



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			25 JUN 1976		

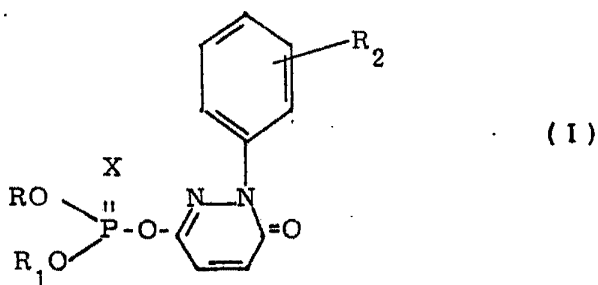
PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 25 28 692.4	27 de junio de 1.975	Rep. Federal Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07F//A01N	
54 TITULO DE LA INVENCION		
Procedimiento para preparar ésteres de ácidos piridacnil-fosfóricos y -tionofosfóricos.		
71 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Wolfgang Hofer, Fritz Maurer, Hans-Jochem Riebel, Ingeborg Hammann, Wolfgang Behrenz.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO.		

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar ácidos piridacínilfosfóricos y -tionofosfóricos que tienen propiedades insecticidas y acaricidas.

Ya es conocido que ésteres de ácidos O,O-dialquil-O-piridacínilfosfóricos y -tionofosfóricos, por ejemplo el éster del ácido O,O-dietil-O-[1-fenil-piridacin(3)il]-fosfórico, respectivamente -tionofosfórico, tienen propiedades insecticidas y acaricidas (compárese: Patente norte-americana No. 2.759.937).

Ahora se ha encontrado que los nuevos ésteres de ácidos piridacínilfosfóricos y -tionofosfóricos de la fórmula



en la cual representan

R metilo o etilo,

R<sub>1</sub> alquilo con 3 a 5 átomos de carbono o alcoxilquilo con 1 a 3 átomos de carbono por radical alquilo,

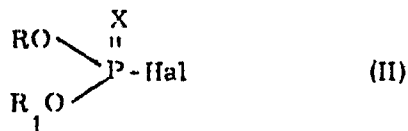
R<sub>2</sub> hidrógeno, nitro, halógeno o alquilo de bajo peso molecular y

X oxígeno o azufre,

tienen fuertes propiedades insecticidas y acaricidas.

Además se ha encontrado que se obtienen los nuevos piridacínilfosfóricos y -tionofosfóricos de la fórmula (I), si halogenuros de

diésteres de ácidos fosfóricos, respectivamente tionofosfóricos de la fórmula



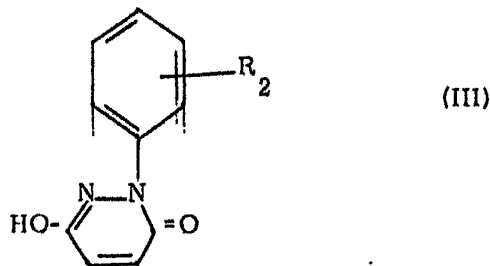
en la cual

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

Hal representa halógeno, preferiblemente cloro,

se hacen reaccionar con derivados de 1-fenil-3-hidroxi-piridacina(6)

de la fórmula



en la cual

R<sub>2</sub> tiene el significado arriba indicado,

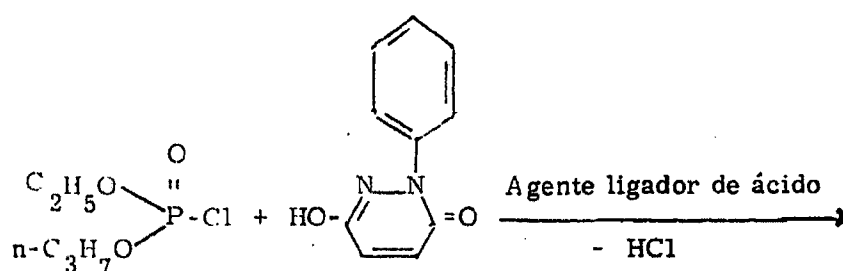
eventualmente en presencia de un aceptor de ácido y eventualmente en presencia de un disolvente.

Sorprendentemente, los ésteres de ácidos piridacini-fosfóricos y -tionofosfóricos de acuerdo con la invención, muestran un efecto insecticida y acaricida mejor que los correspondientes compuestos anteriormente conocidos de una constitución análoga y de igual orientación de actividad. Por consiguiente, los productos según la presente invención, representan un verdadero enriquecimiento de la técnica.

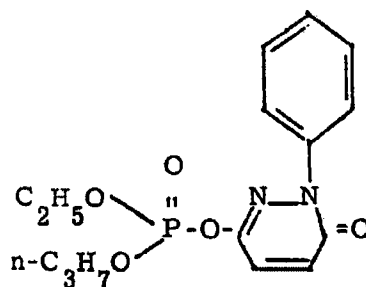
Si, como materiales de partida, se emplean, a

1 título de ejemplo, cloruro de diéster de ácido O-etil-O-n-propil-fosfórico  
y 1-fenil-3-hidroxi-6-oxo-piridacina, el desarrollo de la reacción puede  
ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:

5



10



15

Las sustancias de partida a emplear están  
terminantemente definidas en forma general por las fórmulas (II) y (III).  
En las mismas, sin embargo, representan

$R_1$  preferiblemente alquilo lineal o ramificado con 3 o 4 átomos de  
carbono, metoximetilo o etoxietilo,

20

$R_2$  preferiblemente hidrógeno, nitro, cloro, metilo o etilo y

X preferiblemente azufre.

Los halogenuros de diésteres de ácidos fosfóricos  
y tionofosfóricos (II) a emplear como sustancias de partida, son conocidos  
y pueden ser preparados según procedimientos conocidos de la literatura.

25

1 lo mismo que los derivados de 1-fenil-3-hidroxi-piridacina(6) (III)  
[compárese: Du Breuil, J. Org. Chem. 26 (1961), páginas 3382-3386].

Como ejemplos de los halogenuros de diésteres  
de ácidos fosfóricos y tionofosfóricos (II), en detalle sean mencionados:  
5 cloruros de diésteres de los ácidos O-metil-O-n-propil-, O-metil-O-  
isopropil-, O-metil-O-n-butil-, O-metil-O-n-iso-butil-, O-metil-  
O-sec-butil-, O-etil-O-n-propil-, O-etil-O-iso-propil-, O-etil-O-n-  
butil-, O-etil-O-iso-butil-, O-etil-O-sec-butil-O-etil-O-etiloxipropil-  
y O-etil-O-etiloxietil-fosfóricos y los correspondientes tiono-análogos.

10 Como ejemplos de los derivados de 1-fenil-3-  
hidroxi-piridacina(6)ona (III) a aplicar según el procedimiento, en detalle  
sean mencionadas: 1-fenil-, 1-[4-clorofenil]-, 1-[4-metilfenil]-,  
1-[3-clorofenil]-, 1-[3-metil-fenil]-, 1-[4-etilfenil]-,  
1-[3-etilfenil]-, 1-[3-nitrofenil]-3-hidroxi-piridacina (6) ona.

15 El procedimiento para la producción de los  
compuestos según la invención es realizado preferiblemente con el empleo  
concomitante de disolventes y diluyentes apropiados. Como tales entran en  
consideración prácticamente todos los disolventes orgánicos inertes. A  
éstos pertenecen particularmente hidrocarburos alifáticos y aromáticos  
20 eventualmente clorados, tales como benceno, tolueno, xileno, bencina,  
cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno,  
éteres, por ejemplo, éter dietílico y éter dibutílico, dioxano; además,  
cetonas, por ejemplo acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona y  
metilsobutilcetona; además, nitrilos, tales como acetonitrilo y propio-  
25 nitrilo.

1                    Como aceptores de ácidos pueden encontrar aplica-  
ción todos los usuales agentes ligadores de ácido. Comprobaron ser parti-  
cularmente eficaces los carbonatos y alcoholatos de álcali, tales como los  
carbonatos, metilatos y etilatos de sodio y de potasio; además, aminas ali-  
5                    fálicas, aromáticas o heterocíclicas, por ejemplo, trietilamina, trimetil-  
amina, dimetilanilina, dimetilbencilamina y piridina.

                    La temperatura de reacción puede variar dentro  
de un margen amplio. Por lo general, se trabaja entre 0° y 120° C, preferi-  
blemente entre 25° y 60° C.

10                    La reacción se lleva a cabo generalmente a la pre-  
sión normal.

                    Para la realización del procedimiento se aplican  
las sustancias de partida en cantidades equimolares. Un exceso de uno u otro  
de los componentes de reacción no aporta ninguna ventaja substancial. En  
15                    la mayoría de los casos, la reacción procede en uno de los precitados di-  
solventes a las temperaturas indicadas. Después de una agitación durante  
una a varias horas, se enfría la solución de reacción y se la vierte en un  
disolvente orgánico, por ejemplo tolueno. La fase orgánica es elaborada  
como usualmente por lavado, secamiento y destilación del disolvente.

20                    Los nuevos compuestos se presentan en forma  
de aceites que, en la mayoría de los casos, no pueden destilarse sin des-  
composición, pero que pueden librarse de los últimos componentes voláti-  
les y así purificarse por la llamada "destilación inicial", es decir, por un  
calentamiento prolongado bajo presión reducida a temperaturas moderada-  
25                    mente elevadas. Para su caracterización sirve el índice de refracción.

Como ya se ha mencionado varias veces, los ésteres de ácidos piridacilfosfóricos y -tionofosfóricos según la invención se distinguen por una eficacia insecticida y acaricida sobresaliente. Son eficaces contra parásitos de plantas, antihigiénicos y de provisiones y, a una baja fitotoxicidad, tienen un buen efecto contra insectos tanto chupadores como mordedores y contra ácaros.

Por esta razón, los compuestos según la invención pueden ser aplicados con buen resultado como parasiticidas en los sectores de la protección de plantas, así como de la higiene y de la protección de provisiones.

A los insectos chupadores pertenecen esencialmente pulgones (Aphidae), tales como el pulgón verde del duraznero (*Myzus persicae*), el pulgón negro de las habichuelas (*Doralis fabae*), el pulgón de la avena (*Rhopalosiphum padi*), el pulgón de las arvejas (*Macrosiphum pisi*), el pulgón de las papas (*Macrosiphum solanifolii*); además, el pulgón de agalla del grosellero (*Cryptomyzus korschelti*), el pulgón harinoso de manzanos (*Sappaphis mali*), el pulgón harinoso de ciruelos (*Hyalopterus arundinis*) y el pulgón negro de cerezos (*Myzus cerasi*); además, cochinillas (*Coccina*), por ejemplo, la cochinilla de la hiedra (*Aspidiotus hederac*) la cochinilla de los agrios (*Lecanium hesperidum*), así como el pulgón pegajoso (*Pseudococcus maritimus*) tisanópteros (*Thysanoptera*), tales como *Hercinothrips femoralis*, y chinches, por ejemplo, la chinche de las remolachas (*Piesma quadrata*), la chinche del algodón (*Dysdercus intermedius*), la chinche de cama (*Cimex lectularius*), la chinche feroz (*Rhodnius prolixus*) y la chinche de Chagas (*Triatoma infestans*); además, cigarras, tales como

1 *Euscelis bilobatus* y *Nephotettix bipunctatus*.

En cuanto a los insectos mordedores, principalmente han de mencionarse las orugas de mariposas (Lepidoptera), tales como la palomilla de las coles (*Plutelia maculipennis*), la lagarta peluda  
5 (*Lymantria dispar*), la esfinge ano de oro (*Euproctis chryorrhoea*), la oruga de librea (*Malacosoma neustria*) además, la noctuela de las coles (*mamestra brassicae*) y la noctuela de los sembrados (*Agrotis segetum*), la gran piéride de las coles (*Pieris brassicae*), la pequeña falena invernal (*Cheimatobia Brumata*), la lagarta pequeña de la encina (*Tortrix viridana*),  
10 la oruga negra de antiope (*Laphygma frugiperda*) y la rosquilla negra del algodón egipcio (*Prudenia litura*) además, la polilla de textiles (*Hyponomeuta padella*), la polilla de la harina (*Ephestia kühniella*) y la gran polilla de la cera (*Galleria mellonella*).

Además, a los insectos mordedores pertenecen  
15 los coleópteros (Coleoptera), por ejemplo, el gorgojo (*Sitophilus granarius*)= (*Calandra granaria*), la dorifora (*Leptinotarsa decemlineata*), la crisomela de la romaza (*Gastrophysa viridula*), la crisomela del rabano picante (*Phaedon cochleariae*), el escarabajo brillante de la colza (*Meligethes aeneus*), el coleóptero del frambueso (*Byturus tomentosus*), el gorgojo de  
20 las habichuelas (*Bruchidius = Acanthoscelides obtectus*), el dermesto (*dermestes frischi*), el escarabajo de Khapra (*Trogoderma granarium*), el gorgojo pardo rojizo de la harina de arroz o t ribolio castaño (*Tribolium castaneum*), el gorgojo del maíz (*Calandra o Sitophilus zeamais*), el anobio de pan (*Stegobium paniceum*), el tenebrio común (*Tenebrio molitor*) y la  
25 carcoma dentada de los cereales (*Oryzaephilus surinamensis*), pero

1 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*  
5 o *Rhyparobia madeirae*), la cucaracha negra de las cocinas (*Blatta orien-*  
*talis*), la cucaracha gigante (*Blaberus giganteus*) y la cucaracha gigante  
negra (*Blaberus fuscus*), así como *Henschoutedenia flexivitta*; además,  
ortópteros, por ejemplo el grillo (*Acheta domesticus*) comejenes, tales  
como los comejenes de tierra (*Reticulitermes flavipes*) e himenópteros,  
10 tales como las hormigas, la hormiga de la pradera (*Lasius niger*).

Los dípteros comprenden esencialmente las  
moscas, tales como las drosófilas (*Drosophila melanogaster*), la mosca  
de frutas del Mediterraneo (*Ceratitis capitata*), la mosca doméstica (*mus-*  
*ca domestica*), la pequeña mosca doméstica (*Fannia canicularis*), la mos-  
ca brillante (*Phormia aegina*) y el moscón azul de la carne (*Calliphora*  
15 *erythrocephala*), así como el tabano (*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*).

20 A los ácaros (*Acari*) pertenecen particularmente  
los ácaros hiladores (*Tetranychidae*), tales como el ácaro hilador de  
habichuelas (*Tetranychus telarius* = *Tetranychus althaeae* o *Tetranychus*  
*urticae*) y el ácaro hilador de los frutales (*Paratetranychus pilosus* =  
*Panonychus ulmi*), ácaros de agallas, por ejemplo el ácaro de agalla del  
25 grosellero (*Eriophyes ribis*) y tarsonemidos, por ejemplo el ácaro amarillo

1 o de la punta de brotes (*Hemitarsonemus latus*) y el ácaro del fresal o 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 como por una buena resistencia a álcalis sobre  
bases encaladas.

10 Las sustancias activas según la invención pueden  
ser llevadas a las siguientes formulaciones usuales, tales como soluciones,  
emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas se preparan  
en forma en sí conocida por ejemplo por mezclado de las sustancias acti-  
vas con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos, gases licuados que se  
encuentran bajo presión y/o sustancias portadoras sólidas, eventualmente  
15 bajo utilización de agentes tensioactivos, vale decir, emulsionantes y/o  
dispersantes y/o agentes espumantes. En caso de utilización de agua como  
diluyente, pueden utilizarse, como disolventes auxiliares por ejemplo tam-  
bién solventes orgánicos. Como disolventes líquidos entran basicamente  
en consideración: hidrocarburos aromáticos tales como xileno, tolueno,  
20 benceno o alquilnaftalenos, hidrocarburos aromáticos clorados o hidro-  
carburos alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o  
cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano, pa-  
rafinas por ejemplo fracciones de petróleo, alcoholes tales como butanol o  
glicol, así como sus éteres y ésteres, cetonas tales como acetona, metil-  
25 etilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, solventes polares fuertes

tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua, bajo agentes diluyentes o portadores gaseosos licuados, se entienden aquellos líquidos que son gaseosos a temperatura normal y bajo presión normal, por ejemplo gases propulsores de aerosol, tales como hidrocarburos halogenados por ejemplo, freón; como portadores sólidos entran en consideración minerales naturales molidos tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulguita, montmorillonita o tierra de diatomeas, y minerales sintéticos molidos, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos, como agentes emulsionantes y/o espumantes entran en consideración: emulsionantes no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres polioxietilénicos de ácidos grasos, éteres polioxietilénicos de alcoholes grasos, por ejemplo éter alquilarilpoliglicólico, alquilsulfonatos, alquilsulfatos y arilsulfonatos; como agentes dispersantes: por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

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

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

Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, en forma de sus formulaciones o en las formas de aplicación de ellas preparadas, tales como soluciones listas para el uso, concentrados emulsionables, emulsiones, suspensiones, espumas, polvos rociables, pastas, polvos solubles, agentes de espolvoreo y granulados. La aplicación

1 es efectuada en la forma usual, por ejemplo por rociada, pulverización,  
nebulización, espolvoreo, esparcimiento, fumigación, gasificación,  
riego, recubrimiento o incrustación.

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

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

#### Ejemplo A

Ensayo con *Plutella*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

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

15 Para obtener una preparación adecuada de subs-  
tancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la substancia activa con la can-  
tidad indicada del disolvente y con la cantidad indicada del emulsivo, y se  
diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

20 La preparación de substancia activa es rociada  
sobre hojas de col (*Brassica oleracea*) hasta su mojadura al grado de for-  
mación de rocío, y sobre las mismas se colocan orugas del arafuelo de  
las coles (*Plutella maculipennis*).

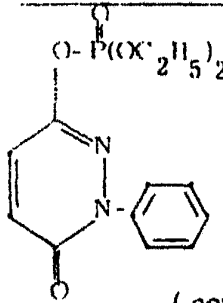
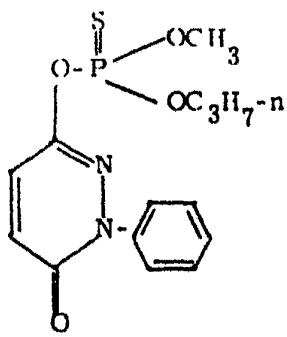
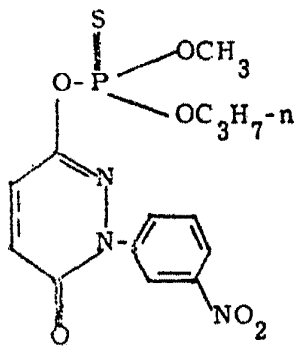
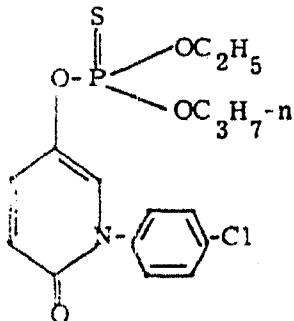
25 Al cabo de los tiempos indicados, se determina  
la destrucción en %, significando 100% que fueron matadas todas las orugas,  
mientras que 0% significa que no fue matada ninguna oruga.

Las substancias activas, sus concentraciones.

los tiempos de evaluación y los resultados constan en la siguiente Tabla 1.

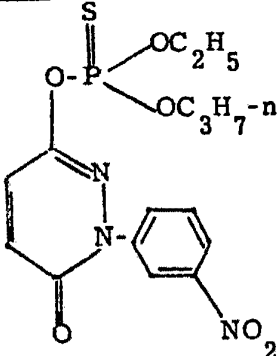
Tabla 1

( Ensayo con *Plutella* )

Substancia activa	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en % a cabo de 3 días
 <p>( conocido )</p>	0,1	100
	0,01	75
	0,001	0
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	70
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	90

T a b l a 1 (Continuación)

( Ensayo con *Plutella* )

Substancia activa	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 3 días
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100

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 substancia activa, se mezcla 1 parte en peso de substancia 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 Se pulveriza la preparación de substancia 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 substancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados, constan en la siguiente tabla 2:

Tabla 2

(Ensayo con Laphygma)

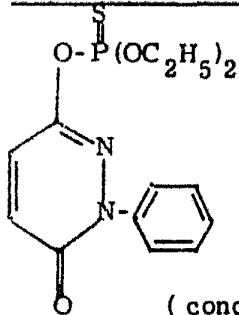
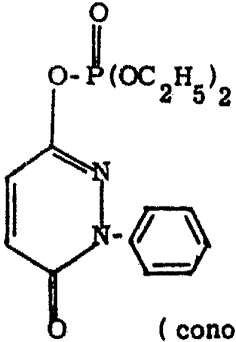
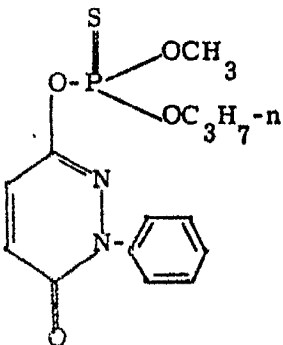
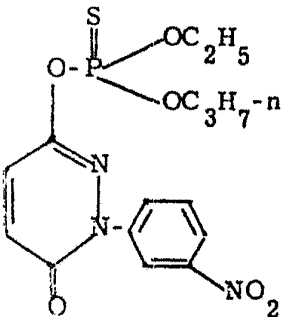
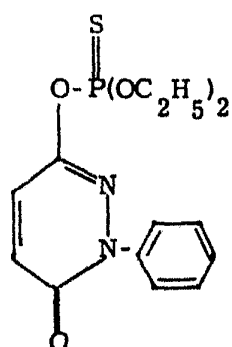
Substancia activa	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 3 días
 <p>(conocido)</p>	0,1	100
	0,01	100
	0,001	0
 <p>(conocido)</p>	0,1	100
	0,01	100
	0,001	0
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100



Tabla 3

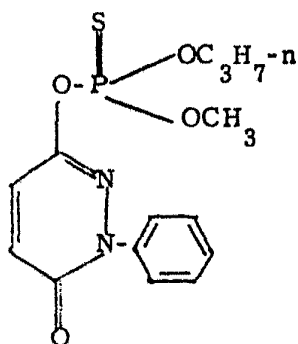
(Ensayo con Myzus)

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



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

( conocido )



0,1	100
0,01	100
0,001	90

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 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 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*).

15 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 fue matado ningún ácaro hilador.

Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados constan en la siguiente tabla 4:

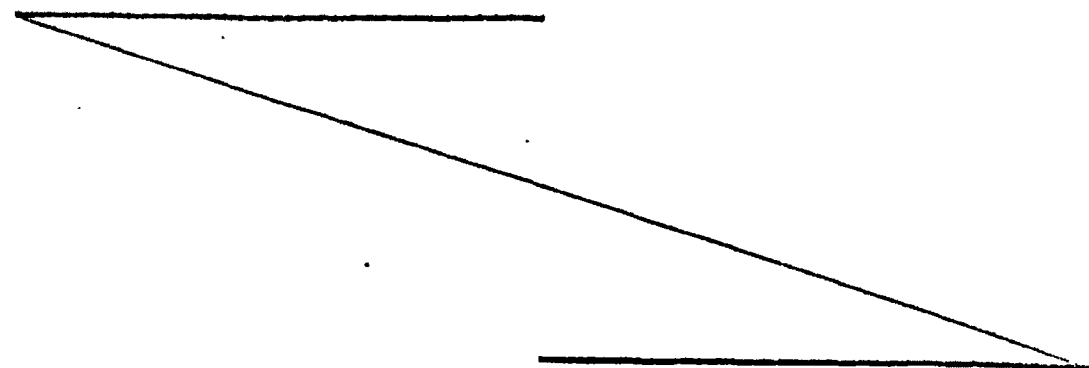
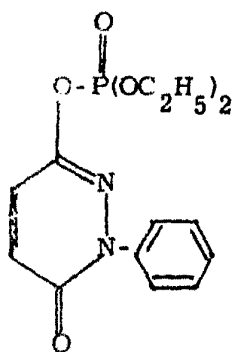


Tabla 4

( Ensayo con Tetranychus )

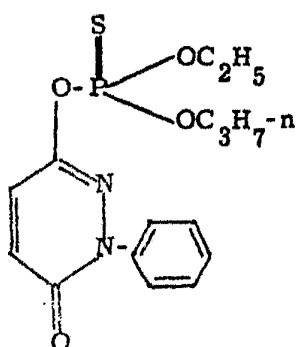
Substancia activa	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 2 días
-------------------	--	---



( conocido )

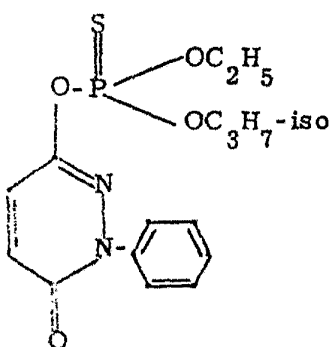
0,1

20



0,1

100



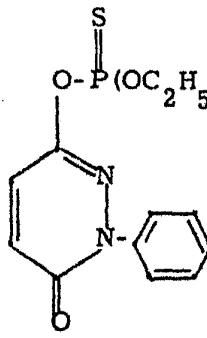
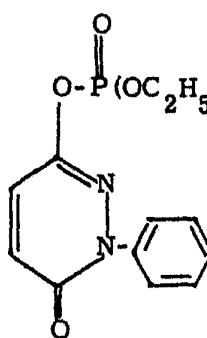
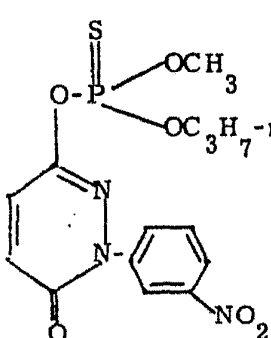
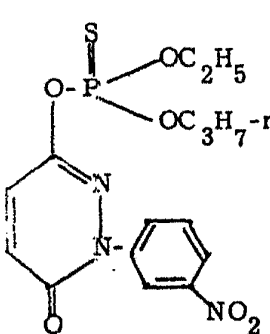
0,1

98



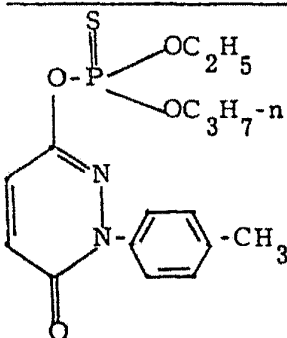
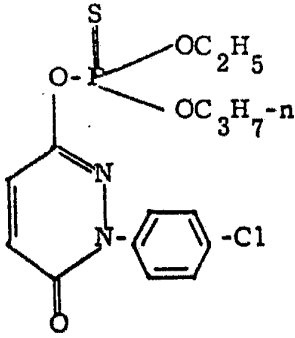
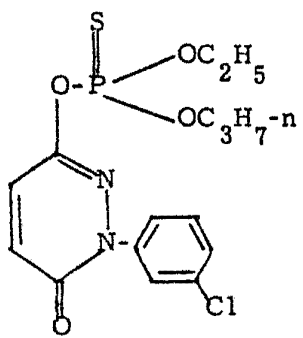
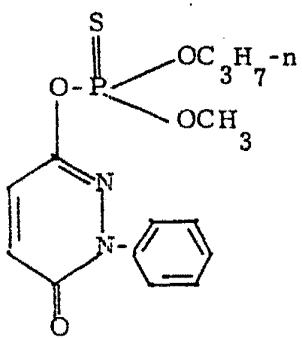
T a b l a 5

( Ensayo de dosis letal  $DL_{100}$  /Sitophilus granarius)

Substancia activa	Concentración de la subst. activa en la solución en %	Grado de destrucción en %
 <p>( conocido )</p>	0,2	100
	0,02	0
 <p>( conocido )</p>	0,2	100
	0,02	0
	0,2	100
	0,02	100
	0,2	100
	0,02	100

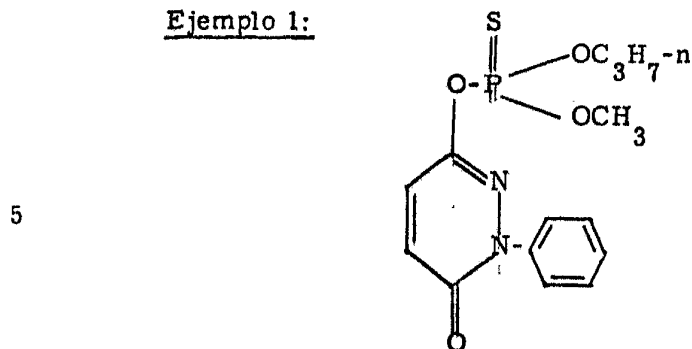
T a b l a 5 (Continuación)

( Ensayo de dosis letal  $DL_{100}$  /Sitophilus granarius)

Substancia activa	Concentración de la subst. activa en la solución en %	Grado de destrucción en %
	0,2	100
	0,02	100
	0,2	100
	0,02	100
	0,2	100
	0,02	95
	0,2	100
	0,02	100

1 Ejemplos de Preparación

Ejemplo 1:



10 En una suspensión de 18,8 g (0,1 mol) de 3-hidroxi-1-fenil-6-piridacinona y de 14,5 g (0,105 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-metil-O-n-propil-tionofosfórico. Se calienta durante 3 horas a 40°C, entonces se enfría y se vierte la mezcla de reacción en 200 ml de tolueno. Se lava la solución toluénica con una solución saturada de bicarbonato de sodio y con agua y se la seca con sulfato de sodio.

15 Después de la eliminación del disolvente por destilación y después de la llamada destilación inicial, se obtienen 24 g (71% de la teoría) de éster de ácido O-metil-O-n-propil-O-[1-fenil-6-piridacinon(3)il]-tionofosfórico en forma de un aceite amarillo con el índice de refracción  $n_D^{21} : 1,5696$ .

20 En forma análoga pueden prepararse los siguientes compuestos de la fórmula (I):

1	Ejem- plo N <sup>o</sup> .	X	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Rendimiento (% de la teo <sup>a</sup> ría)	Datos físicos (índice de refracción)
5	2	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	77	n <sub>D</sub> <sup>18</sup> : 1,5561
	3	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso	H	73	n <sub>D</sub> <sup>18</sup> : 1,5630
	4	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	H	68	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1,5521
	5	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	68	n <sub>D</sub> <sup>24</sup> : 1,5408
10	6	S	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	3-NO <sub>2</sub>	63	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1,5813
	7	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	3-NO <sub>2</sub>	67	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1,5675
	8	S	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	4-CH <sub>3</sub>	88	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> : 1,5484
15	9	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	4-CH <sub>3</sub>	92	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1,5478
	10	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	4-Cl	72	n <sub>D</sub> <sup>21</sup> : 1,5738
	11	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	3-Cl	77	n <sub>D</sub> <sup>21</sup> : 1,5689

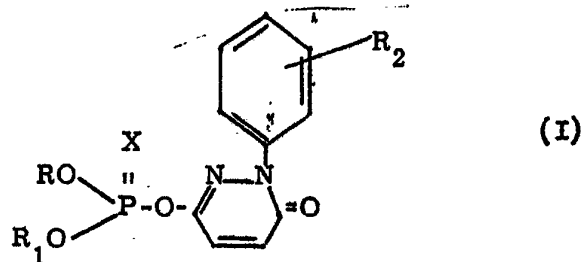
20 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

1

REIVINDICACIONES

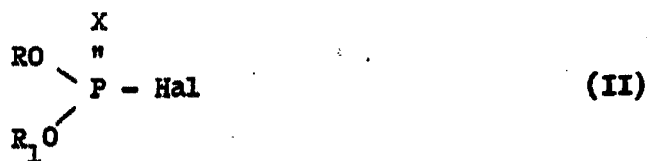
1.- Procedimiento para preparar ésteres de ácidos piridacínilfosfóricos y -tionofosfóricos, de fórmula:

5



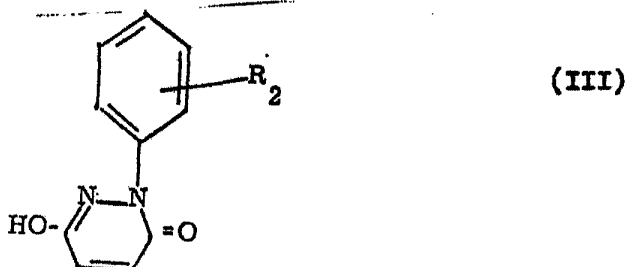
en la que R es metilo o etilo, R<sub>1</sub> es alquilo con 3 a 5 átomos de carbono o alcoxilalquilo con 1 a 3 átomos de carbono por radical alquilo, R<sub>2</sub> es hidrógeno, nitro, halógeno o alquilo de bajo peso molecular y X es oxígeno o azufre; caracterizado porque halogenuros de diésteres de ácidos fosfóricos, respectivamente tionofosfóricos, de fórmula:

15



20

en la cual R, R<sub>1</sub> y X tienen los significados arriba indicados y Hal representa halógeno, preferiblemente cloro, se hacen reaccionar con derivados de 1-fenil-3-hidroxi-piridacínona (6) de fórmula:



25

en la cual R<sub>2</sub> tiene el significado arriba indicado, eventual-

1 mente en presencia de un aceptor de ácido y eventualmente  
en presencia de un disolvente, a temperaturas entre 0 y 120°C,  
con preferencia entre 25 y 60°C.

2.- Procedimiento para preparar ésteres  
5 de ácidos piridacínílfosfóricos y -tionofosfóricos, tal y como  
queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 25 hojas escritas  
a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 JUN. 1976

10

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

RODRIGUEZ AGUIRRE Y CAÑAS  
Firmados L. Guzmán y otros

