

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



445404

(10) ES	(11) NÚMERO DE PATENTE	(10) AT
(21)	(12) FECHA DE PRESENTACION	
(22)	21 FEB. 1976	

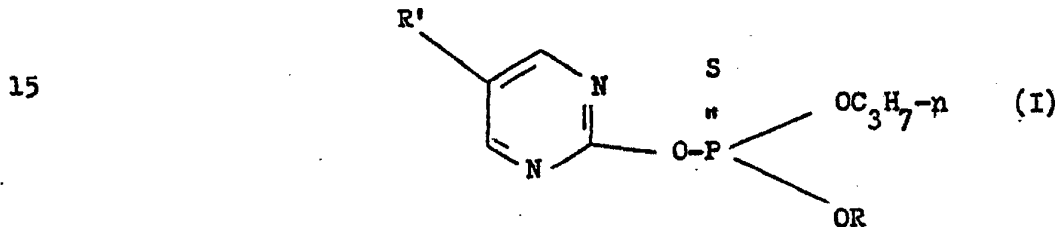
## PATENTE DE INVENCION

(13) PRIORIDADES (23) NÚMERO	(14) FECHA	(15) PAIS
P 25 07 702.5	22 de Febrero de 1.975	Alemania
(16) FECHA DE PUBLICIDAD	(17) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(18) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07F/A01N	
(19) TITULO DE LA INVENCION		
Procedimiento para preparar ésteres de ácidos pirimidin- (2)il-tionofosfóricos.		
(20) SOLICITANTE (21)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT., entidad alemana.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
(22) INVENTOR (ES)		
1) Fritz Maurer                      2) Hans-Jochem, Riebel 3) Ingeborg Hammann,            4) Wolfgang Behrenz 5) Berbhard Homeyer		
(23) INVENCION (ES)		
(24) REPRESENTANTE		
D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET.		

1 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos ésteres de ácidos pirimidin(2)il-tionofosfóricos, útiles como insecticidas y acaricidas.

5 Ya es conocido que ésteres de ácidos pirimidiniltionofosfóricos, por ejemplo los ésteres de ácidos O,O-dimetil-, respectivamente O,O-diethyl-O-pirimidin(2)il-, y O,O-diethyl-O-[2-isopropil-4-metil-pirimidin(6)il]-tionofosfóricos, tienen propiedades insecticidas y acaricidas (compárese: Patentes norte-americanas Nos. 3.741.968 y 10 2.754.243).

Se ha encontrado que los nuevos ésteres de ácidos pirimidin(2)il-tionofosfóricos de la fórmula



en la cual

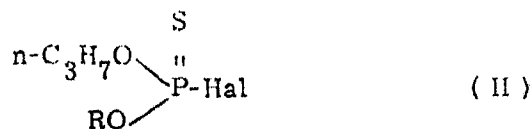
20 R representa metilo o etilo y

R' halógeno,

tienen un excelente efecto insecticida y acaricida.

Además se ha encontrado que los nuevos ésteres de ácidos pirimidin(2)il-tionofosfóricos de la consti- 25 tución (I) son obtenidos si halogenuros de diésteres de

1 ácidos O,O-dialquiltionofosfóricos de la fórmula



en la cual

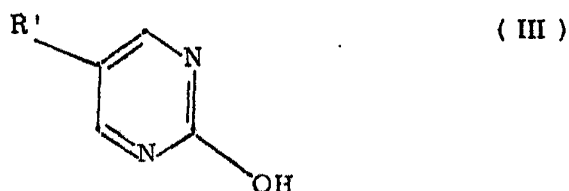
5

R tiene el significado arriba indicado y

Hal significa un átomo de halógeno, preferiblemente de cloro,

se hacen reaccionar con 2-hidroxipirimidinas de la fórmula

10



en la cual

R' tiene el significado arriba indicado,

15

eventualmente en presencia de aceptores de ácido, o con las sales alcalinas, alcalinotérreas o de amonio de las 2-hidroxipirimidinas.

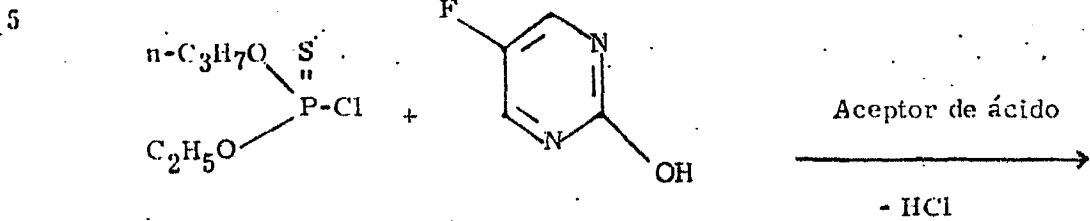
20

Sorprendentemente, los ésteres de ácidos pirimidin(2)il-tiono-fosfóricos (I) según la invención se distinguen por un efecto insecticida - también contra insectos habitantes en el suelo - y acaricida superior a aquel de los correspondientes compuestos anteriormente conocidos del estado de la técnica de una constitución análoga y de igual orientación de actividad. Los productos de acuerdo con la presente invención representan por ende un verdadero enriquecimiento de la técnica.

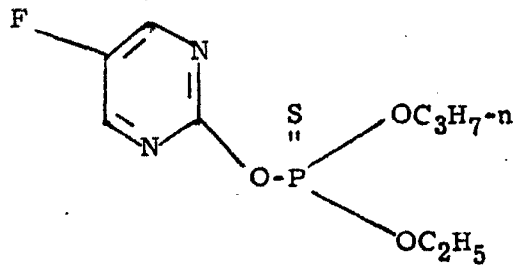
25

Si como sustancias de partida se emplean,

1 por ejemplo, cloruro de diéster de ácido O-n-propil-O-etil-tiono-  
fosfórico y 2-hidroxi-5-fluorpirimidina, el desarrollo de la reacción  
puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:



10



15

Los halogenuros de diésteres de ácidos  
O, O-dialquiltiono-fosfóricos y las 2-hidroxipirimidinas, que pueden ser  
empleados como materiales de partida, están terminantemente defini-  
dos en forma general por las fórmulas ( II ) y ( III ). En las mismas,  
sin embargo,

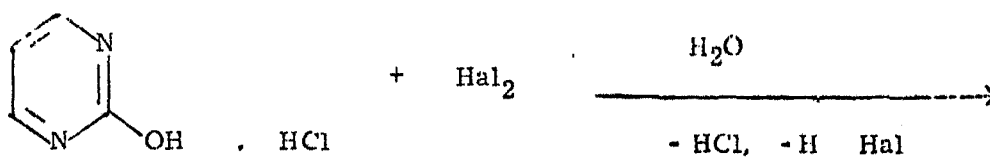
20

R' representa cloro o bromo.

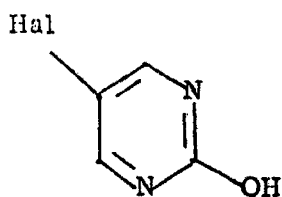
Los halogenuros de diésteres de ácidos  
O, O-dialquiltionofosfóricos ( II ) están descriptos en la literatura y son  
obtenibles según procedimientos usuales. Los derivados de 2-hidroxi-  
pirimidna ( III ) pueden ser obtenidas de tal manera que el hidrocioruro

25

1 de la 2-hidroxipirimidina que es preparado a partir de 1, 1, 3, 3-tetra-  
metoxipropano y úrea en solución alcohólica con ácido clorhídrico  
(compárese: Patente norteamericana No. 3.741.968), se hace reaccio-  
nar en solución acuosa con halógeno elemental, de acuerdo con la  
5 siguiente ecuación:



10



15

Como ejemplos de los derivados de 2-  
hidroxipirimidina ( III ) a aplicar, en detalle sean mencionadas las 2-  
hidroxi-5-fluor-, -5-cloro-, -5-bromo- y 5-yodo-pirimidinas.

20

El procedimiento de producción es realiza-  
do preferiblemente con el empleo concomitante de disolventes y dilu-  
yentes apropiados. Como tales entran en consideración prácticamente  
todos los disolventes orgánicos inertes. A estos pertenecen particu-  
larmente hidrocarburos alifáticos y aromáticos, eventualmente clora-  
dos, tales como benceno, tolueno, xileno, bencina, cloruro de meti-  
leno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno o éteres,  
por ejemplo éter dietílico y eter dibutílico, dioxano; además,

25

1           cetonas, por ejemplo, acetona, metiletil-, metiliospropil- y metiliso-  
butilcetona; además, nitrilos, tales como los aceto- y propionitrilos.

          Como aceptores de ácido pueden encontrar  
aplicación todos los usuales agentes ligadores de ácido. Comprobaron  
5           ser particularmente eficaces carbonatos y alcoholatos de álcali, tales  
como los carbonatos, metilatos o etilatos de sodio y de potasio;  
además, aminas alifáticas, aromáticas o heterocíclicas. Por ejemplo,  
trietilamina, trimetilamina, dimetilnilina, dimetilbenzilamina y  
piridina.

10                           La temperatura de reacción puede ser  
variada dentro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja  
entre 10 y 100, preferiblemente entre 35 y 60°C.

          La reacción se lleva a cabo generalmente  
a la presión normal.

15                           Para la realización del procedimiento, por  
lo general, se aplican las sustancias de partida en relaciones equimola-  
res. Un exceso de uno u otro de los componentes de reacción no apar-  
ta generalmente ninguna ventaja esencial. La reacción es llevada a  
cabo preferiblemente en presencia de uno de los precitados disolven-  
20           tes, eventualmente en presencia de un aceptor de ácido a las tempera-  
turas indicadas. Al cabo de un tiempo de reacción de una a varias ho-  
ras, en la mayoría de los casos a temperatura elevada, se enfría la  
mezcla de reacción, se la vierte en agua y se la recoge en un disolven-  
te orgánico, por ejemplo tolueno. Subsiguientemente se elabora la mez-  
25           cla de reacción en forma usual por deshidratación de la fase orgánica

1 y evaporación del disolvente.

Los nuevos compuestos se presentan en forma de aceites que no pueden ser destilados sin descomposición, pero que pueden ser librados de los últimos componentes volátiles y así purificados por la llamada "destilación inicial", vale decir, por  
5 calentamiento prolongado bajo presión reducida a temperaturas moderadamente elevadas. Para su caracterización sirve el índice de refracción.

Como ya se ha mencionado varias veces,  
10 los ésteres de ácidos pirimidín(2)il-tionofosfóricos según la invención se distinguen por una sobresaliente eficacia insecticida - también contra insectos habitantes en el suelo - y acaricidas. Actúan contra parásitos de plantas, de higiene, así como de provisiones y, a una baja fitotoxicidad, tienen un buen efecto contra insectos tanto chupadores,  
15 como mordedores, y ácaros, en parte también contra nematodos.

Por esta razón, los compuestos según la invención pueden ser aplicados como agentes parasiticidas con buen resultado en la tarea de la protección de plantas, además en el sector de la higiene y de la protección de provisiones.

20 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  
25 preembrionales, de artrópodos (nematodos), hongos fitopatógenos, en

1           cuanto son conocidos como parásitos, respectivamente agentes pató-  
genos, en la agricultura, en la silvicultura, en el sector de la protec-  
ción de provisiones y materiales, así como de la higiene.

A los parásitos de la agricultura,

5           de la silvicultura, así como de provisiones y materiales y antihigie-  
nicos pertenecen:

del género de isópodos, por ejemplo *Oniscus asellus*, *Armadillidium*  
*vulgare*, *Porcellio scaber*,

del género de diplópodos, por ejemplo *Blaniulus guttulatus*,

10          del género de chilópodos, por ejemplo *Geophilus carpophagus*,  
*Scutigera spec.*,

del género de simphyla, por ejemplo *Scutigera immaculata*,

del género de arácnidos, por ejemplo *Scorpio maurus*, *Latrodectus*  
*mactans*,

15          del género de ácaros, por ejemplo *Acarus siro*, *Argas reflexus*,

*Ornithodoros moubata*, *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*,

*Phyllocoptura oleivora*, *Boophilus microplus*, *Rhipicephalus evertsi*,

*Sarcoptes scabiei*, *Tarsonemus spec.*, *Bryobia praetiosa*, *Panonychus*

*citri*, *Panonychus ulmi*, *Tetranychus telarius*, *Tetranychus tumidus*,

20          *Tetranychus urticae*, del género de tisanuros, por ejemplo *Lepisma*  
*saccharina*,

del género de Collembola, por ejemplo *Onychiurus armatus*,

del género de ortópteros, por ejemplo *Blatta orientalis*, *Periplaneta*

*americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domes-*

25          *ticus*, *Gryllotalpa spec.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melano-*

- 1 plus differentialis, Schistocerca gregaria,  
del género de dermápteros, por ejemplo Forficula auricularia,  
del género de isópteros, por ejemplo Reticulitermes spec.  
del género de anopluros, por ejemplo Phylloxera vastatrix, Pemphigus  
5 spec., Pediculus humanus corporis,  
del género de tisanópteros, por ejemplo Hercinothrips femoralis,  
Thrips tabaci,  
del género de heterópteros, por ejemplo Eurygaster spec, Dysdercus  
intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus,  
10 Triatoma spec.  
del género de homópteros, por ejemplo Aleurodes brassicae, Bemisia  
tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne bra-  
ssicae, Cryptomyzus ribis, Doralis fabae, Doralis pomi, Eriosoma la-  
nigerum, Hyalopterus arundinis, Macrosiphum avenae, Myzus cerasi,  
15 Myzus persicae, Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spec.  
Euscelis bilobatus, Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia  
oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii,  
Aspidiotus hederae, Pseudococcus spec., Psylla spec.  
del género de lepidópteros, por ejemplo Pectinophora gossypiella, Bu-  
20 palus piniarius, Cheimantobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hypo-  
nomeuta padella, Plutella maculipennis, Malacosoma neustria,  
Euproctis chryorrhoea, Lymantria spec., Bucculatrix thurberiella,  
Phyllocnistis citrella, Agrótis spec., Euxoa spec., Feltia spec.,  
Earias insulana, Heliothis spec., Laphygma exigua, Mamestra brassi-  
25 cae, Panolis flammea, Prudenia litura, Spodoptera spec., Trichoplusia

- 1 ni, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris spec.*, *Chilo spec.*, *Pyrausta nubilalis*,  
*Ephestia künniella*, *Galleria mellonella*, *Cacoecia podana*, *Capua*  
*reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona*  
*magnanima*, *Tortrix viridana*, del género de coleópteros, por ejemplo,  
5 *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*,  
*Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*,  
*Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica spec.*,  
*Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria spec.*,  
*Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus spec.*, *Sitophilus spec.*,  
10 *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus*  
*assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes spec.*, *Trogoderma spec.*,  
*Anthrenus spec.*, *Attagenus spec.*, *Lyctus spec.*, *Meligethes aeneus*,  
*Ptinus spec.*, *Niptus hololeucus*, *Gibbium psylloides*, *Tripolium spec.*,  
*Tenebrio molitor*, *Agriotes spec.*, *Conoderus spec.*, *Melolontha*  
15 *melolontha*, *Amphimallus solstitialis*, *Costelytra zealandica*,  
del género de himenópteros, por ejemplo *Diprion spec.* *Hopllocampa*  
*spec.*, *Lasius spec.*, *Monomorium pharaonis*, *Vespa spec.*,  
del género de dípteros, por ejemplo *Aedes spec.*, *Anopheles spec.*,  
*Culex spec.*, *Drosophila melanogaster*, *Musca domestica*, *Fannia spec.*,  
20 *Stomoxys calcitrans*, *Hypoderma spec.*, *Bibio hortulanus*, *Oscinella*  
*frit*, *Phorbia spec.*, *Pegomyia hyoscyami*, *Calliphora erythrocephala*,  
*Lucilia spec.*, *Chrysomyia spec.*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*,  
*Tipula paludosa*,  
del género de sifonápteros, por ejemplo *Xenopsylla cheopis*.

1 en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones,  
polvos arrojables, suspensiones, polvos, preparados de espolvorear,  
espumas, pastas, polvos solubles, granulados, aerosoles, concentra-  
dos de suspensión-emulsión, polvos desinfectantes de semillas,  
5 sustancias naturales y sintéticas impregnadas con sustancias activas,  
encapsulaciones finísimas en sustancias polímeras y en envolturas  
para semillas; además, en formulaciones para dispositivos de fumiga-  
ción, tales como cartuchos, latas, espirales y similares de fumigación,  
así como formulaciones de nebulización en frío y en caliente de volúmen  
10 ultrabajo.

Estas formulaciones son producidas en  
forma conocida, por ejemplo por mezclamiento de las sustancias acti-  
vas con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos, gases licuados  
puestos bajo presión y/o vehículos sólidos, eventualmente con el  
15 empleo de agentes tensioactivos, vale decir, emulsivos y/o agentes  
dispersantes y/o agentes espumantes. En el caso de la utilización del  
agua como diluyentes, pueden emplearse por ejemplo también disol-  
ventes orgánicos como disolventes auxiliares.

Entran en consideración esencialmente,  
20 como disolventes líquidos, Hidrocarburos aromáticos, tales como  
xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos; hidrocarburos aromáticos o  
alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro  
de metileno; hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano, o para-  
finas, por ejemplo fracciones de aceite mineral; alcoholes, tales como  
25 butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres; cetonas, tales como

1 acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona; disol-  
vente fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido de  
dimetilo, así como agua; como diluyentes o vehículos gaseosos licuados;  
tales líquidos que a la temperatura normal y a la presión normal son  
5 gaseosos, por ejemplo gases impelentes de aerosoles, tales como  
hidrocarburos halogenados; como vehículos sólidos; minerales naturales  
molidos, tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapul-  
guita, montmorillonita o tierra de diatomeas, o minerales sintéticos mo-  
lidos, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y  
10 silicatos; como emulsivos y agentes espumantes; emulsivos no ionógenos  
y aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, éteres  
de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo éteres alquilaril-  
poliglicólicos, sulfonatos alquílicos, sulfatos alquílicos y sulfonatos  
arílicos, así como hidrolizados de albúmina; como agentes dispersantes:  
15 por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

Las sustancias activas pueden estar presen-  
tes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas.

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

Las sustancias activas pueden ser aplicadas  
como tales, en forma de sus formulaciones o como formas de aplicación  
preparadas de las últimas. La aplicación es efectuada en forma usual,  
por ejemplo rociada, pulverización, nebulización, espolvoreo, espar-  
25 cimiento, fumigación, gasificación, riego, desinfección o incrustación.

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

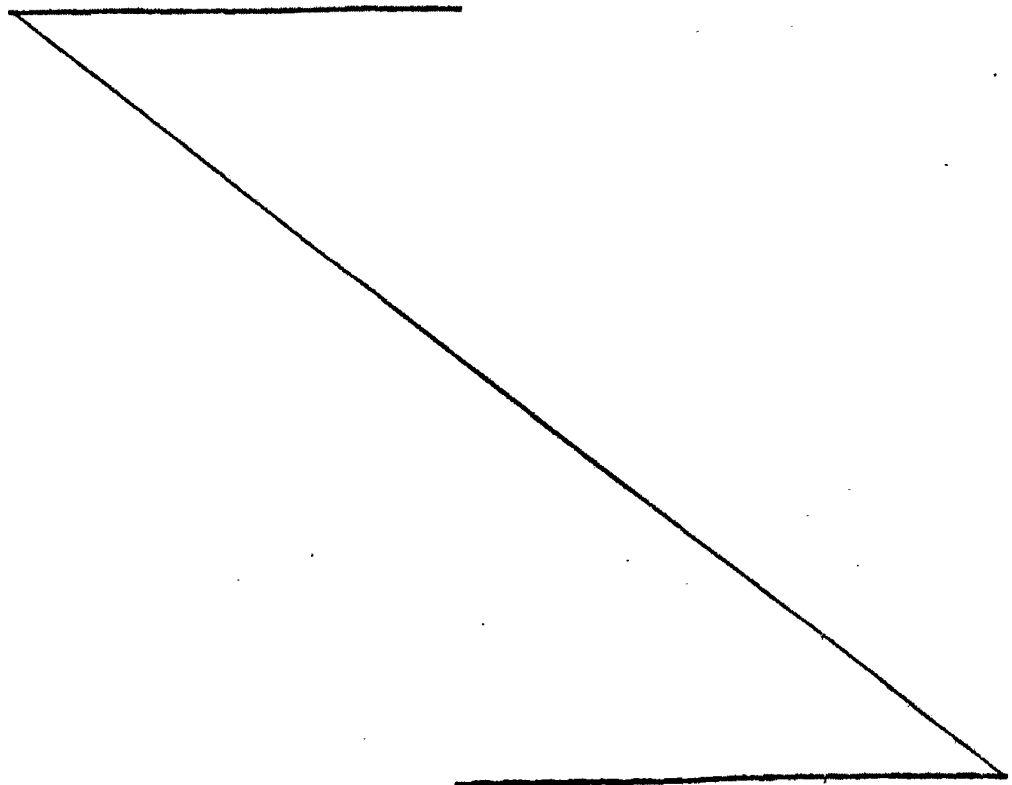
5 Las sustancias activas pueden ser emplea-  
das con buen resultado también en el llamado procedimiento de aplica-  
ción de volumen ultrabajo, donde es posible aplicar formulaciones  
de hasta un 95 % de sustancia activa o la sustancia activa sola al 100%.

10 En la aplicación contra parásitos antihi-  
giénicos y de provisiones, las sustancias activas se distinguen por un  
efecto residual excelente sobre madera y arcilla, así como por una bue-  
na resistencia sobre bases encaladas.

15

20

25



1 Ejemplo A

Ensayo con *Drosophila*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

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

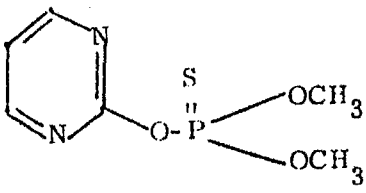
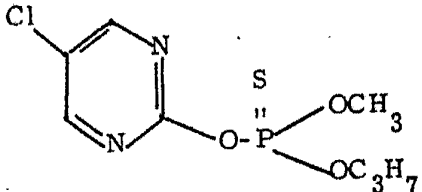
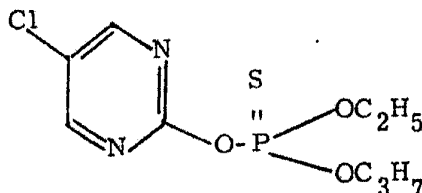
5 Para obtener una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente y con la cantidad indicada del emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

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 fue matada ninguna mosca.

20 Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación, y los resultados, constan en la siguiente tabla 1.

T A B L A 1  
( Ensayo con Drosophila )

Substancia activa	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 1 día
 <p>( conocido )</p>	<p>0,001</p> <p>0,0001</p>	<p>100</p> <p>0</p>
	<p>0,001</p> <p>0,0001</p>	<p>100</p> <p>100</p>
	<p>0,001</p> <p>0,0001</p>	<p>100</p> <p>100</p>

1 Ejemplo B

Ensayo con Laphygma

Disolvente: 3 partes en peso de 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 sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente y con la cantidad indicada del emulsionante y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

10

Se pulveriza la preparación de sustancia activa sobre hojas de algodón (*Gossypium hirsutum*) hasta su mojadura al grado de la formación de rocío, y sobre las hojas se colocan orugas de la noctuela (*Laphygma exigua*).

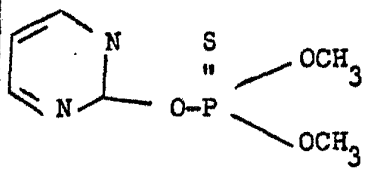
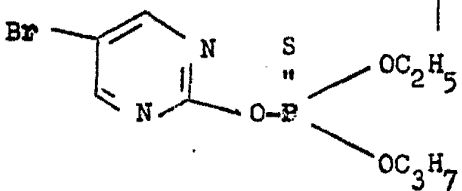
15

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 matada ninguna oruga,

Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados, constan en la siguiente Tabla 2:

T A B L A 2

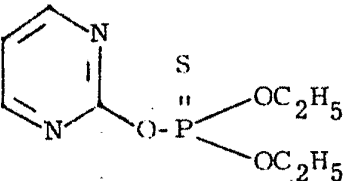
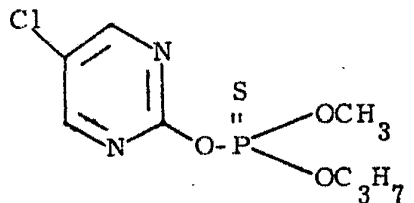
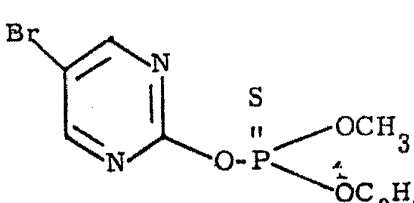
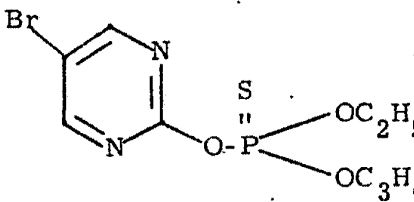
(Ensayo con Laphygma)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 3 días
 <p>(conocido)</p>	<p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>0</p>
	<p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p>



T A B L A 3

(Ensayo con Plutella)

Substancia activa	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 3 días
 <p>(conocido)</p>	<p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>0</p>
	<p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>95</p>
	<p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p>
	<p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p>

1 Ejemplo D

Ensayo con *Tetranychus* (resistente)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

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

5 Para obtener una preparación adecuada de  
substancia 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.

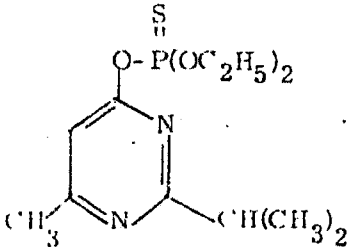
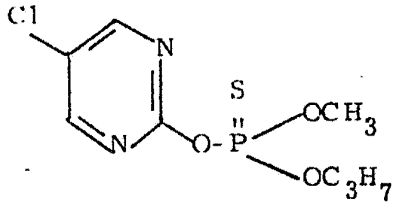
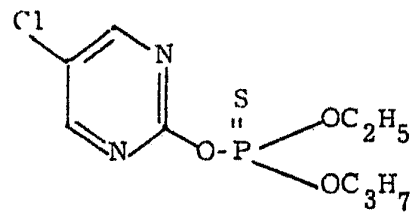
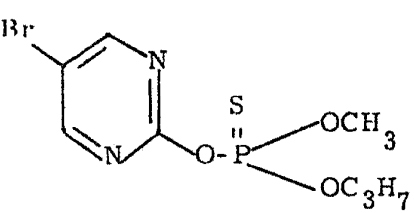
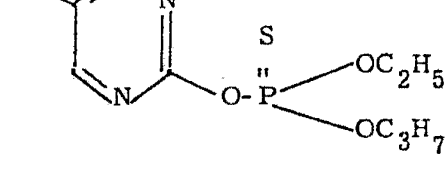
10 La preparación de sustancia activa es  
pulverizada sobre plantas de judías (chauchas) (*Phaseolus vulgaris*)  
de una altura de 10 a 30 cm. hasta su mojadura al grado de formación  
de gotas. Estas plantas de judías (chauchas) están fuertemente atacadas  
por todos los estados de desarrollo del ácaro hilador común o del  
15 ácaro hilador de la judía (chaucha) (*Tetranychus urticae*).

Al cabo de los tiempos indicados, se deter-  
mina la destrucción en %, significando 100% que fueron matados todos  
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 siguiente  
tabla 4:

T. A B L A 4

(Ensayo con *Tetranychus*)

Substancia activa	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 2 días
 <p>(conocido)</p>	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>95</p> <p>0</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>99</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>60</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>95</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>98</p>

1 Ejemplo E

Ensayo de concentración límite / insectos habitantes en el suelo I

Insecto de ensayo: Ceras de Phorbia 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  
substancia 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.

10 Se mezcla la preparación de sustancia acti-  
va intimamente con tierra. En ésto, la concentración de la sustancia  
activa en la preparación no tiene prácticamente ninguna importancia, deci-  
siva es tan solo la cantidad en peso de la sustancia activa por unidad de  
volúmen de la tierra, cuya cantidad se indica en ppm (= mg/litro). Se  
15 introduce la tierra en macetas y se dejan estas en reposo a la temperatu-  
ra ambiente.

Al cabo de 24 horas, se introducen los anima-  
les de ensayo en la tierra tratada y, al cabo de otros 2 a 7 días, se de-  
termina en % el grado de efecto de la sustancia activa, contándose los  
20 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.

Las sustancias activas, sus cantidades de  
25 aplicación y los resultados constan en la siguiente tabla 5:

T A B L A 5

Ensayo I con insecticidas en el suelo  
(Cresas de Phorbia antiqua en el suelo)

Substancia activa	Grado de destrucción en % a una concentración de la subst. activa de 5 ppm
<p>(conocido)</p>	0
<p>(conocido)</p>	0
	100
	100
	100

1        Ejemplo F

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

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

Para obtener una preparación adecuada de  
substancia 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.

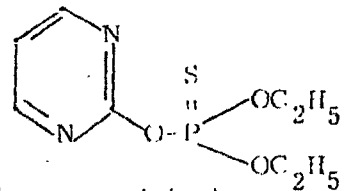
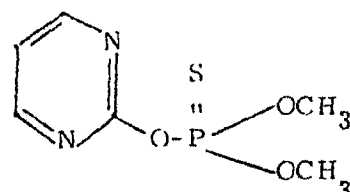
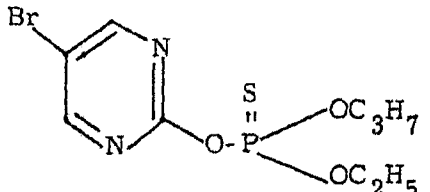
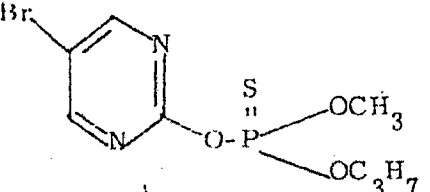
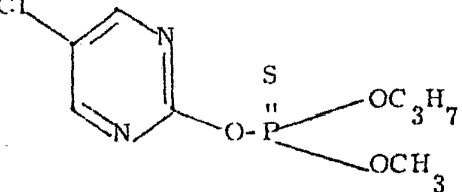
10                    Se mezcla la preparación de sustancia acti-  
va intimamente con tierra. En ésto, la concentración de la sustancia  
activa en la preparación no tiene prácticamente ninguna importancia, deci-  
siva es tan solo la cantidad en peso de la sustancia activa por unidad de  
volúmen de la tierra, cuya cantidad se indica en ppm(= mg/litro). Se  
15        introduce la tierra en macetas y se dejan estas en reposo a la temperatu-  
ra ambiente.

Al cabo de 24 horas, se introducen los anima-  
les de ensayo en la tierra tratada y, al cabo de otros 2 a 7 días, se de-  
termina en % el grado de efecto de la sustancia activa, contándose los  
20        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.

Las sustancias activas, sus cantidades de  
25        aplicación y los resultados constan en la siguiente tabla 6:

Ensayo con insecticidas en el suelo

(Larvas de Tenebrio molitor en el suelo)

Substancia activa	Grado de destrucción en % a una concentración de la substancia activa de 5 ppm
 <p>(conocido)</p>	0
 <p>(conocido)</p>	0
	100
	100
	100

1        Ejemplo G

Ensayo con larvas de mosquitos

Animales de ensayo: Larvas de *Aedes aegypti*

Disolvente: 99 partes en peso de acetona

5        Emulsivo: 1 parte en peso de éter bencilhidroxidifenilpoliglicólico:

Para obtener una preparación adecuada de sustancia activa, se disuelven 2 partes en peso de la sustancia activa en 1000 partes en volúmen del disolvente que contiene el emulsivo en la cantidad arriba indicada. La solución así obtenida es diluída con agua hasta las concentraciones menores deseadas.

10

Se introducen las preparaciones líquidas de sustancia activa en unos vasos y subsiguientemente en cada vaso se colocan unas 25 larvas de mosquitos.

Al cabo de 24 horas, se determina la destrucción en %, significando 100% que fueron matadas todas las larvas, mientras que 0% significa que no fue matada ninguna larva.

15

Las sustancias activas, sus concentraciones, los animales de ensayo y los resultados constan en la siguiente tabla ?:

20

25

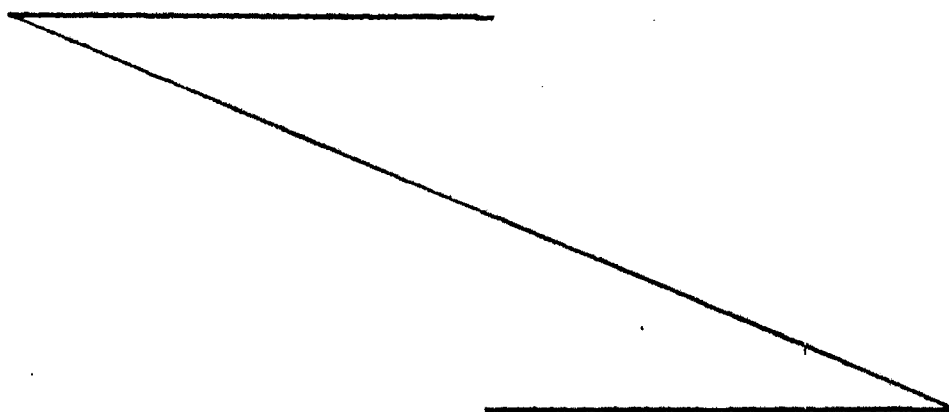
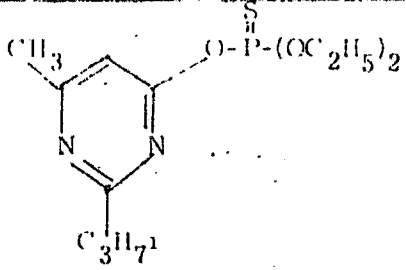
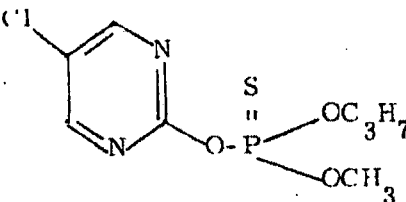
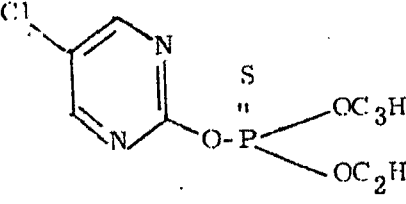
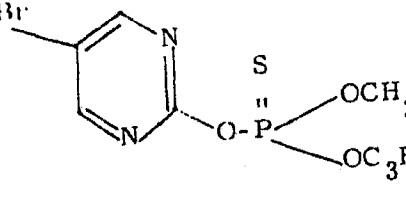
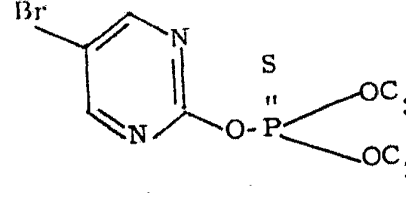
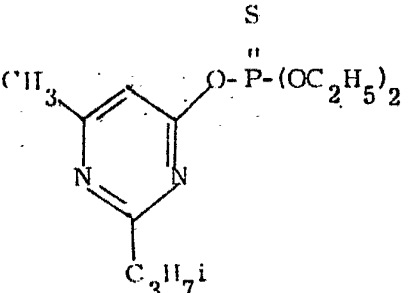
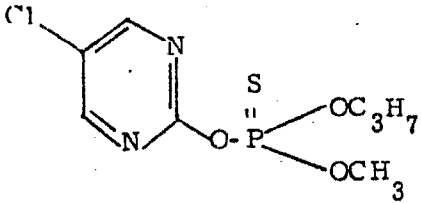
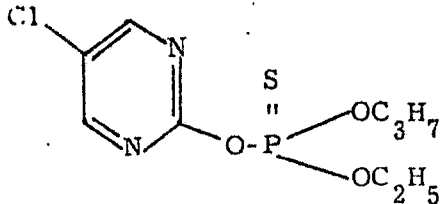
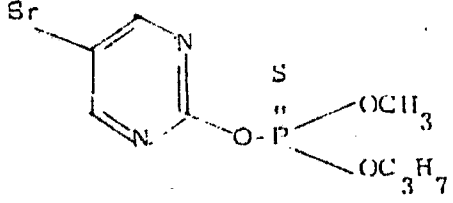
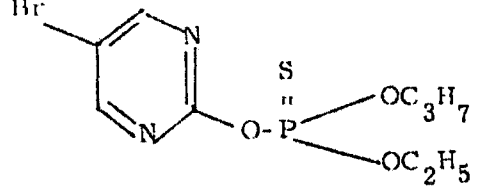


TABLE 7  
(Ensayo con larvas de mosquitos)

Substancia activa	Concentración de la subst. activa de la solución en ppm	Grado de destrucción en %
 <p>(conocido)</p>	<p>1</p> <p>0,1</p>	<p>100</p> <p>0</p>
	<p>1</p> <p>0,1</p>	<p>100</p> <p>80</p>
	<p>1</p> <p>0,1</p>	<p>100</p> <p>100</p>
	<p>1</p> <p>0,1</p>	<p>100</p> <p>100</p>
	<p>1</p> <p>0,1</p>	<p>100</p> <p>90</p>

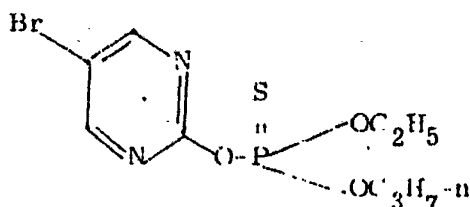


T A B L A 8  
(Ensayo de dosis letal DL/100 /*Sitophilus granarius*)

Substancia activa	Concentración de la subst. activa de la solución en %	Grado de destrucción en %
 <p style="text-align: center;">(conocido)</p>	<p style="text-align: center;">0,02</p> <p style="text-align: center;">0,002</p>	<p style="text-align: center;">100</p> <p style="text-align: center;">0</p>
	<p style="text-align: center;">0,002</p>	<p style="text-align: center;">100</p>
	<p style="text-align: center;">0,002</p>	<p style="text-align: center;">100</p>
	<p style="text-align: center;">0,002</p>	<p style="text-align: center;">100</p>
	<p style="text-align: center;">0,002</p>	<p style="text-align: center;">100</p>

Ejemplos de Preparación

Ejemplo 1

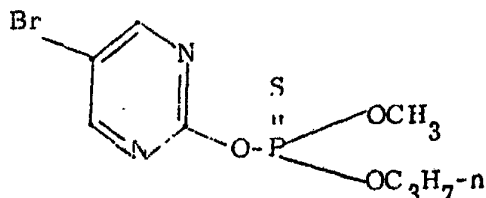


Una mezcla de 23,3 g (0,12 moles) de la sal sódica de 2-hidroxi-5-bromopirimidina, de 200 ml de acetocitrilo y de 20,3 g (0,1 mol) de cloruro de diéster de ácido O-etil-O-propil-tionofosfórico, es agitada durante 48 horas a 50°C. Entonces se agregan 400 ml de tolueno a la mezcla de reacción y se la lava dos veces, cada vez con 300 ml de agua. Se deshidrata la fase orgánica con sulfato de sodio y se la libra del disolvente en vacío. El residuo es sometido a la llamada destilación inicial. Así se obtienen 26,5 g (78% de la teoría) de éster de ácido O-etil-O-propil-O-[5-bromopirimidin (2)il]-7-tionofosfórico en forma de un aceite parduzco claro del índice de refracción  $n_D^{20}$  : 1,5172.

10

15

Ejemplo 2

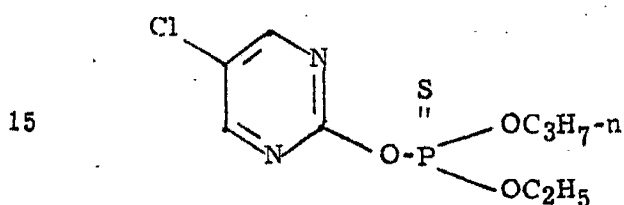


En una suspensión de 17,5 g (0,1 mol) de 2-hidroxi-5-bromopirimidina y de 20,7 g (0,15 moles) de carbonato

25

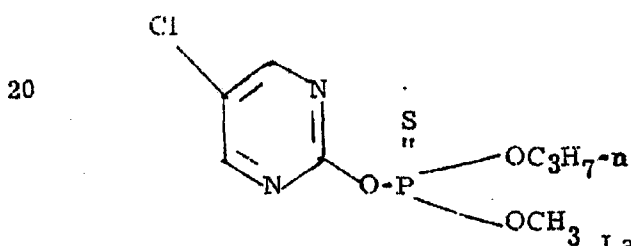
1 de potasio en 300 ml de acetonitrilo, se instilan 18,8 g (0,1 mol) de  
cloruro de diéster de ácido O-metil-O-propiltionofosfórico. Entonces  
se agita la mezcla durante 24 horas a 50°C; después de la adición de  
400 ml de tolueno, se lava dos veces, cada vez con 300 ml de agua y  
5 se deshidrata la fase orgánica con sulfato de sodio. El disolvente es  
eliminado por destilación en vacío; el residuo es sometido a la llama-  
da destilación inicial. De esta manera se obtienen 15 g (46 % de la teo-  
ría) de éster de ácido O-metil-O-propil-O-[5-bromopirimidín (2)  
il]-tionofosfórico en forma de un aceite pardo del índice de refracción  
10  $n_D^{26}$  : 1,5306.

Según cualquiera de estos procedimientos  
pueden prepararse los siguientes compuestos:



Rendimiento: 24 % de la teoría  
Índice de refracción  $n_D^{24}$ : 1,5119

y

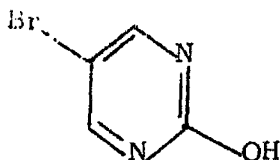


Rendimiento: 35 % de la teoría  
Índice de refracción  $n_D^{22}$ : 1,5274

La preparación de los derivados de 2-  
hidroxipirimidina ( III ) que encuentran aplicación como sustancias de  
partida, puede ser efectuada en la forma a continuación descripta.

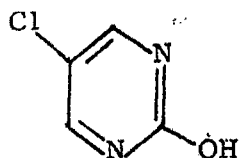
25

Ejemplo a)



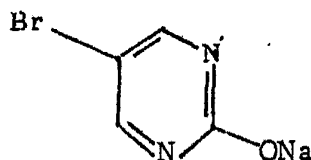
En una solución de 132,5 g ( 1 mol) de hidrocloreuro de 2-hidroxi-pirimidina en 160 ml de agua se instilan a la temperatura ambiente 168 g (1,05 moles) de bromo. Se calienta la mezcla hasta 80°C, se la sigue agitando durante 15 minutos a esta temperatura y entonces se la enfría hasta 10°C. Se recoge por succión el producto precipitado y se lo lava ulteriormente con agua. De esta manera se obtienen 147 g ( 84 % de la teoría) de 2-hidroxi-5-bromopirimidina en forma de un polvo debilmente amarillo del P. f. > 250°C.

Análogamente se prepara, con un rendimiento al 45%, el compuesto



Del P. f. = 218°C (descomposición)

Ejemplo b)



A una solución de 67 g de hidróxido de potasio (1,2 moles) en 200 ml de agua se agregan a la temperatura ambiente 118 g (0,67 moles) de 2-hidroxi-5-bromopirimidina, y se

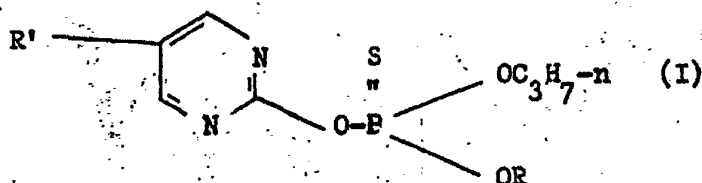
1 agita hasta que se haya disuelto todo. En la mezcla se distri-  
buyen entonces 250 ml de una solución saturada de cloruro  
de sodio y se recoge por succión el producto precipitado. Así  
se obtienen 95 g (72 % de la teoría) de la sal sódica de 2-hi-  
5 droxi-5-bromopirimidina en forma de un polvo incoloro del  
P.F. > 310°C.

Descrita suficientemente la natura-  
leza del invento, así como la manera de realizarse en la prác-  
tica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormen-  
10 te indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle  
en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

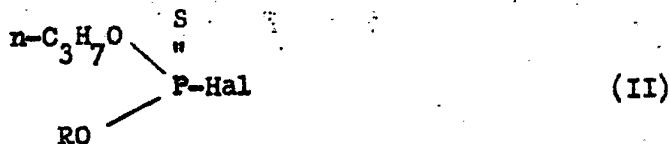
1.- Procedimiento para preparar és-  
teres de ácidos pirimidin(2)il-tionofosfóricos, de fórmula

15



20

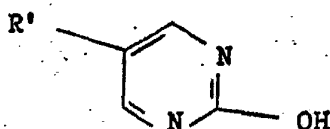
en la cual R representa metilo o etilo y R' es halógeno;  
caracterizado porque se hace reaccionar halogenuros de diés-  
teres de ácidos O,O-dialquiltionofosfóricos de fórmula



25

en la cual R tiene el significado arriba indicado y Hal  
significa un átomo de halógeno, preferiblemente cloro, con

1 2-hidroxipirimidinas de fórmula



(III)

5 en la cual R' tiene el significado arriba indicado, eventual-  
mente en presencia de aceptores de ácido y de disolventes o  
con las correspondientes sales alcalinas, o alcalinotérreas  
o de amonio de las 2-hidroxipirimidinas, a temperaturas en-  
tre 10 y 100°C, preferiblemente entre 35 y 60°C.

10

2.- Procedimiento para preparar és-  
teres de ácidos pirimidin(2)il-tionofosfóricos, tal y como  
queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 33 hojas escri-  
tas a máquina por una sola cara.

15

Madrid, 21 FEB. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

CONSEJO DE ADMINISTRACIÓN Y COMITÉ  
de Representación de los Trabajadores