -
Por consiguiente, los productos de acuerdo con la presente
invención representan un enriquecimiento de la técnica.

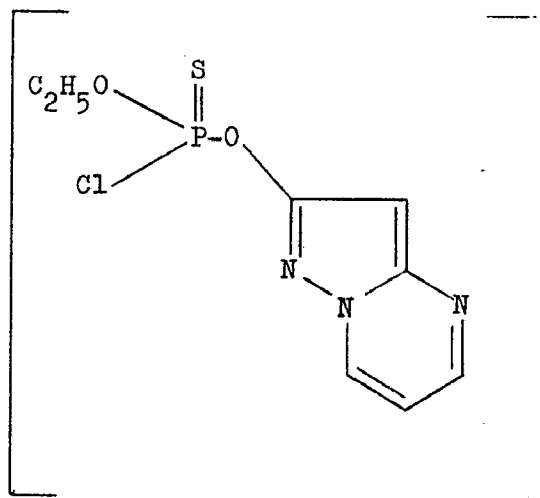
5 Si, como sustancias de partida, se emplean, por -
ejemplo, dicloruro de éster de O-etil-tiono-fosfórico, 2-hi
droxi-pirazolo-(1,5- α)-pirimidina y amoníaco, el desarro-
llo de la reacción puede ser representado por el siguiente
esquema de fórmulas:

10



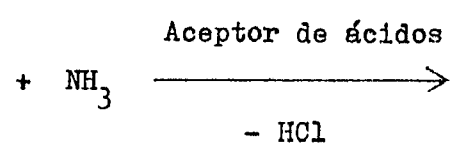
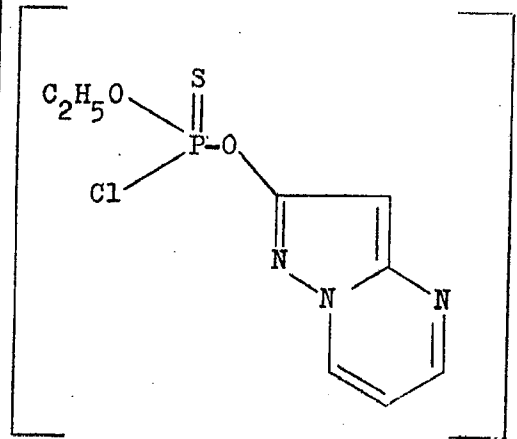
20

25 Aceptor de ácidos
- HCl



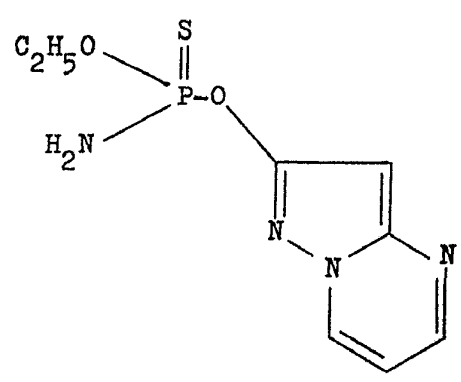


5



10

15



20

Las sustancias de partida a aplicar están definidas terminantemente en forma general por las fórmulas (II) y (III). En las mismas, sin embargo, preferiblemente R es un radical alquilo lineal ó ramificado con 1 a 4 átomos de carbono y R¹ es un átomo de hidrógeno, de cloro ó de bromo.

Los dihalogenuros de ésteres de ácidos O-alquiltionofosfóricos (II) son conocidos y pueden ser preparados según procedimientos conocidos (por ejemplo según la Pa

30



5 tente norteamericana No. 3.005.005), y del mismo modo los -
 derivados de 2-hidroxipirazolo-(1,5- α)-pirimidina (III) -
 [compárese: Patente publicada no examinada de la Rep. Fed.
 Alemana No. 2.131.298; Patente belga No. 769.702; Annalen -
 647 (1.961), páginas 117 - 144].

10 Como ejemplos de dihalogenuros de ésteres de áci-
 dos O-alquil-tionofosfóricos detalladamente sean nombrados:
 Dicloruro ó dibromuro de éster de ácido O-metil-, O-etil-,
 O-n-propil-, O-isopropil-, O-n-butyl-, O-sec-butyl-, O-iso
 butil- ú O-ter-butyl-tionofosfórico.

 Como ejemplos de los derivados de pirazolopirimidi
 na detalladamente pueden mencionarse:

- 15 2-hidroxipirazolo-(1,5- α)-pirimidina,
 2-hidroxi-3-cloro-pirazolo-(1,5- α)-pirimidina,
 2-hidroxi-3-bromo-pirazolo-(1,5- α)-pirimidina,
 2-hidroxi-3-cloro-7-metil-pirazolo(1,5- α)-pirimidina,
 2-hidroxi-3-bromo-7-metil-pirazolo-(1,5- α)-pirimidina,
 2-hidroxi-3-bromo-5,7-dimetil-pirazolo-(1,5- α)-pirimi
 dina,
 20 2-hidroxi-5,7-dimetil-pirazolo-(1,5- α)-pirimidina,
 2-hidroxi-7-metil-pirazolo-(1,5- α)-pirimidina.

25 El procedimiento de producción paralas nuevas sug
 tancias (I) es realizado preferiblemente con el empleo con-
 comitante de disolventes ó diluyentes apropiados. Como ta-
 les entran en consideración prácticamente todos los disol-
 ventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen sobre todo hi-
 drocarburos alifáticos y aromáticos eventualmente clorados,
 tales como benceno, tolueno, xileno, nafta, cloruro de meti
 leno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno; -
 30 éteres, por ejemplo éter dietílico y éter dibutílico, dioxa



no; además, cetonas, por ejemplo acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona y metilisobutilcetona, así como 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 de álcalis, tales como los carbonatos, metilatos y etilatos de sodio y de potasio; además, aminas alifáticas, aromáticas y 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 0 y 25° C.

15

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

20

Para la realización del procedimiento, se aplican el dihalogenuro de éster de ácido O-alkiltionofosfórico y el componente de 2-hidroxipirazolopirimidina en relaciones equimolares, mientras que se agrega el amoníaco preferiblemente con un exceso de 10 % en forma de una solución acuosa concentrada. La reacción es llevada a cabo, de preferencia, en presencia de uno de los precutados disolventes, así como en presencia de un aceptor de ácidos a las temperaturas indicadas. La mezcla de reacción, después de una agitación ulterior durante una a varias horas, es mezclada con agua, el cristalizado es recogido por succión y, como usualmente, es purificado, por ejemplo por lavado, secamiento y/o recrystalización.

25

30

Las sustancias según el invento se presentan en -



forma cristalina. Para su caracterización sirve el punto de fusión.

5 Como ya se ha mencionado varias veces, las nuevas amidas de ésteres de ácidos O-pirazolopirimidin-tiono-fosfóricos se distinguen por una eficacia insecticida y acaricida sobresaliente combinada con una toxicidad ventajosa para animales de sangre caliente. Tienen un buen efecto tanto - contra insectos chupadores, como también contra insectos - mordedores y contra ácaros (Acarina).

10 Por estas razones, los productos de acuerdo con la invención son aplicados con éxito como agentes antiparasitarios en la protección de plantas y de provisiones, así como en el sector de la higiene.

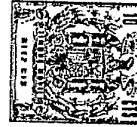
15 A los insectos chupadores pertenecen esencialmente pulgones (Aphidae), tales como el pulgón verde del duraznero (*Myzus persicae*), el pulgón negro de las habichuelas - (*Doralis fabae*), el pulgón de la avena (*Rhopalosiphum padi*), el pulgón de las arvejas (*Macrosiphum pisi*), el pulgón de - las papas (*Macrosiphum solanifolii*); además, el pulgón de -
20 agalla del grosellero (*Cryptomyzus korschelti*), el pulgón harinoso de manzanos (*Sappaphis mali*), el pulgón harinoso de ciruelos (*Hyalopterus arundinis*) y el pulgón negro de ce - rezos (*Myzus cerasi*); además, cochinillas (*Coccina*), por - ejemplo, la cochinilla de la hiedra (*Aspidiotus hederæ*), -
25 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 cinche de las remolachas (*Piema qua-*
30 *drata*), la cinche del algodón (*Dysdercus intermedium*), la - cinche de cama (*Cimex lectularius*), la cinche feroz (*Rhod*



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

5 En cuanto a los insectos mordedores, principalmen-
te han de mencionarse las orugas de mariposas (*Lepidoptera*),
tales como la palomilla de las coles (*Plutella maculipen-*
nis), la lagarta peluda (*Lymantria dispar*), la esfinge ano
de oro (*Euproctis chrysorrhoea*), la oruga de librea (*Malaco-*
soma neustria); además, la noctuela de las coles (*Mamestra*
10 *brassicae*) y la noctuela de los sembrados (*Agrotis segetum*),
la gran piéride de las coles (*Pieris brassicae*), la pequeña
falena invernal (*Cheimatobia brumata*), la lagarta pequeña -
de la encina (*Tortrix viridana*), la oruga negra de antiope
(*Laphygma frugiperda*) y la rosquilla negra del algodón egip-
15 cio (*Prudenia litura*); además, la polilla de textiles (*Hypo-*
nomeuta padella), la polilla de la harina (*Ephestia kühnie-*
lla) y la gran polilla de la cera (*Galleria mellonella*).

Además, a los insectos mordedores pertenecen los
coleópteros (*Coleoptera*), por ejemplo el gorgojo (*Sitophi-*
20 *lus*) = (*Calandra granaria*), la dorifora (*Leptinotarsa decem-*
lineata), la crisomela de la romaza (*Gastrophysa viridula*),
la erisomela del rábano picante (*Phaedon cochleariae*), el -
escarabajo brillante de la colza (*Meligethes aeneus*), el co-
leóptero del frambueso (*Byturus tomentosus*), el gorgojo de
25 las habichuelas (*Bruchidius* = *Acanthoscelides obtectus*), el
dermesto (*Dermestes frischi*), el escarabajo de Khapra (*Tro-*
goderma granarium), el gorgojo pardo rojizo de la harina de
arroz ó tribolio castaño (*Tribolium castaneum*), el gorgojo
del maíz (*Calandra* ó *Sitophilus zeamais*), el anobio de pan
30 (*Stegobium paniceum*), el tenebrio común (*Tenebrio molitor*)



5 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*); cucarachas, tales como -
la cucaracha alemana (*Blattella germanica*), la cucaracha -
americana (*Periplaneta americana*), la cucaracha de Madeira
(*Leucophaea* ó *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 comejenes de tierra (*Reticulitermes flavipes*) e himenópteros, tales como las hormigas, la hormiga de la pradera (*Lasius niger*).

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

25 A los ácaros (*Acari*) pertenecen particularmente - los ácaros hiladores (*Tetranychidae*), tales como el ácaro hilador de habichuelas (*Tetranychus telarius* = *Tetranychus althaeae* ó *Tetranychus urticae*) y el ácaro hilador de los frutales (*Paratetranychus pilosus* = *Panonychus ulmi*), ácaros de agallas, por ejemplo el ácaro de agalla del groselle

30



ro (*Eriophyes ribis*) y tarsinemidos, por ejemplo el ácaro -
amarillo ó de la punta de brotes (*Hemitarsonemus latus*) y -
el ácaro del fresal ó de ciclámenes (*Tarsonemus pallidus*);
finalmente el arador del cuero (*Ornithodoros moubata*).

5 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 co
mo por una buena resistencia a álcalis sobre bases encala-
10 das.

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 -
15 ejemplo por mezclado de las sustancias activas con diluyen-
tes, vale decir, disolventes líquidos, gases licuados que -
se encuentran bajo presión y/ó sustancias portadoras sólidas,
eventualmente bajo utilización de agentes tensioacti-
vos, vale decir emulsionantes y/ó dispersantes y/ó agentes
20 espumantes. En caso de utilización de agua como diluyente,
pueden utilizarse, como disolventes auxiliares por ejemplo
también solventes orgánicos. Como disolventes líquidos en-
tran básicamente en consideración : hidrocarburos aromáti-
cos tales como xileno, tolueno, benceno ó alquilnaftalenos,
25 hidrocarburos aromáticos clorados ó hidrocarburos alifáti-
cos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos ó clo-
ruro de metileno, hidrocarburos alifáticos tales como ciclo-
hexano, parafinas por ejemplo fracciones de petróleo, al-
coholes tales como butanol ó glicol, así como sus éteres y
30 ésteres, cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metil



isobutilcetona ó ciclohexanona, solventes polares fuertes -
tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como -
agua, bajo agentes diluyentes ó portadores gaseosos licua-
dos, se entienden aquellos líquidos que son gaseosos a tem-
5 peratura normal y bajo presión normal, por ejemplo gases -
propulsores de aerosol, tales como hidrocarburos halogena-
dos por ejemplo, freón; como portadores sólidos entran en -
consideración minerales naturales molidos tales como caoli-
nes, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulguita, montmori-
10 llonita ó tierra de diatomeas, y minerales sintéticos moli-
dos, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de
aluminio y silicatos, como agentes emulsionantes y/ó espu-
mantes entran en consideración emulsionantes no ionógenos y
aniónicos, tales como ésteres polioxietilénicos de ácidos -
15 grasos, éteres polioxietilénicos de alcoholes grasos, por -
ejemplo éter alquilarilpoliglicólico, alquilsulfonatos, al-
quilsulfatos y arilsulfonatos; como agentes dispersantes: -
por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y metilce-
lulosa.

20 Las sustancias activas según el invento pueden es-
tar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sus-
tancias activas conocidas.

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

Las sustancias activas pueden ser aplicadas como
tales, en forma de sus formulaciones ó en las formas de -
aplicación de ellas preparadas, tales como soluciones lis-
tas para el uso, concentrados emulsionables, emulsiones, -
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 ó incrustación.

5 Las concentraciones de la sustancia activa en las preparaciones listas para aplicar, pueden variar dentro de límites amplos. 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 % ó hasta de un 100 %.

EJEMPLO A

15 Ensayo con *Plutella*.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

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

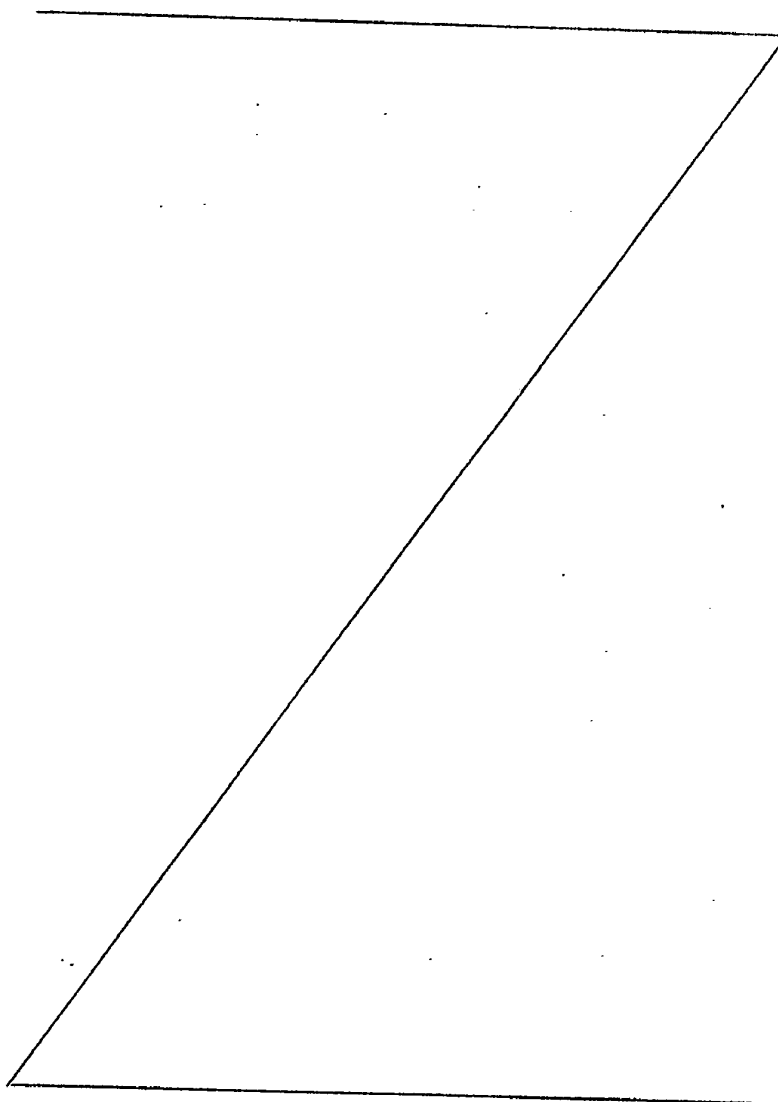
25 La preparación de sustancia activa es rociada sobre hojas de col (*Brassica oleracea*) hasta su mojadura al grado de formación de rocío, y sobre las mismas se colocan orugas del arañuelo de las coles (*Plutella maculipennis*).

30 Al cabo de los tiempos indicados, se determina la destrucción en %, significando 100 % que fueron matadas todas las orugas, mientras que 0 % significa que no fue mata-



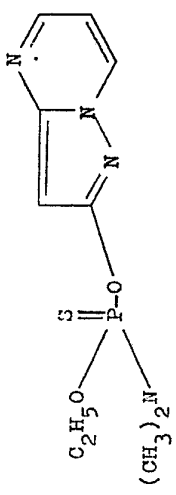
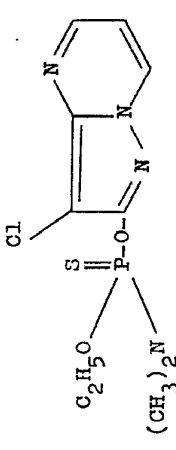
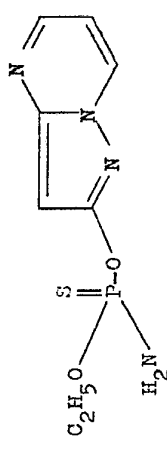
da ninguna oruga.

Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados constan en la siguiente tabla.



T A B L A 1

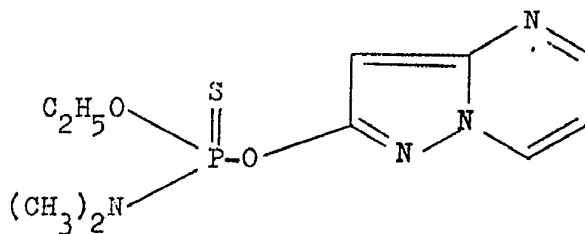
(Insectos nocivos para plantas) Ensayo con Plutella

Sustancias activas	concentración de la sustancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 3 días
 <chem>CCOP(=S)(CC)c1ccncc1</chem>	0,1 0,01	75 0
(conocida)		
 <chem>CCOP(=S)(N(C)C)c1cc(Cl)cn1</chem>	0,1 0,01	100 0
(conocida)		
 <chem>CCOP(=S)(N)c1ccncc1</chem>	0,1 0,01	100 100

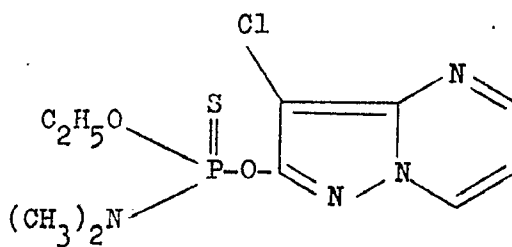
T A B L A 1

(Insectos nocivos para plantas) Ensayo con *Flutella*

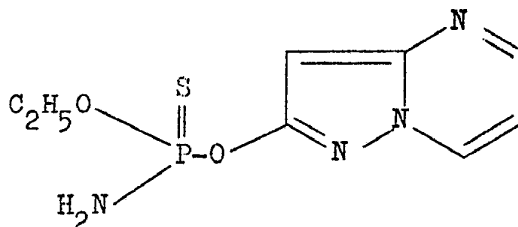
Sustancias activas concent
sustanc



(conocida)



(conocida)





ella

concentración de la grado de destrucción en
sustancia activa en % % al cabo de 3 días

0,1 75

0,01 0

0,1 100

0,01 0

0,1 100

0,01 100

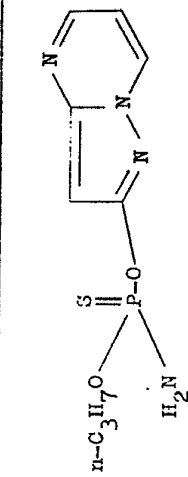
T A B L A 1 (continuación)

(Insectos nocivos para plantas) Ensayo con Plutella

Sustancias activas

concentración de la sustancia activa en %

grado de destrucción en % al cabo de 3 días

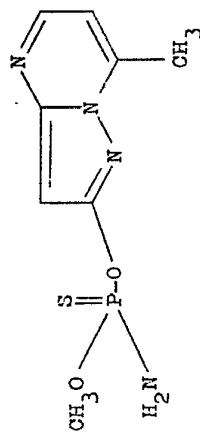


0,1

100

0,01

100

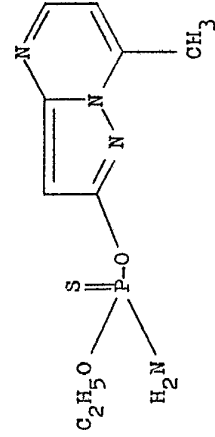


0,1

100

0,01

100



0,1

100

0,01

100

0,001

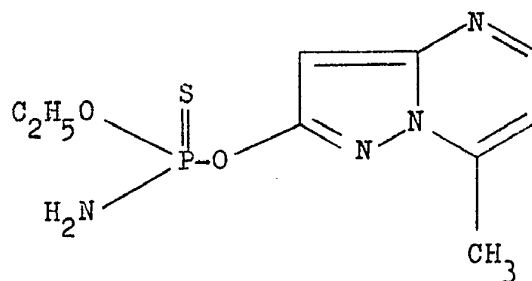
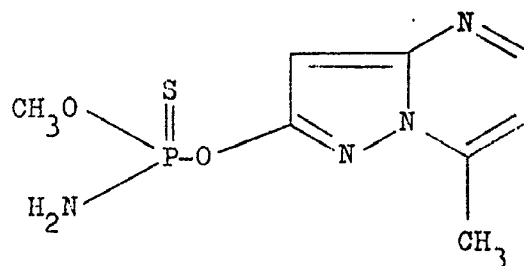
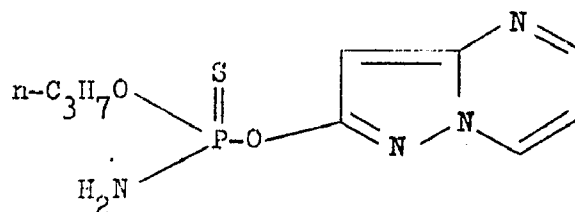
95

T A B L A 1 (continuación)

(Insectos nocivos para plantas) Ensayo con *Plutella*

Sustancias activas

concer
sustar





ella

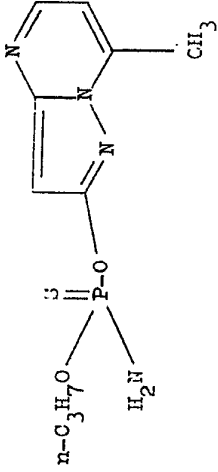
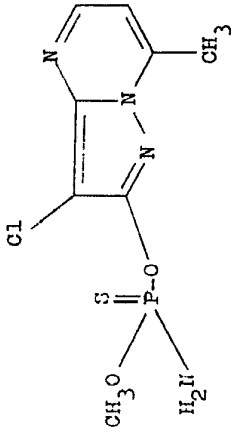
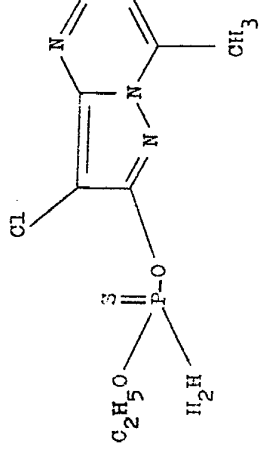
concentración de la
sustancia activa en %

grado de destrucción en
% al cabo de 3 días

0,1	100
0,01	100
0,1	100
0,01	100
0,1	100
0,01	100
0,001	95

T A B L A 1 (continuación)

(Insectos nocivos para Plantas) Ensayo con Plutella

Sustancias activas	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 3 días
	0,1	100
	0,01	100
	0,1	100
	0,01	100
	0,1	100
	0,01	90



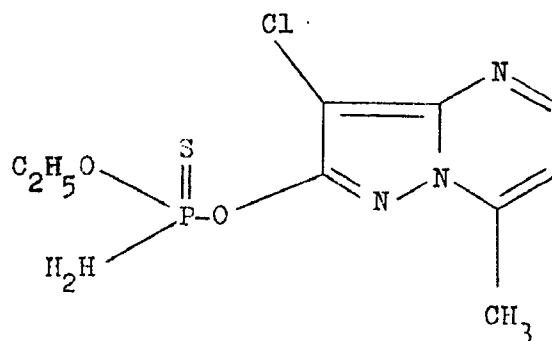
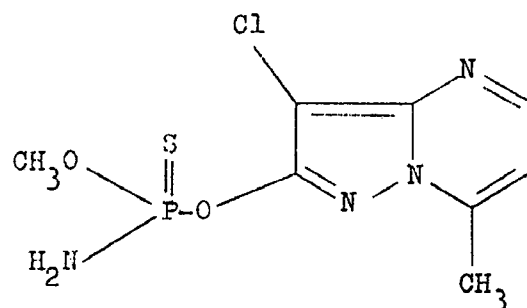
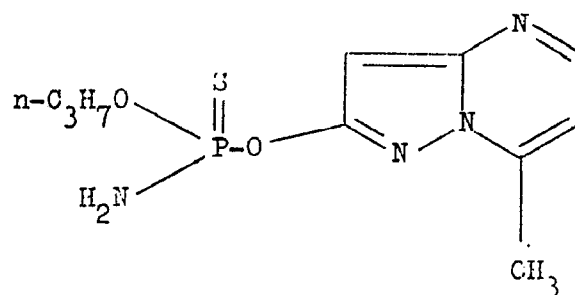
T A B L A 1 (continuación)

(Insectos nocivos para Plantas) Ensayo con *Plutella*

Sustancias activas

Conc

sus





ella

Concentración de la
sustancia activa en %

grado de destrucción en %
al cabo de 3 días

0,1 100

0,01 100

0,1 100

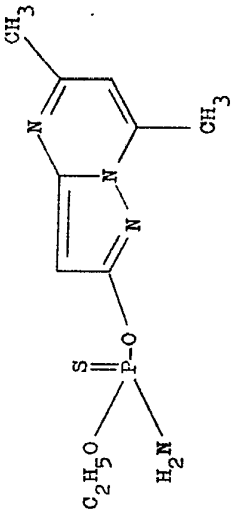
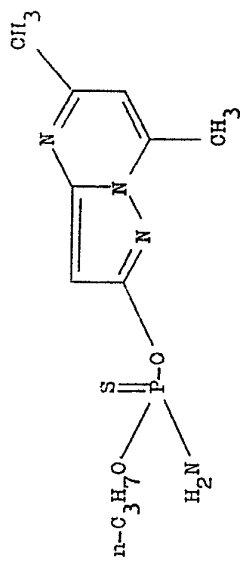
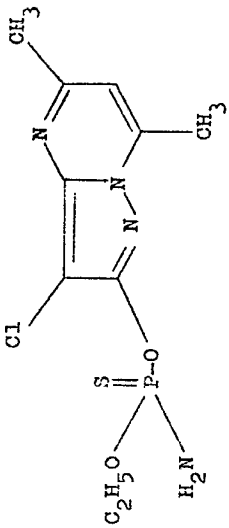
0,01 100

0,1 100

0,01 90

T A B L A I (continuación)

(Insectos nocivos para plantas) Ensayo con *Plutella*

Sustancias activas	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 95
	0,1 0,01	100 90



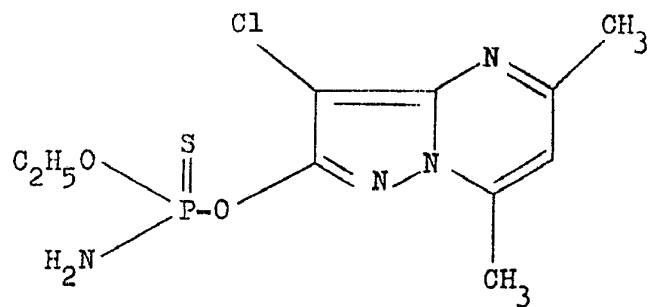
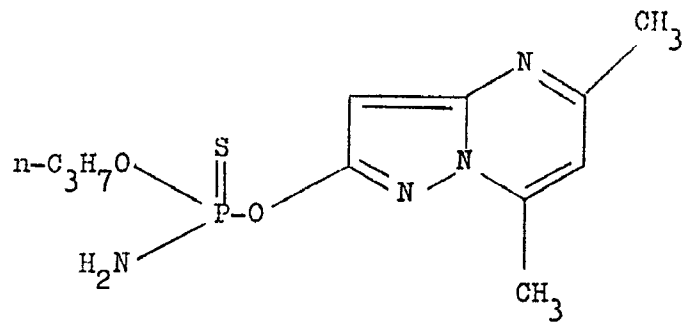
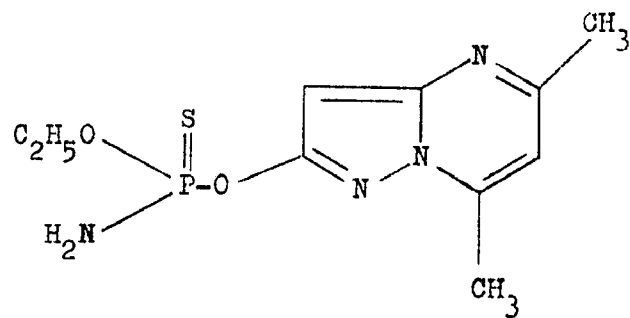
T A B L A 1 (continuación)

(Insectos nocivos para plantas) Ensayo con *Plutella*

Sustancias activas

conce:

susta:





utella

concentración de la
sustancia activa en %

grado de destrucción en
% al cabo de 3 días

0,1 100

0,01 100

0,1 100

0,01 95

0,1 100

0,01 90



EJEMPLO B

Ensayo con Myzus (efecto por contacto)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpo
liglicólico.

5

Para obtener una preparación adecuada de sustan-
cia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia acti-
va con la cantidad indicada del disolvente y con la canti-
dad indicada del emulsivo, y se diluye el concentrado con -
agua hasta la concentración deseada.

10

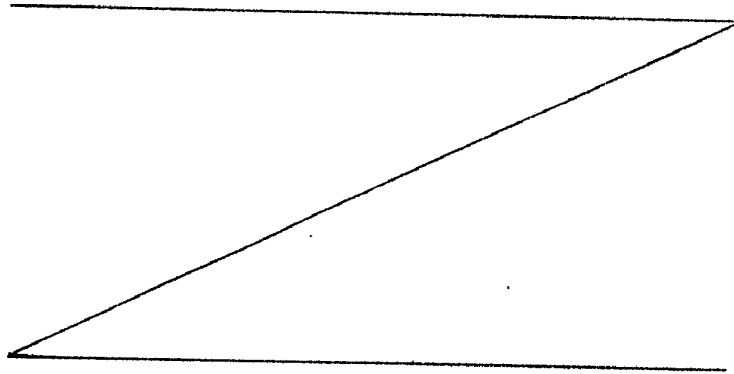
La preparación de sustancia activa es rociada so-
bre plantas de col (*Brassica oleracea*) fuertemente atacadas
por el pulgón del duraznero (*Myzus persicae*), hasta su moja-
dura al grado de formación de gotas.

15

Al cabo de los tiempos indicados, se determina la
destrucción en %, significando 100 % que fueron matados to-
dos los pulgones, mientras que 0 % significa que no fue ma-
tado ningún pulgón.

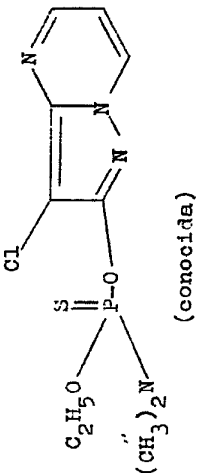
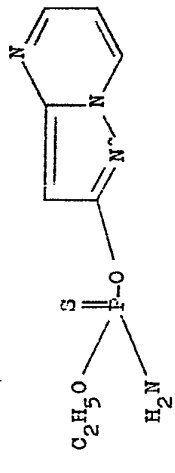
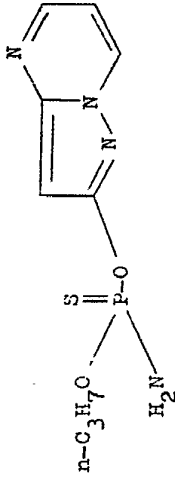
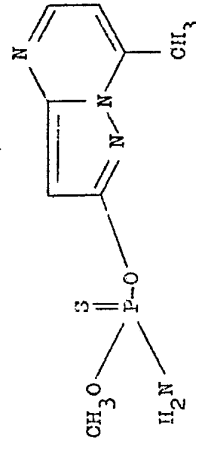
20

Las sustancias activas, sus concentraciones, los
tiempos de evaluación y los resultados constan en la siguien-
te tabla.



T A B L A 2

(Insectos nocivos para plantas) Ensayo con Myzus

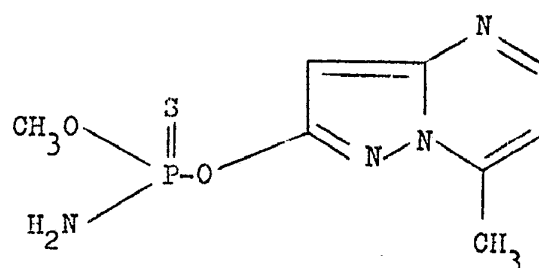
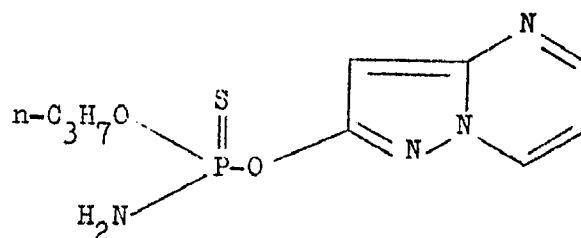
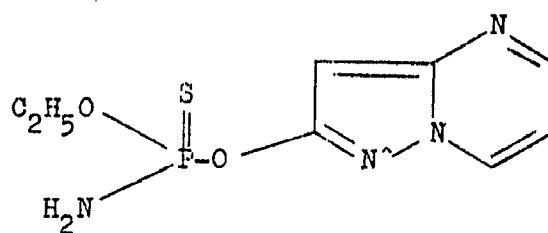
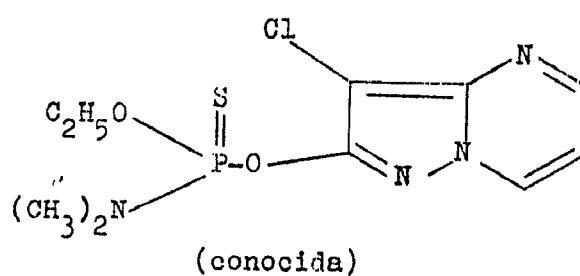
Sustancias activas	concentración de la sustancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 1 día
 <p>(conocida)</p>	0,1 0,01	40 0
	0,1 0,01 0,001	100 100 90
	0,1 0,01 0,001	100 100 75
	0,1 0,01	100 100

T A B L A 2

(Insectos nocivos para plantas) Ensayo con Myzus

Sustancias activas

conc
sust





9

concentración de la grado de destrucción en
sustancia activa en % % al cabo de 1 día

0,1 40

0,01 0

0,1 100

0,01 100

0,001 90

0,1 100

0,01 100

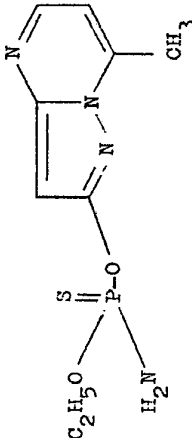
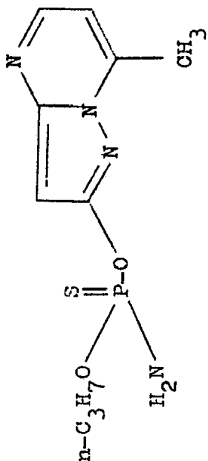
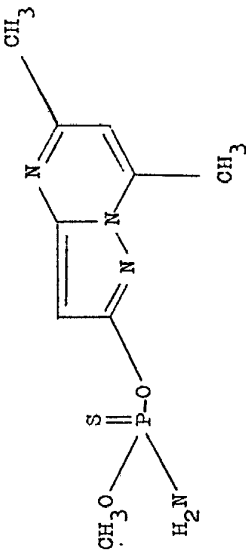
0,001 75

0,1 100

0,01 100

T A B L A 2 (continuación)

(Insectos nocivos para plantas) Ensayo con Myzus

Sustancias activas	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
	0,1 0,01	100 85
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 100



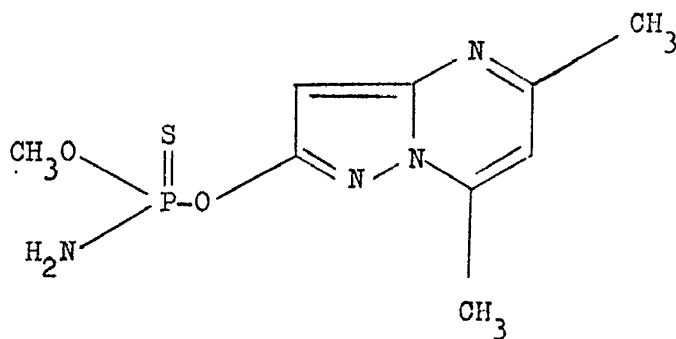
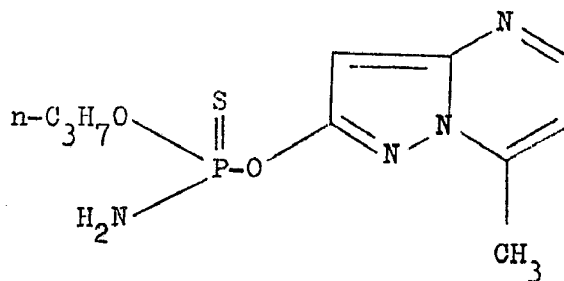
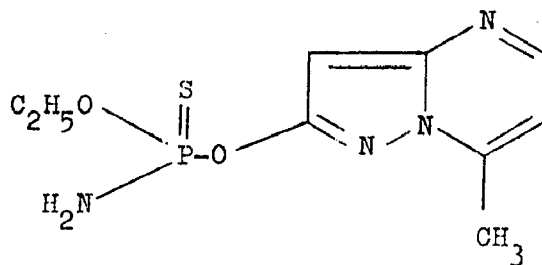
T A B L A 2 (continuación)

(Insectos nocivos para plantas) Ensayo con Myzus

Sustancias activas

concer

sustai





3

concentración de la
sustancia activa en %

grado de destrucción en
% al cabo de 1 día

0,1 100

0,01 85

0,1 100

0,01 100

0,1 100

0,01 100



EJEMPLO C

Ensayo con Tetranychus/resistente.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoligli
cólico.

5

Para obtener una preparación adecuada de sustan-
cia activa, se mezcla una parte en peso de la sustancia ac-
tiva con la cantidad indicada del disolvente y con la canti-
dad 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 judías (chauchas) (*Phaseolus vulgaris*) de
una altura de 10 a 30 cm., hasta su mojadura al grado de -
formación de gotas. Estas plantas de judías (Chauchas) es-
tán fuertemente atacadas por todos los estados de desarro-
llo del ácaro hilador común ó del ácaro hilador de la judía
(chaucha) (*Tetranychus urticae*).

15

Al cabo de los tiempos indicados, se determina la
destrucción en %, significando 100 % que fueron matados to-
dos los ácaros hiladores, mientras que 0 % significa que no
fue matado ningún ácaro hilador.

20

Las sustancias activas, sus concentraciones, los
tiempos de evaluación y los resultados constan en la siguien-
te tabla.

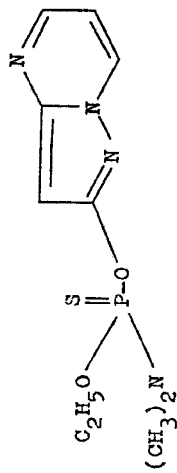


T A H I A

(Acaros nocivos para plantas) Ensayo con Tetranychus (resistente)

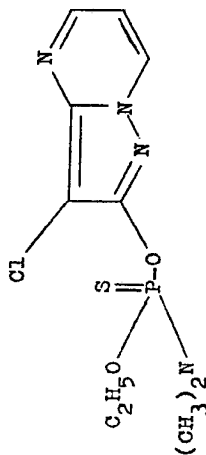
Sustancias activas

concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 2 días
---	---



0,1

0



0,1

0

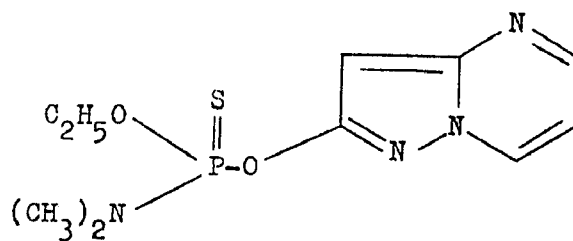
T A B L A }

(Acaros nocivos para plantas) Ensayo con Tetra:

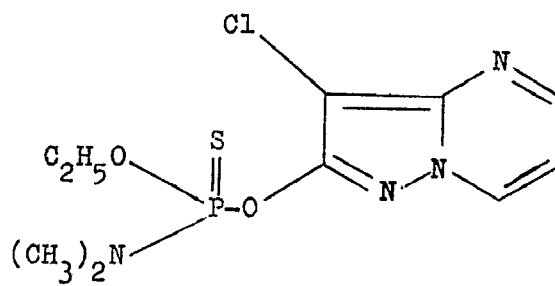
Sustancias activas

con

sus-



(conocida)



(conocida)



ayo con Tetranychus (resistente)

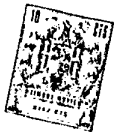
concentración de la grado de destrucción en
sustancia activa en % % al cabo de 2 días

0,1

0

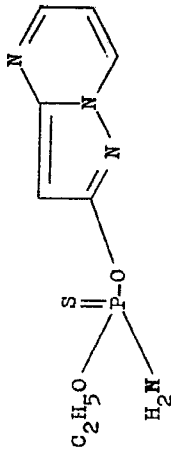
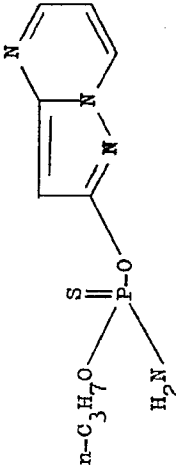
0,1

0



T A B L A 3 (continuación)

(Acaros nocivos para plantas) Ensayo con *tetranychus* (resistente)

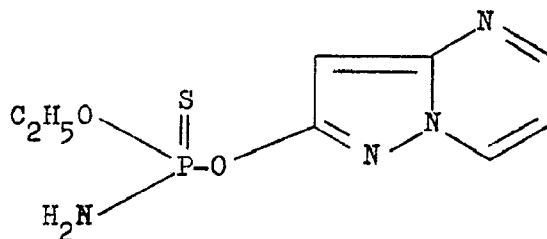
Sustancias activas	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 2 días
	0,1	100
	0,01	100
	0,1	98
	0,01	60

T A B L A 3 (continuación)

(Acaros nocivos para plantas) Ensayo con tetranych

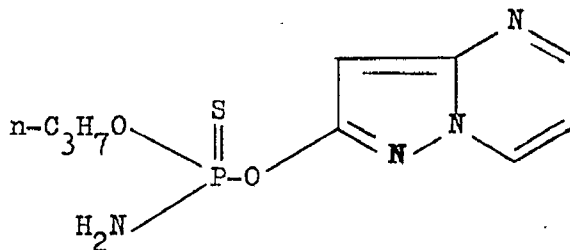
Sustancias activas

concentr
sustanci



C

C



O

O



ayo con *etranychus* (resistente)

concentración de la grado de destrucción en
sustancia activa en % % al cabo de 2 días

0,1 100

0,01 100

0,1 98

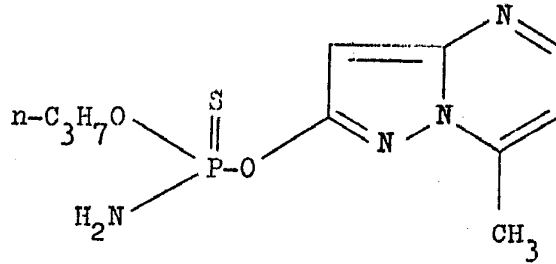
0,01 60



Ejemplos de Preparación

Ejemplo 1.

5



10

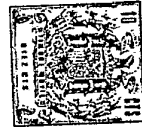
15

20

25

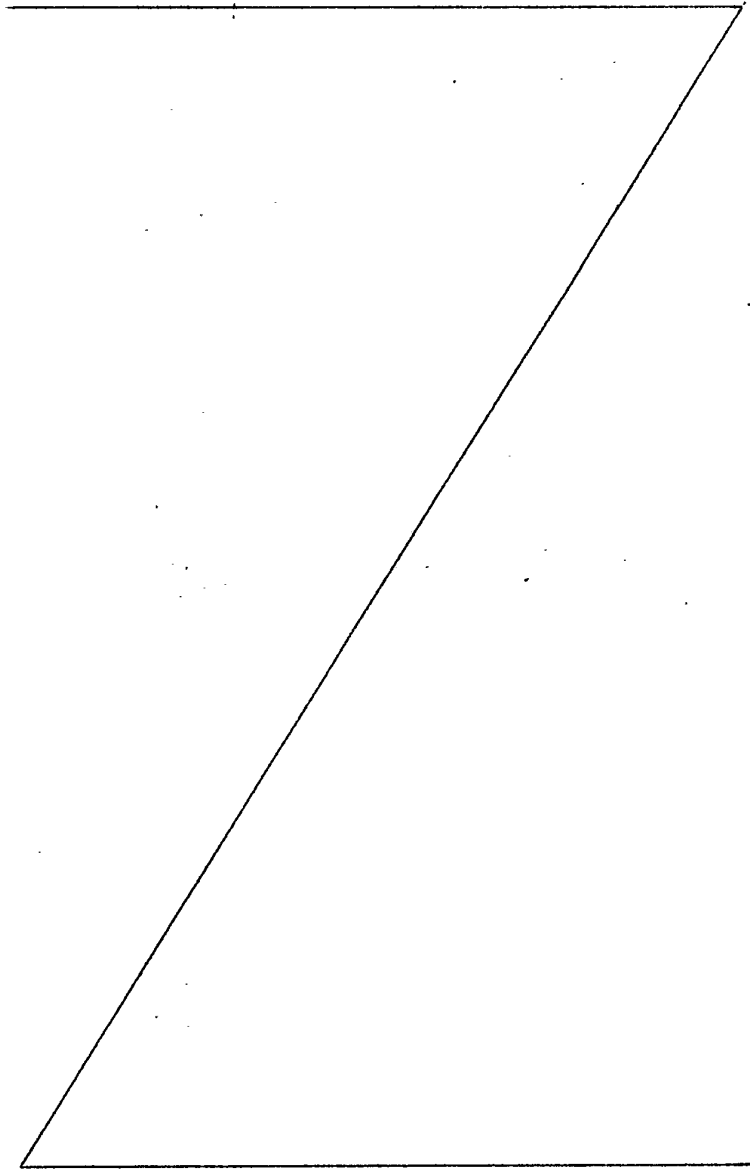
30

En una mezcla de 59,5 g. (0,4 moles) de 2-hidroxi-
-7-metil-pirazolo-(1,5- α)-pirimidina, 320 g. de acetona y
77,2 g. (0,4 moles) de dicloruro de éster de ácido O-n-pro-
pil-tionofosfórico, bajo agitación y refrigeración, a 0 - 5°
C. se instila una solución de 110,4 g. (0,8 moles) de carbo-
nato de potasio en 180 g. de agua. La mezcla de reacción es
agitada ulteriormente durante 2 horas en un baño de agua ha-
lada. Entonces se instilan 0,44 moles de amoníaco en forma
de una solución acuosa concentrada, manteniéndose a 20° C.
la temperatura interna por refrigeración exterior. Después
de una breve agitación ulterior a 20° C., la mezcla de reac-
ción es mezclada con 1,2 litros de agua fría y el cristali-
zado es recogido por succión. El cristalizado es lavado con
agua y deshidratado en el desecador de vacío. Por recrista-
lización del producto secado en dos veces su cantidad de to-
lueno, se obtienen 68,7 g. (60 % de la teoría) de amida de
éster de ácido O-n-propil-O-[7-metil-pirazolo(1,5- α)-pimi-
din-(2)-il]-tionofosfórico en forma de cristales débil-
mente amarillentos del P.f. = 129 - 130° C.



- 26 -

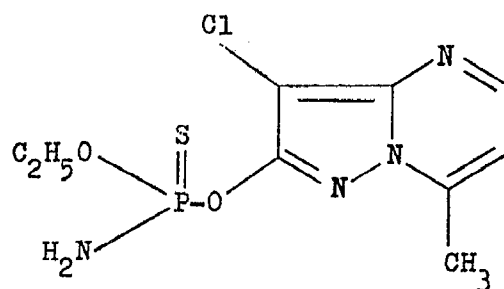
Análogamente al Ejemplo 1, se prepararon los compuestos citados a continuación:





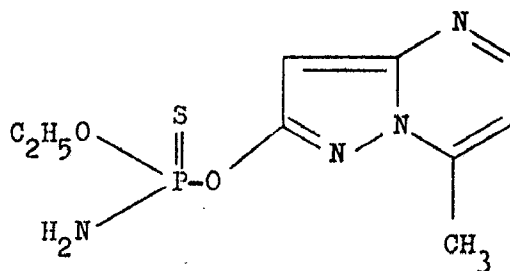
Ejemplo No.	Constitución	datos físicos (punto de fusión °C.)
-------------	--------------	-------------------------------------

2



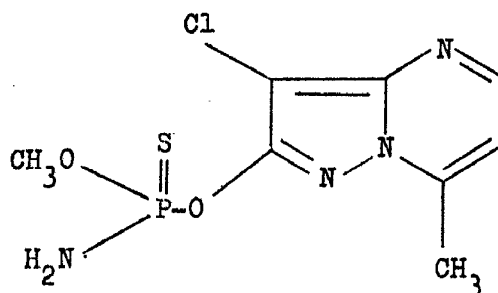
118 - 120

3



154 - 155

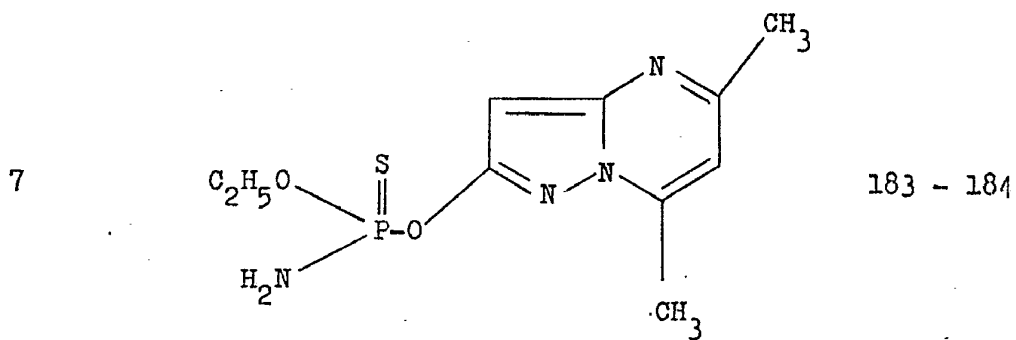
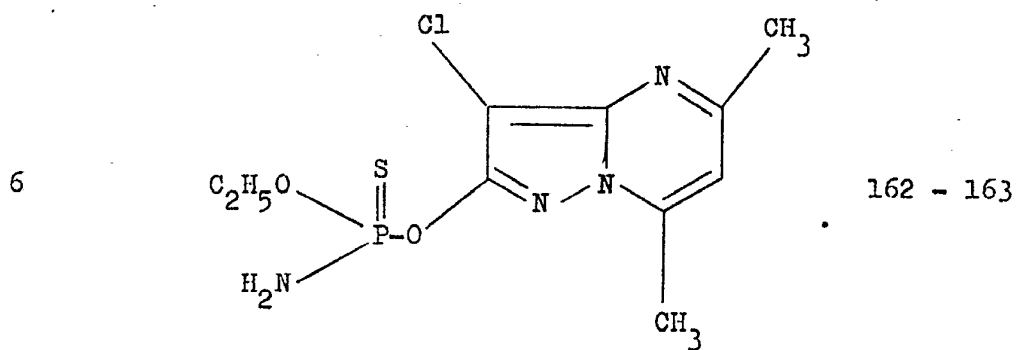
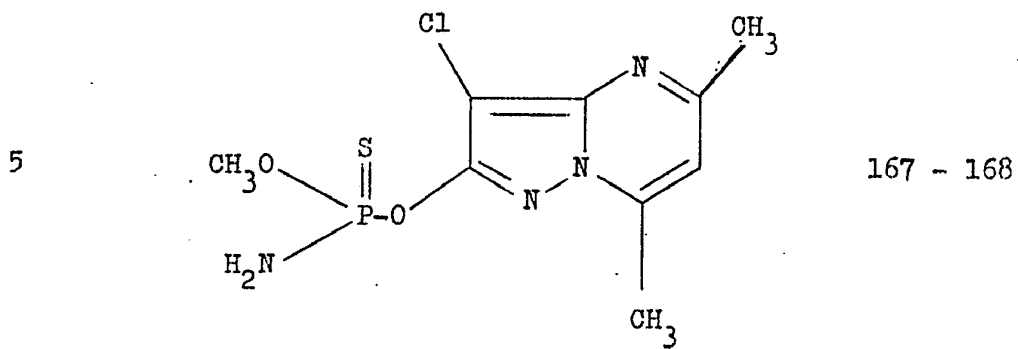
4



156 - 158

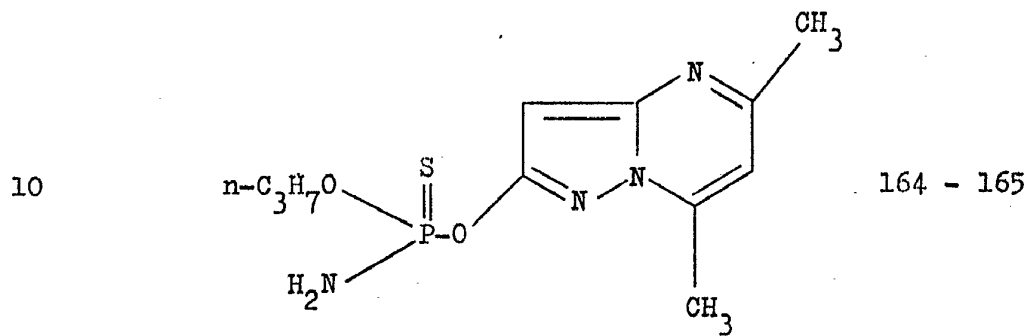
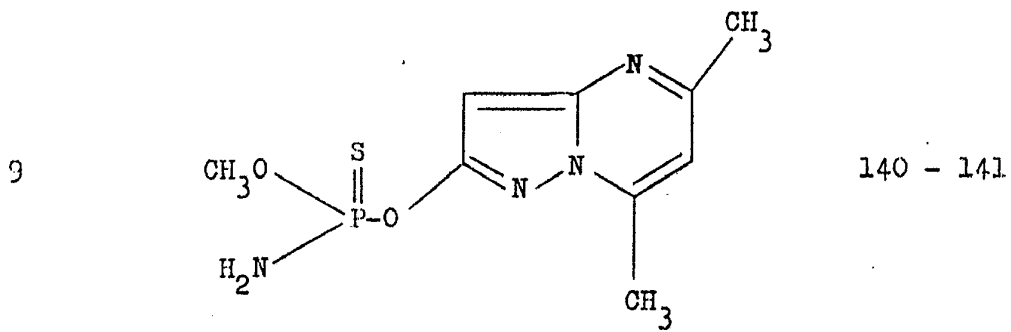
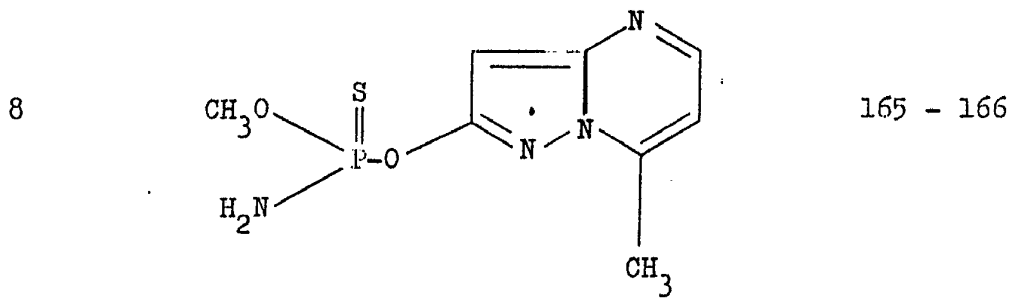


Ejemplo No.	Constitución	datos físicos (punto de fusión °C.)
----------------	--------------	--





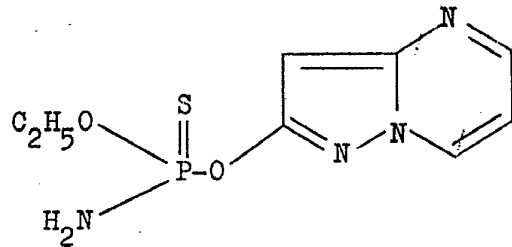
Ejemplo No.	Constitución	datos físicos (punto de fusión °C.)
----------------	--------------	--





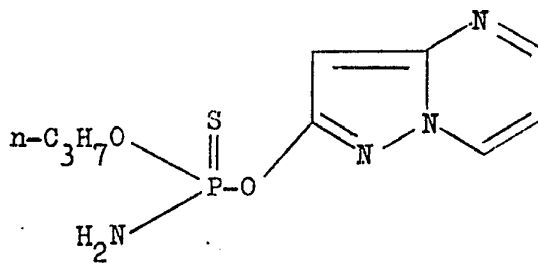
Ejemplo	Constitución	datos físicos
No.		(punto de fusión °C.)

11



140 - 142

12



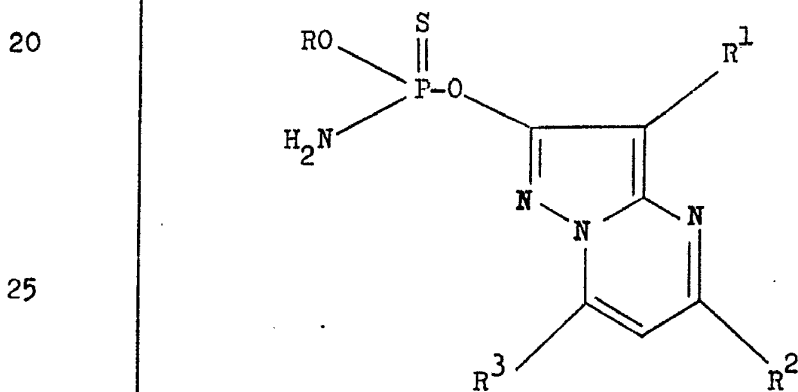
122 - 123



N O T A

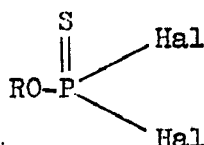
5 Descrita suficientemente la naturaleza del invén-
to, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe ha-
cerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas,
son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no
alteren su principio fundamental. También se hace constar -
que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, pre-
sentada en Alemania, con fecha 23 de Octubre de 1.973, bajo
el número P 23 52 995.5, acogiéndose por lo tanto a los be-
10 neficios 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 AMIDAS DE ESTE-
RES DE ACIDOS O-PIRAZOLOPIRIMIDIN-TIONO-FOSFORICOS, caracte-
15 rizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para preparar amidas de ésteres
de ácidos O-pirazolopirimidin-tiono-fosfóricos de fórmula

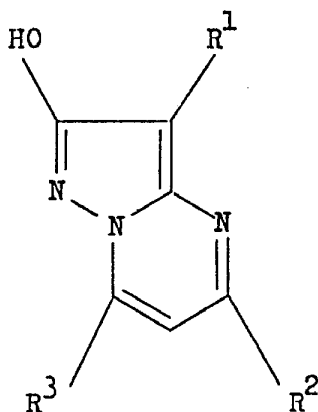




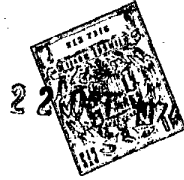
en la que R es un radical alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, R¹ es un átomo de hidrógeno ó de halógeno y R² y R³ pueden ser iguales ó diferentes y representan hidrógeno ó un grupo metilo; caracterizado porque dihalogenuros de ésteres de ácidos O-alkiltionofosfóricos de fórmula



en la cual R tiene el significado arriba indicado, se hacen reaccionar con derivados de 2-hidroxipirazolopirimidina de fórmula



en la cual R¹, R² y R³ tienen los significados definidos arriba, en presencia de un aceptor de ácidos ó en forma de las correspondientes sales de álcalis, de metales alcalino-térreos ó de amonio, eventualmente en presencia de diluyentes apropiados, y sin aislar los derivados de halogenuros de diésteres de ácidos tionofosfóricos, éstos se hacen reaco



cionar con amoníaco en presencia de aceptores de ácidos; en presencia de disolventes ó diluyentes, a temperaturas entre 0 y 100° C, preferiblemente entre 0 y 25° C.

5

2º.- Procedimiento para preparar amidas de ésteres de ácidos O-pirazolopirimidin-tiono-fosfóricos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 33 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid

22 OCT. 1974

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

GOMEZ ASEDO Y CAJAL
p. p. Firmado: L. Gomez Frazánder