



442881 PATENTE DE INVENCION

Le A 16 076-Sp.

23 DIC. 1976

**CONCEDIDA**

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES Y AMIDAS DE ESTERES DE ACIDOS PIRIMIDINIL(TIONO)FOSFORICOS (FOSFONICOS) SUBSTITUIDOS.

Int. Cl. C07F/A01N

*Solicitante* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT., entidad alemana, residencia en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

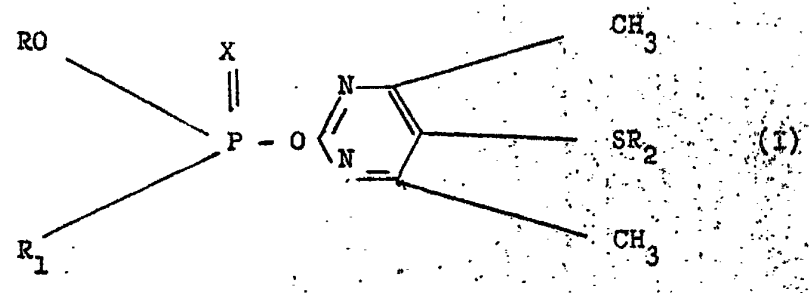
1

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos ésteres y amidas de ésteres de ácidos pirimidinil(tiono)fosfóricos(fosfónicos) substituidos, útiles como insecticidas, acaricidas y nematocidas.



1 Ya es conocido que ésteres, respectivamente amidas de ésteres de ácidos pirimidinilfosfóricos y  
-tionofosfóricos, por ejemplo ésteres de ácidos O,O-dimetil- y O,O-dietil-O-pirimidín (2) iltionofosfóricos  
5 o ésteres de ácidos O,O-dietil-O-2,4-dimetil-5-metil-  
tiopirimidín (6) il-7-fosfórico y -tionofosfórico o amida  
da de éster de ácido O-metil-O-2,4-dimetil-5-metil-  
pirimidín (6) il-N-isopropiltionofosfórico, tienen pro-  
piedades insecticidas y acaricidas (compárese: Patente  
10 norteamericana No. 3.741.968 ó Patente publicada no  
examinada de la República Federal Alemana No. 2.144.392).

Se ha encontrado que los nuevos ésteres de ácidos pirimidinilfosfóricos, -tionofosfóricos, fos-  
fóricos y -tionofosfónicos o ésteres de amidas de ácidos  
15 pirimidinilfosfóricos y -tionofosfóricos substituidos de  
la fórmula





- 3 -

1 en la cual representa:

R alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

R<sub>1</sub> alquilo, alcoxi o alquilamino con 1 a 6 átomos de  
carbono o fenilo,

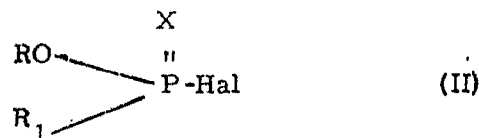
5 R<sub>2</sub> alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o fenilo eventual-  
mente sustituido por halógeno, y

X oxígeno o azufre,

tienen fuertes propiedades insecticidas, acaricidas y nematocidas.

Además se ha encontrado que se

10 obtienen los nuevos ésteres de ácidos pirimidinilfosfóricos, tiono-  
fosfóricos, -fosfónicos y -tionofosfónicos o ésteres de amidas de  
ácidos pirimidinilfosfóricos y -tionofosfóricos sustituidos de la  
fórmula (I), si halogenuros de ésteres de ácidos fosfóricos, -tiono-  
fosfóricos, -fosfónicos y -tionofosfónicos y de ésteres de amidas  
15 de ácidos fosfóricos y tionofosfóricos, respectivamente, de la fór-  
mula

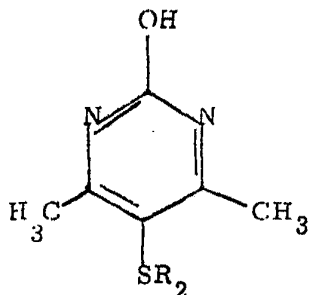


20 se hacen reaccionar con la base libre, con las sales alcalinas,  
alcalinoterrestres de amonio o el hidrocloreuro de derivados de 2-  
hidroxi-4,6-dimetilpirimidina de la fórmula

**POOR  
QUALITY**



1



(III)

5

en cuyas fórmulas

R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y X tienen los significados arriba definidos y

Hal representa halógeno,

eventualmente en la presencia de un aceptor de ácidos y eventual-

10

mente en presencia de un disolvente orgánico.

Supremamente, los ésteres

de ácidos pirimidinilfosfóricos, -tionofosfóricos, -fosfónicos y

-tionofosfónicos o ésteres de amidas de ácidos pirimidinilfosfóricos

y -tionofosfóricos sustituidos, según la invención muestran un me-

15

yor efecto insecticida, acaricida y nematocida contra parásitos de

hojas y parásitos habitantes en el suelo que los correspondientes

compuestos conocidos anteriormente del estado de la técnica de una

constitución análoga y de igual orientación de actividad. Por con-

siguiente, los productos de acuerdo con la presente invención repre-

20

sentan un verdadero enriquecimiento de la técnica.

Si, como materiales de partida, se

emplean, a título de ejemplo, cloruro de diéster de ácido O-etil-

O-iso-propiltionofosfórico y el hidrocioruro de la 2-hidroxi-4,6-

dimetil-5-(2',4'-diclorofeniltio)-pirimidina, el desarrollo de la reac-

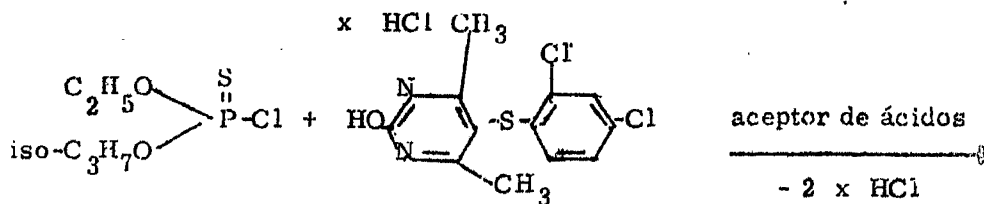
25

ción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas

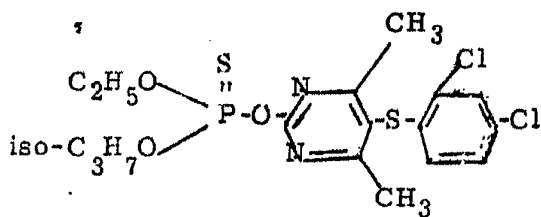


1

5



10



Las sustancias de partida a emplear están definidas terminante por las fórmulas (II) y (III). En las mismas, sin embargo, representan preferiblemente:

- 15 R alquilo lineal o ramificado con 1 a 3, preferiblemente 1 y 2 átomos de carbono,
- R<sub>1</sub> alquilo, alcoxi o monoalquilamino lineal o ramificado con 1 a 4, preferiblemente 1 a 3 átomos de carbono por cadena de alquilo o fenilo
- 20 R<sub>2</sub> alquilo lineal o ramificado con 1 a 3, preferiblemente 1 y 2 átomos de carbono, o fenilo mono o polisustituído por cloro,
- Hal cloro y
- X azufre.

25

Los halogenuros de ésteres de áci-



1 dos fósforicos, tionofósforicos, fosfónicos y tionofosfónicos y  
de ésteres de amida de ácidos fosfóricos y tionofosfóricos de la  
fórmula (II) son conocidos de la literatura y pueden ser producidos  
según métodos generalmente usuales.

5 Como ejemplos de los mismos,  
en detalle sean mencionados:

Cloruros de diésteres de los ácidos O,O-dimetil-, O,O-dietyl-,  
O,O-di-n-propil-, O,O-di-iso-propil-, O-etyl-O-n-propil-,  
O-etyl-O-iso-propil-, O-n-butyl-O-etyl-, O-etyl-O-sec-butyl-  
10 y O-etyl-O-metilfosfóricos y los correspondientes tiono-análogos;

además  
cloruros de ésteres de ácidos O-metil-, O-etyl-, O-n-propil-  
y O-iso-propil-metano-, -etano-, -n-propano-, -iso-propano-,  
-n-butano-, -iso-butano-, -sec-butano-, -ter-butano-, y  
15 -fenilfosfónicos y los correspondientes tiono-análogos; además,

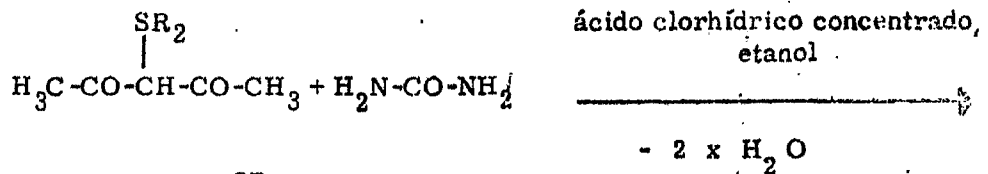
cloruros de ésteres de amidas de ácidos O-metil-N-metil-,  
O-etyl-N-metil-, O-n-propil-N-metil-, O-iso-propil-N-metil-,  
O-metil-N-etyl-, O-etyl-N-etyl-, O-n-propil-N-etyl-,  
O-iso-propil-N-etyl-, O-etyl-N-iso-propil-, O-etyl-N-ter-butyl-,  
20 O-metil-N-n-propil-, O-etyl-N-n-propil-, O-n-propil-N-n-pro-  
pil-; O-n-propil-N-n-butyl-, O-iso-propil-N-etyl-, O-iso-  
propil-N-n-butyl y O-ter-butyl-N-etylfosfóricos y los correspondien-  
tes tiono-análogos.

Los hidrocioruros en parte nuevos  
25 de los derivados de 2-hidroxi-4,6-dimetilpirimidina (III) son obteni-

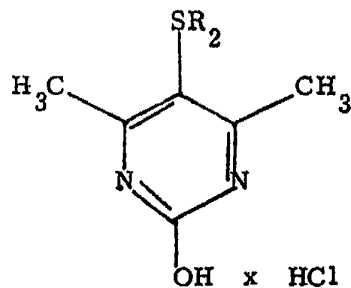


1 dos según métodos generalmente usuales conocidos de la lite-  
ratura, haciéndose reacción por ejemplo pentanodionas (2, 4)  
trissubstituidas con úrea en solución alcohólica según el siguien-  
te esquema de fórmulas:

5



10



teniendo R<sub>2</sub> el significado arriba<sup>1</sup> indicado.

15

Como ejemplos de derivados de 2-  
hidroxi-4,6-dimetilpirimidina (III) a hacerse reaccionar según el  
procedimiento, en detalle sean mencionadas las 5-metiltio-,  
5-etiltio-, 5-n-propiltio-, 5-iso-propiltio-, 5-(2'-cloro =  
feniltio)-, 5-(4'-clorofeniltio)-, 5-(2', 3', 4', 5', 6'-pentacloro-  
feniltio) - 4,6-dimetil-2-hidroxipirimidinas.

20

El procedimiento para la producción  
de los compuestos según la invención es realizado preferiblemente  
con el empleo concomitante de disolventes o diluyentes apropiados.  
Como tales entran en consideración prácticamente todos los disol-  
ventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen particularmente

25



1 hidrocarburos alifáticos y aromáticos eventualmente clorados,  
tales como benceno, tolueno, xileno, bencina (nafta) cloruro  
de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno,  
éteres, por ejemplo éter dietílico, éter dibutilico y dioxano, ade-  
5 más, cetonas, por ejemplo acetona, metiletilcetona, metilisopropil-  
cetona y metilisobutilcetona, además, nitrilos, tales como acetonitrilo  
y propionitrilo.

Como aceptores de ácidos pueden  
encontrar aplicación todos los usuales agentes ligadores de ácidos,  
10 Comprobaron ser particularmente eficaces carbonatos y alcoholatos  
alcalinos, tales como los carbonatos de sodio y de potasio, respecti-  
vamente el ter-butilato de potasio, además, aminas alifáticas, aro-  
máticas o heterocíclicas, por ejemplo, trietilamina, trimetilamina,  
dimetilaniлина, dimetilbencilamina y piridina.

15 La temperatura de reacción puede  
variar dentro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja  
entre 0 y 120°C, preferiblemente entre 40 y 65°C.

La reacción puede llevarse a cabo  
generalmente a la presión normal.

20 Para la realización del procedimien-  
to, por lo general, se aplican los componentes de partida en relación  
equimolar. Un exceso de uno u otro de los componentes no propor-  
ciona ninguna ventaja esencial. En la mayoría de los casos, se parte  
con el hidrocioruro de un derivado de 2-hidroxi-4,6-dimetilpirimidina  
25 en uno de los mencionados disolventes o diluyentes y con el





1 la protección de provisiones.

Las sustancias activas, según el invento, preparables y aplicables según el invento, a una buena tolerabilidad por las plantas y a una favorable toxicidad para animales de sangre caliente, se prestan para combatir todos o ciertos de los estados de desarrollo, normalmente sensibles y resistentes, con inclusión de los preembrionales, de artrópodos (nematodos), hongos fitopatógenos, en cuanto son conocidos como parásitos, respectivamente agentes patógenos, en la agricultura, en la silvicultura, en el sector de la protección de provisiones y materiales.

A los parásitos de la agricultura, de la silvicultura, así como de provisiones y materiales y anti-higiénicos pertenecen:

15 del género de isópodos, por ejemplo, *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*,  
del género de Diplopods por ejemplo *Blaniulus guttulatus*,  
del género de chilópodos, por ejemplo *Geophilus carpophagus*,  
*Scutigera spec.*

20 del género de Symphyla, por ejemplo, *Scutigera immaculata*,  
del género de arácnidos, por ejemplo, *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*  
del género de ácaros, por ejemplo, *Acarus siro*, *Argas reflexus*,  
*Ornithodoros moubata*, *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*,  
25 *Phyllocoptura oleivora*, *Boophilus microplus*, *Rhipicephalus evertsi*,



- 1        *Sarcoptes scabiei*, *Tarsonemus* spec. *Bryobia praetiosa*,  
Panonychus citri, Panonychus ulmi, Tetranychus telarius,  
Tetranychus tumidus, Tetranychus urticae,  
del género de tisanuros, por ejemplo, *Lepisma saccharina*  
5 del género de Collembola, por ejemplo, *onychiurus armatus*,  
del género de ortópteros, por ejemplo, *Blatta orientalis*,  
*Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blatella germanica*,  
*Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spec., *Locusta migratoria migratorioides*,  
*Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*,  
10 del género de dermápteros, por ejemplo, *Forficula auricularia*,  
del género de isópteros, por ejemplo *Reticulitermes* spec.,  
del género de anópluros, por ejemplo, *Phylloxera vastatrix*,  
*Pemphigus* spec., *Pediculus humanus corporis*,  
del género de tisanopteros, por ejemplo, *Hercinothrips femoralis*,  
15 *Thrips tabaci*,  
del género de Heterópteros, por ejemplo, *Eurygaster* spec.,  
*Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*,  
*Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spec.  
del género de homopteros, por ejemplo, *Aleurodes brassicae*,  
20 *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*,  
*Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis*  
*pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum*  
*avenae*, *Myzus cerasi*, *Myzus persicae*, *Phorodon humuli*,  
*Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spec. *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix*  
25 *cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*,



- 1 Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae,  
Pseudococcus spec., Psylla spec.  
del género de lepidópteros, por ejemplo, Pectinophora gossypiella,  
Bupalus piniarius, Cheimantobia brumata, Lithocolletis blancardella,  
5 Hyponomeuta padella, Plutella maculipennis, Malacosoma neustria,  
Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spec., Bucculatrix thurberiella,  
Phyllocnistis citrella, Agrotis spec., Euxoa spec., Feltia spec.,  
Earias insulana, Heliothis spec., Laphygma exigua, Mamestra bra-  
ssicae, Panolis flammea, Prodenia litura, Spodoptera spec.,  
10 Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spec., Chilo spec.,  
Pyrausta nubilalis, Ephestia kühniella, Galleria mellonella,  
Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia  
ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana,  
del género de coleópteros, por ejemplo, Anobium punctatum  
15 Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus,  
Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata,  
Phaedon cochleariae, Diabrotica spec., Psylliodes chyscephala,  
Epilachna varivestis, Atomaria spec., Oryzophilus surinamensis,  
Anthonomus spec., Sitophilus spec., Otiorrhynchus sulcatus,  
20 Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica,  
Dermestes spec., Trogoderma spec., Anthrenus spec., Attagenus  
spec., Lyctus spec., Meligethes aeneus, Ptinus spec., Niptus  
hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spec., Tenebrio molitor,  
Agriotes spec., Conoderus spec., Melolontha melolontha,  
25 Amphimallus solstitialis, Costelytra zealandica,



- 1 del género de himenópteros, por ejemplo, *Diprion spec.*,  
*Hoplocampa spec.*, *Iasius spec.*, *Monomorium pharaonis*,  
*Vespa spec.*
- del género de dípteros, por ejemplo, *Aedes spec.*, *Anopheles*  
5 *spec.*, *Culex spec.*, *Drosophila melanogaster*, *Musca doméstica*,  
*Fannia spec.*, *Stomoxys calcitrans*, *Hypoderma spec.*, *Bibio*  
*hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia spec.*, *Pegomyia Hyoscyami*,  
*Calliphora erythrocephala*, *Lucilia spec.*, *Chrysomya spec.*,  
*Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*,
- 10 del género de sifonápteros, por ejemplo, *Xenopsylla cheopis*.

Las sustancias activas pueden ser elaboradas en las formulaciones usuales, tales como soluciones emulsiones, polvos arrojables, suspensiones, polvos, preparados de espolvorear, espumas, pastas, polvos solubles, granulados, aerosoles, concentrados de suspensión-emulsión, polvos desinfectantes de semillas, sustancias naturales y sintéticas impregnadas con sustancias activas, encapsulaciones finísimas en sustancias polí-  
15 meras y en envolturas para semillas; además en formulaciones para dispositivos de fumigación, tales como cartuchos, latas, espirales y  
20 similares de fumigación, así como formulaciones de nebulización en frío y en caliente de volumen ultrabajo.

Estas formulaciones son producidas en forma conocida por ejemplo, por mezclamiento de las sustancias activas con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos, gases  
25 licuados puestos bajo presión y/o vehículos sólidos, eventualmente



1 con el empleo de agentes tensioactivos, vale decir, emulsivos  
y/o agentes dispersantes y/o agentes espumantes. En el caso  
de la utilización del agua como diluyente, pueden emplearse por  
ejemplo también disolventes orgánicos como disolventes auxilia-  
5 res.

Entran en consideración esencial-  
mente, como disolventes líquidos: hidrocarburos aromáticos, tales  
como xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos; hidrocarburos  
aromáticos o alifáticos clorados, tales como clorobenzenos, cloro-  
10 etilenos o cloruro de metileno; hidrocarburos alifáticos, tales co-  
mo ciclohexano, o parafinas, por ejemplo fracciones de aceite mi-  
neral; alcoholes, tales como butanol o glicol, así como sus éteres y  
ésteres; cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutil-  
cetona o ciclohexanona; disolventes fuertemente polares, tales como  
15; dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo, así como agua; como di-  
luyentes o vehículos gaseosos licuados: tales líquidos que a la tem-  
peratura normal y a la presión normal son gaseosos, por ejemplo,  
gases impelentes de aerosoles, tales como hidrocarburos halogenados;  
como vehículos sólidos: minerales naturales molidos, tales como cao-  
20 lines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulguita, montmorillonita,  
o tierra de diatomeas, o minerales sintéticos molidos, tales como  
ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos, como  
emulsivos y agentes espumantes: emulsivos no ionógenos y aniónicos,  
tales como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, éteres de polioxi-  
25 etileno y alcoholes grasos, por ejemplo, éteres alquilaril-poliglicólicos,



1 sulfonatos alquílicos. sulfatos alquílicos y sulfonatos arílicos,  
así como hidrolizados de albúmina; como agentes dispersantes:  
por ejemplo lignina, lejjas de desecho de sulfito y metilcelulosa.

5 Las substancias activas pueden  
estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras subs-  
tancias activas conocidas.

Por lo general, las formulacio-  
nes contienen entre 0, 1 y 95%, preferiblemente entre 0, 5 y 90%  
en peso de substancias activas.

10 Las substancias activas pueden ser  
aplicadas como tales, en forma de sus formulaciones o como for-  
mas de aplicación preparadas de las últimas. La aplicación es  
efectuada en forma usual, por ejemplo, rociada, pulverización,  
nebulización, espolvoreo, esparcimiento, fumigación, gasificación,  
15 riego, desinfección o incrustación.

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

20 Las substancias activas pueden  
ser empleadas con buen resultado también en el llamado procedimien-  
to de aplicación de volumen ultrabajo, donde es posible aplicar for-  
mulaciones de hasta un 95% de substancia activa o la substancia ac-  
tiva sola al 100%.

25 En la aplicación contra parásitos anti-  
higiénicos y de provisiones, las substancias activas se distin-



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

1 Ejemplo A

Ensayo de concentración límite/insectos habitantes en el suelo I

5 Insecto de ensayo: Cresas de *Plorbia antiqua* en el suelo

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

5 Emulsivo : 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico

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

Se mezcla la preparación de sustancia activa intimamente con tierra. En esto, la concentración de la sustancia activa en la preparación no tiene prácticamente ninguna importancia, decisiva es tan solo la cantidad en peso de la sustancia activa por unidad de volumen de la tierra, cuya cantidad se indica en ppm (= mg/litro). Se introduce la tierra en macetas y se dejan éstas en reposo a la temperatura ambiente.

20 Al cabo de 24 horas, se introducen los animales de ensayo en la tierra tratada y, al cabo de otros 2 a 7 días, se determina en % el grado de efecto de la sustancia activa, contándose los insectos de ensayo muertos y vivos. El grado de efecto es de un 100%, si todos los insectos de ensayo fueron matados, y es de un 0%, si sigue viviendo todavía un número de insectos de ensayo exactamente igual que en la tierra testigo no tratada.

25 Las sustancias activas, sus cantidades de aplicación y los resultados constan en la siguiente tabla:

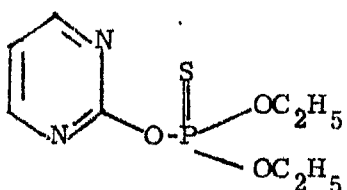
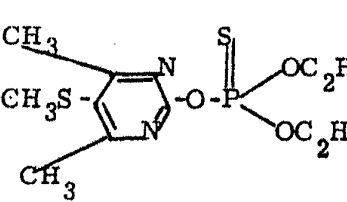
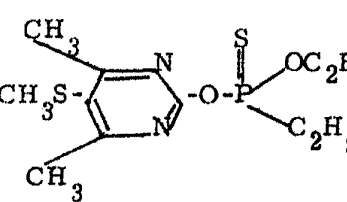
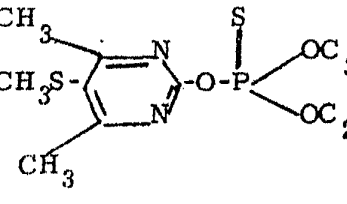
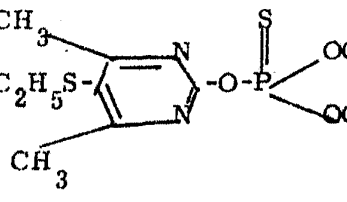


T A B L A 1

Cresas de Phorbia antiqua en el suelo

Substancia activa

grado de destrucción en % a una  
concentración de la substancia  
activa de 10 ppm

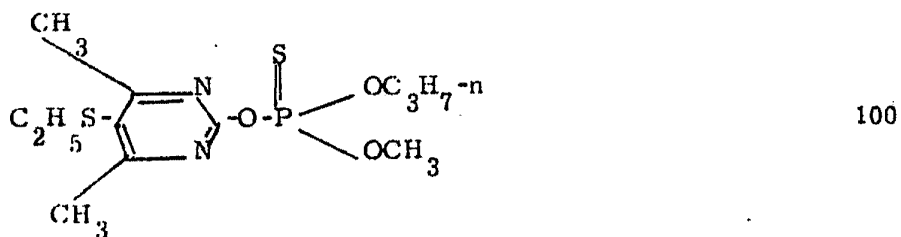
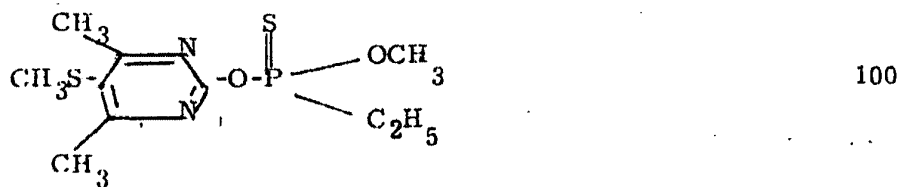
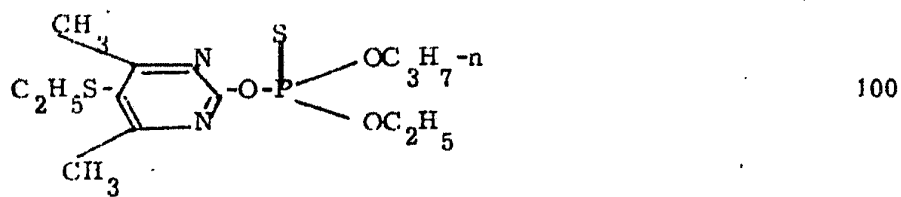
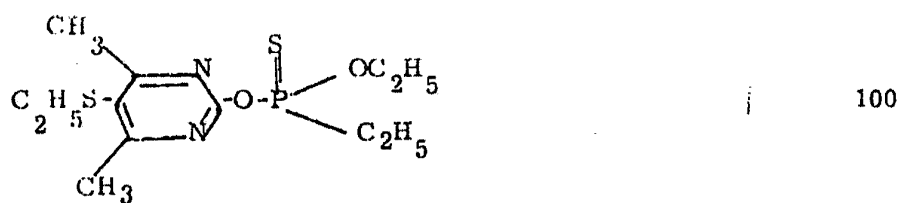
 <p>(conocido)</p>	0
	100
	100
	100
	100



T A B L A 1 (continuación)

Cresas de Phorbia antiqua en el suelo

Substancia activa grado de destrucción en % a una  
concentración de la substancia  
activa de 10 ppm





Ejemplo B

Ensayo de concentración límite/insectos habitantes en el suelo II

Insecto de ensayo: larvas de *Tenebrio molitor* en el suelo

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico

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

Se mezcla la preparación de sustancia activa intimamente con tierra. En esto, la concentración de la sustancia activa en la preparación no tiene prácticamente ninguna importancia, decisiva es tan solo la cantidad en peso de la sustancia activa por unidad de volumen de la tierra, cuya cantidad se indica en ppm (=mg/litro). Se introduce la tierra en macetas y se dejan éstas en reposo a la temperatura ambiente.

Al cabo de 24 horas, se introducen los animales de ensayo en la tierra tratada y, al cabo de otros 2 a 7 días, se determina en % el grado de efecto de la sustancia activa, contándose los insectos de ensayo muertos y vivos. El grado de efecto es de un 100%, si todos los insectos de ensayo fueron matados y es de un 0%, si sigue viviéndolo todavía un número de insectos de ensayo exactamente igual que en la tierra testigo no tratada.

Las sustancias activas, sus cantidades de aplicación y los resultados constan en la siguiente tabla:

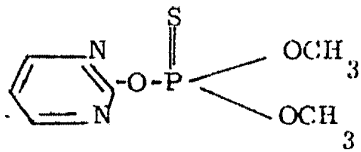


T A B L A 2

Larvas de *Tenebrio molitor* en el suelo

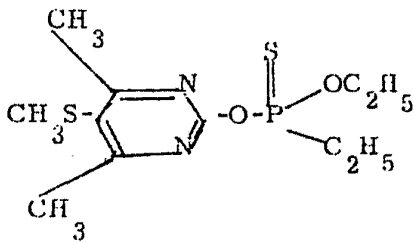
Substancia activa

grado de destrucción en % a una concentración de la substancia activa de 2,5 ppm

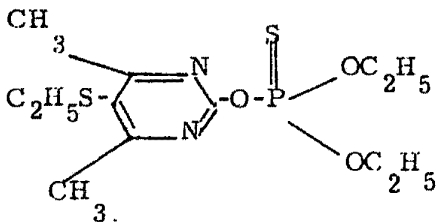


(conocido)

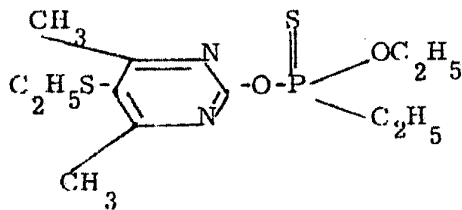
0



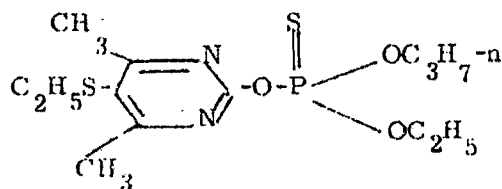
100



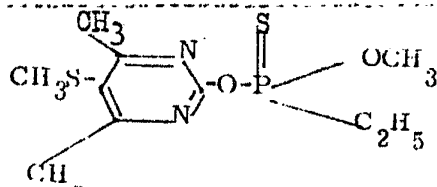
100



100



100



100



1

Ejemplo C

Ensayo de concentración límite/nematodos

Nematodo de ensayo: *Meloidogyne incognita*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

5

Emulsivo : 1 parte en peso de éter : lquilaril-poliglicólico

10

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

15

Se mezcla la preparación de substancia activa intimamente con tierra fuertemente infestada con los nematodos de ensayo. En esto, la concentración de la substancia activa en la preparación es prácticamente sin importancia, decisiva es tan solo la cantidad de substancia activa por unidad de volumen de tierra, cuya cantidad de substancia activa se indica en ppm. Se introduce la tierra en macetas, se siembra lechuga y se mantienen las macetas a una temperatura de invernáculo de 27°C. Al cabo de 4 semanas, se examinan las raíces de las plantas de lechuga en cuanto al ataque de nematodos y se determina en % el grado de acción de la substancia activa. El grado de acción es de un 100%, si el ataque es evitado completamente; el mismo es de un 0%, si el ataque es exactamente igual a aquél en las plantas testigos cultivadas en tierra no tratada, pero igualmente infestada.

25

Las substancias activas, las cantidades de aplicación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla



T A B L A 3

Meloidogyne incognita

Substancia activa

Grado de destrucción en % a una concentración de la substancia activa de 20 ppm.

<p>(conocido)</p>	0
	100
	100
	100
	100

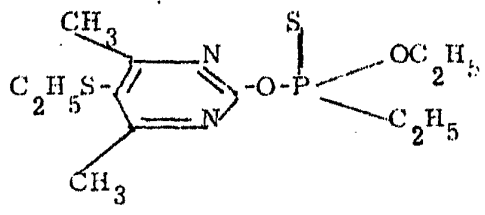
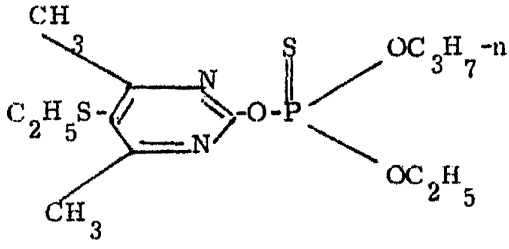
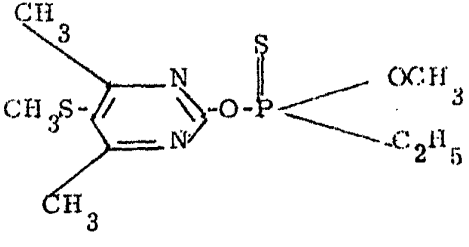


T A B L A 3 (Continuación)

Meloidogyn<sup>e</sup> incognita

Substancia activa

grado de destrucción en % a una concentración de la substancia activa de 20 ppm.

	100
	100
	100



Ejemplo D

Ensayo con *Plutella*

Disolvente : 3 partes en peso de acetona

Emulsivo : 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico

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.

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*).

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 fué matada ninguna oruga.

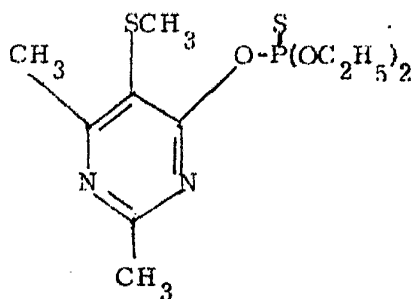
Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados constan en la siguiente tabla:



T A B L A 4

Ensayo con *Plutella*

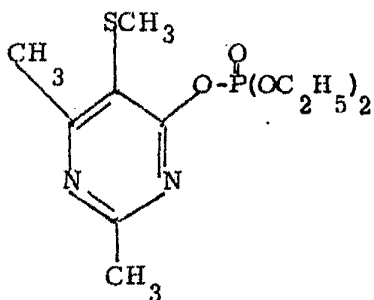
Substancia activa	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
-------------------	--	---



0,1  
0,01

100  
0

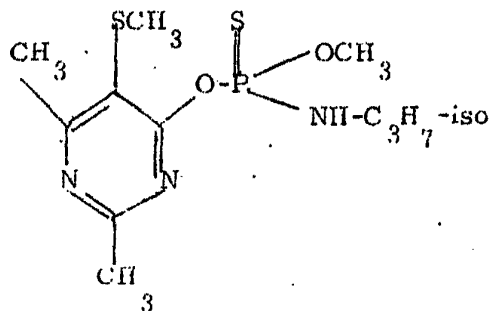
(conocido)



0,1  
0,01

100  
0

(conocido)



0,1

20

(conocido)



T A B L A 4 (continuación)

Ensayo con *Plutella*

Substancia activa	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
-------------------	--	---

<chem>Cc1nc2c(nc(=O)n2c1S)OP(=S)(OC)OC</chem>	0,1 0,01	100 100
<chem>Cc1nc2c(nc(=O)n2c1S)OP(=O)(OC)OC</chem>	0,1 0,01	100 100
<chem>Cc1nc2c(nc(=O)n2c1S)OP(=S)(OC)OC</chem>	0,1 0,01	100 100
<chem>Cc1nc2c(nc(=O)n2c1S)OP(=O)(OC)OC</chem>	0,1 0,01	100 90







- 29 -

1

Ejemplo E

Ensayo con *Drosophila*

Disolvente : 3 partes en peso acetona

Emulsivo : 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico

5

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.

10

Mediante una pipeta, se aplica 1 cm<sup>3</sup> de la preparación de sustancia activa a un disco de papel para filtrar de 7 cm de diámetro. Se coloca este disco en estado mojado sobre la abertura de un recipiente de vidrio, en el cual se encuentran unas 50 drosófilas (*Drosophila melanogaster*) y se lo cubre con una placa de vidrio.

15

Al cabo de los tiempos indicados, se determina la destrucción en %, significando 100% que fueron matadas todas las moscas, mientras que 0% significa que no fué matada ninguna mosca.

20

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

25



T A B L A 5

Ensayo con *Drosophila*

Substancia activa	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
<p>(conocido)</p>	0,1 0,01	100 20
<p>(conocido)</p>	0,1 0,01	100 0
<p>(conocido)</p>	0,1 0,01 0,001	100 100 98
<p>(conocido)</p>	0,1 0,01	100 100



T A B I A 5 (continuación)

Ensayo con *Drosophila*

Sustancia activa.	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>90</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>100</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>100</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>100</p>





Ejemplo B

Ensayo con *Tetranychus* (resistente)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo : 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico

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.

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) están fuertemente atacadas por todos los estados de desarrollo del ácaro hilador común o del ácaro hilador de la judía (chaucha) (*Tetranychus urticae*).

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

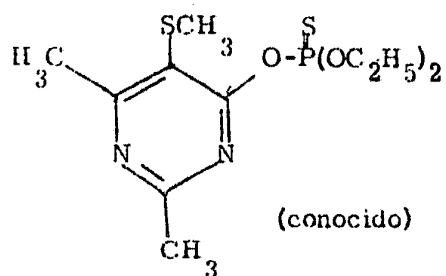
Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados constan en la siguiente tabla:



T A B L A 6

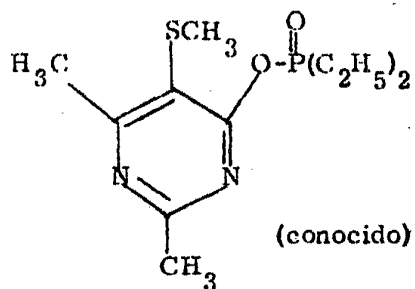
Ensayo con *Tetranychus*

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



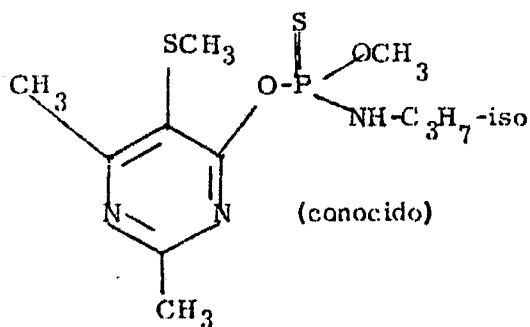
0,1

0



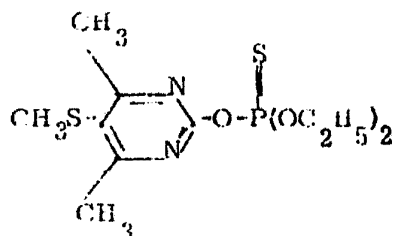
0,1

0



0,1

0



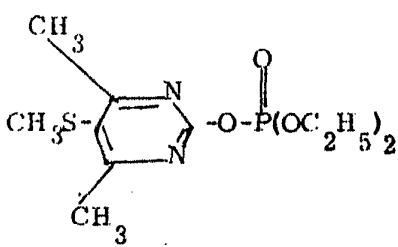
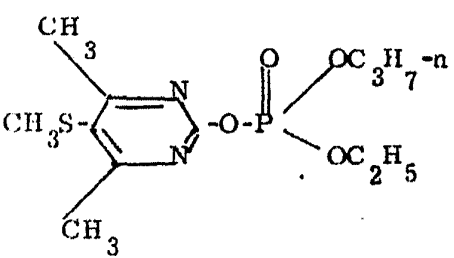
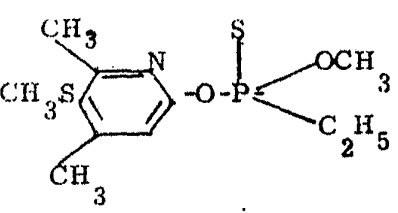
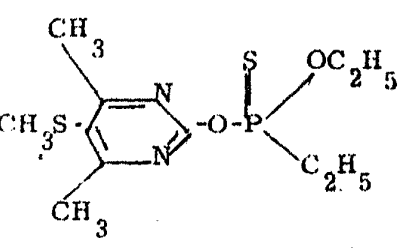
0,1

100



T A B L A 6 (continuación)

Ensayo con *Tetranychus*

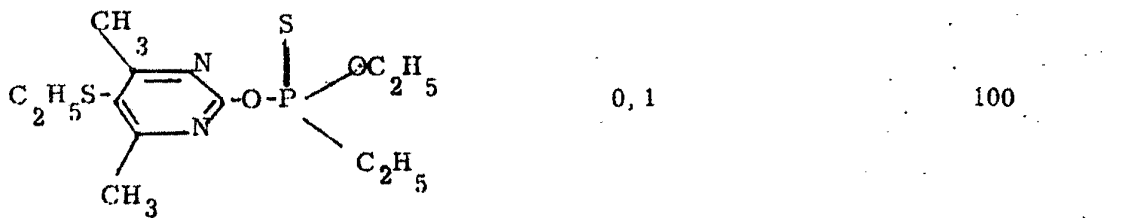
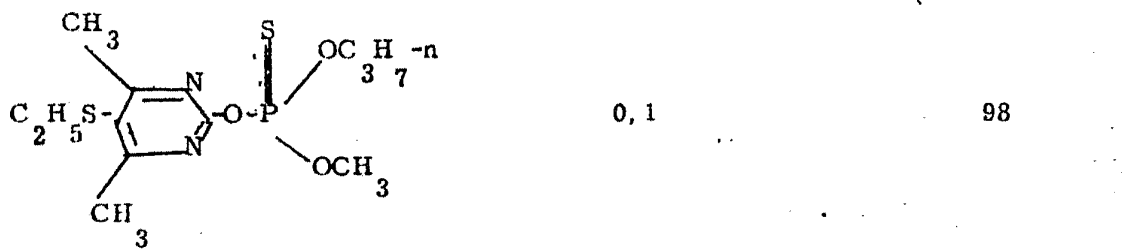
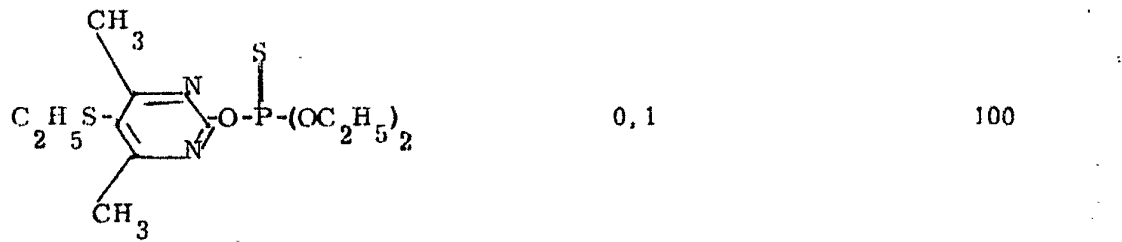
Substancia activa	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 2 días
	0,1	100
	0,1	90
	0,1	99
	0,1	90



T A B L A 6 (continuación)

Ensayo con *Tetranychus*

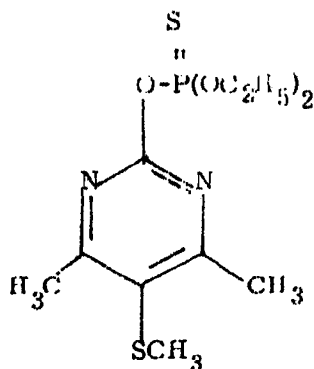
Substancia activa                      concentración de la substancia activa en %                      grado de destrucción en % al cabo de 2 días





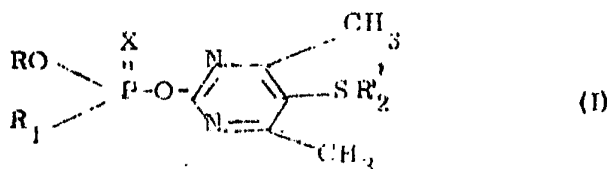
Ejemplos de Preparación

Ejemplo 1

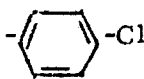




En una suspensión de 20,6 g (0,1 mol) de hidrocloreuro de 2-hidroxi-5-metiltio-4,6-dimetilpirimidina y de 29 g (0,21 moles) de carbonato de potasio en 200 ml de acetonitrilo, se instilan 18,8 g (0,1 mol) de cloruro de diéster de ácido O,O-diethyl-tionofosfórico. Se calienta durante 3 horas a 50-60°C y se vierte la mezcla de reacción en 300 ml de tolueno. Se agita dos veces, cada vez con 300 ml de agua, se separa la fase orgánica y se la deshidrata con sulfato de sodio. Entonces se elimina el disolvente por destilación en vacío y se somete el residuo a la llamada destilación inicial a 100°C. Se obtienen 27 g (84% de la teoría) de éster de ácido O,O-diethyl-O-[4,6-dimetil-5-metiltiopirimidin(2)il]-tionofosfórico en forma de un aceite amarillo del índice de refracción  $n_D^{23} : 1,5379$ .

Análogamente al Ejemplo 1, pueden prepararse los compuestos de la fórmula general

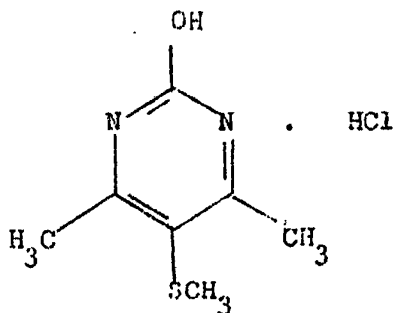




Ejemplo N°	X' R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	rendimiento % de la teoría	índice de refracción
2	S C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	66	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1,5438
3	O C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	55	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1,5060
4	S C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	33	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1,5278
5	S C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	60	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1,5406
6	S C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	45	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1,5273
7	S C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		48	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1,5471
8	S C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		50	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1,5492
9	S C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NH-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	CH <sub>3</sub>	10	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1,5352
10	S CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	72	n <sub>D</sub> <sup>26</sup> : 1,5511
11	S C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		CH <sub>3</sub>	52	n <sub>D</sub> <sup>26</sup> : 1,5894
12	S C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NH-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	56	n <sub>D</sub> <sup>26</sup> : 1,5110
13	S CH <sub>3</sub>	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	45	n <sub>D</sub> <sup>26</sup> : 1,5348
14	S CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	26	n <sub>D</sub> <sup>26</sup> : 1,5540
15	S C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	CH <sub>3</sub>	48	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1,5235

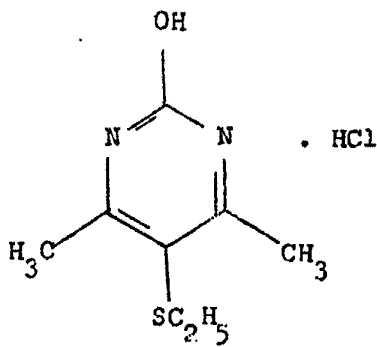


1 Los derivados de pirimidina de la fórmula (III) requeridos como productos de partida, pueden prepararse por ejemplo, como sigue:



10 Una solución de 146 g (1 mol) de 3-metiltiltiopentandiona-2,4- [compárese: Patente publicada no examinada de la República Federal Alemana No. 2.155.493 y S. Hünig, O.Bocs, Liebigs Annalen der Chemie; Tomo 15 579, página 23 (1.953)] y 75 g (1,25 moles) de úrea en 800 ml de etanol y 100 ml de ácido clorhídrico concentrado, es calentada durante 8 horas con reflujo. Entonces se enfria hasta -10°C y se mezcla la solución con 1 litro de éter. Se forma un precipitado que se recoge por succión y se seca. Se obtienen 127 g (62 % de la teoría) de hidrocioruro de 2-hidroxi-5-metiltio-4,6-dimetilpiridina en forma de cristales incoloros del P.f. >210°C.

20 Analogamente se preparan los siguientes compuestos:

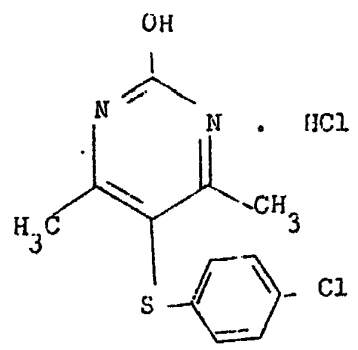


con un rendimiento al 31% del p.f. >220°C

y



1



con un rendimiento al 62 % del P.f. >220°C (descomposición)

5

N O T A

10

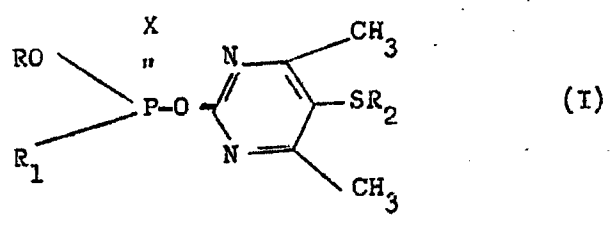
15

20

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 invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº P 24 55 586.0 de 23 de noviembre de 1.974; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los 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 Y AMIDAS DE ESTERES DE ACIDOS PIRIMIDINIL(TIONO)FOSFORICOS(FOSFONICOS) SUBSTITUIDOS, caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para preparar ésteres y amidas de ésteres de ácidos pirimidinil(tiono)fosfóricos(fosfónicos) substituidos, de fórmula:

25





21 NOV 1975

- 42 -

1 mente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 42 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21 NOV. 1975

5 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEI  
p. Firmador L. Gasle Fernández

