



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO 449.718	10 A1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

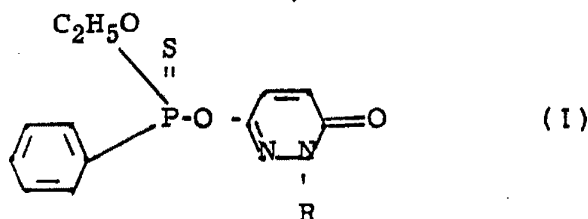
30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 25 31 340.0	12.7.75	Rep. Federal Alemana.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07F; A01N	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
54 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES DE ACIDOS O-ETIL-O-PIRIDACINILTIENOBENCENOFOSFONICOS DE EFECTO INSECTICIDA Y ACARICIDA.		
71 SOLICITANTE (S) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES) Dr. Wolfgang Hofer., Dr. Fritz Maurer., Dr. Hans-Jochen Riebel., Dr. Ingeborg Hammann., Dr. Wilhelm Stendel.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y COMEC.		

20 OCT. 1977

1 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar composiciones insecticidas y acaricidas, a base de nuevos ésteres de ácidos O-etil-O-piridaciniiltionobencenosulfónicos.

5 Ya es conocido que determinados ésteres de ácidos O-etil-O-piridaciniiltionobencenosulfónicos, por ejemplo el ester del ácido O-etil-O-[1,6-dihidro-6-oxo-piridazin (3 il)-]tionobencenosulfónico, tienen propiedades insecticidas y acaricidas (compárese: Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. Alemana No. 1.770.067).

10 Ahora se ha encontrado que los nuevos ésteres de ácidos O-etil-O-piridaciniiltionobencenosulfónicos de la fórmula ( I )



en la cual

R representa alquilo, hidroxialquilo, halogenoalquilo, cianoalquilo, carbalcoxialquilo y carboalquilo, cada uno con 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquilo, o fenilo que puede estar sustituido eventualmente una o varias veces por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

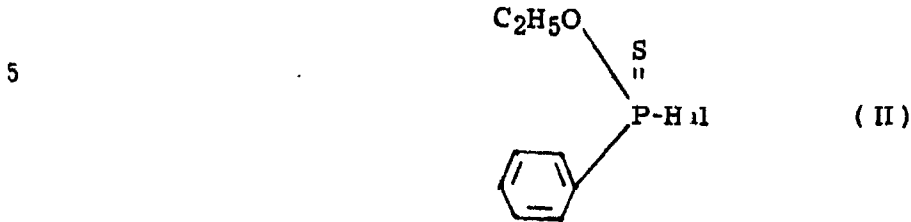
20 tienen fuertes propiedades insecticidas y acaricidas.

Ademas se ha encontrado que los nuevos esterres de ácidos O-etil-O-piridaciniiltionobencenosulfónicos de la fórmula ( I )

25

1 son obtenidos si

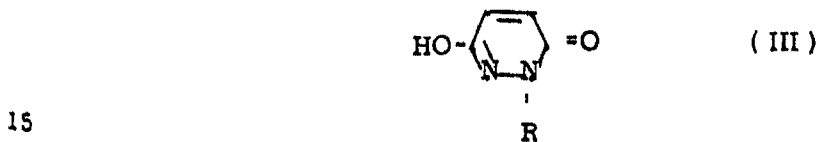
a) halogenuros de ésteres de ácidos O-etiltionobencenofosfónicos de la fórmula



en la cual

Hal representa halogeno, preferiblemente cloro,

10 se hacen reaccionar con derivados de 1,6-dihidro-3-hidroxi-6-oxo-piridacina de la fórmula

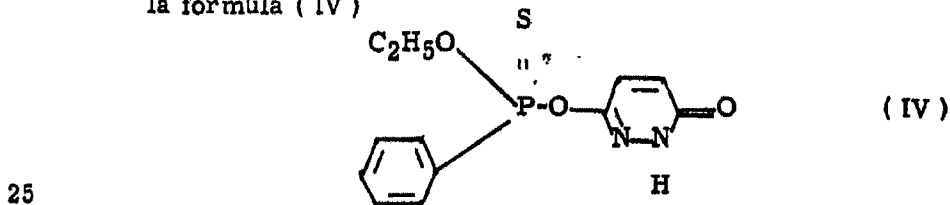


en la cual

R tiene el significado arriba indicado,

eventualmente en presencia de un aceptor de ácido y eventualmente en presencia de un disolvente, o

20 b) en el caso de que R representa hidroximetilo, el éster de ácido O-etil-O-[1,6-dihidro-6-oxo-piridacina (3)]-tionobencenofosfónico de la fórmula ( IV )



1 se hace reaccionar con formaldehído, o  
c) en el caso de que R significa halogenometilo, el éster de ácido  
O-etil-O-[1,6-dihidro-6-oxo-piridacín (3) 11]-tionobencenosfosónico  
de la fórmula ( IV ) se hacen reaccionar con formaldehído a formar el  
5 correspondiente compuesto de N-1-hidroximetilo y éste, sin aislamiento  
intermedio, subsiguientemte se hace reaccionar ulteriormente con clo-  
ruro de tionilo, o  
d) en el caso de que R significa alquilo, el compuesto de la fórmula (IV)  
se hace reaccionar con halogenuros de alquilo de la formula ( V )

10



en la cual

15

alquilo representa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y  
Hal<sub>1</sub> halógeno, preferiblemente cloro o bromo,  
eventualmente en presencia de un aceptor de ácido y eventualmente en  
presencia de un disolvente.

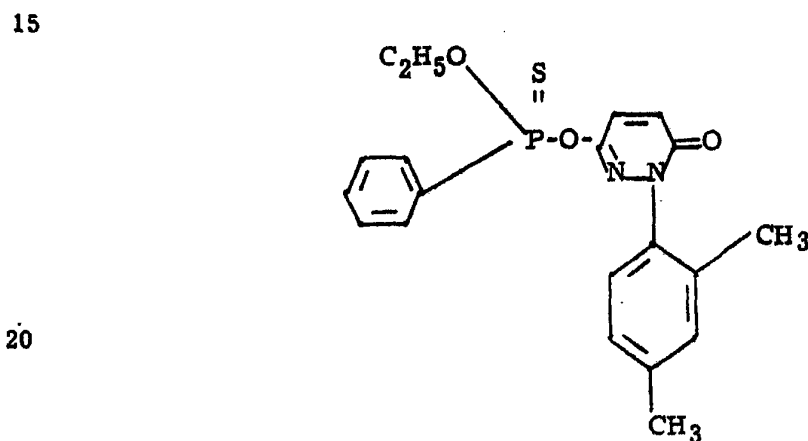
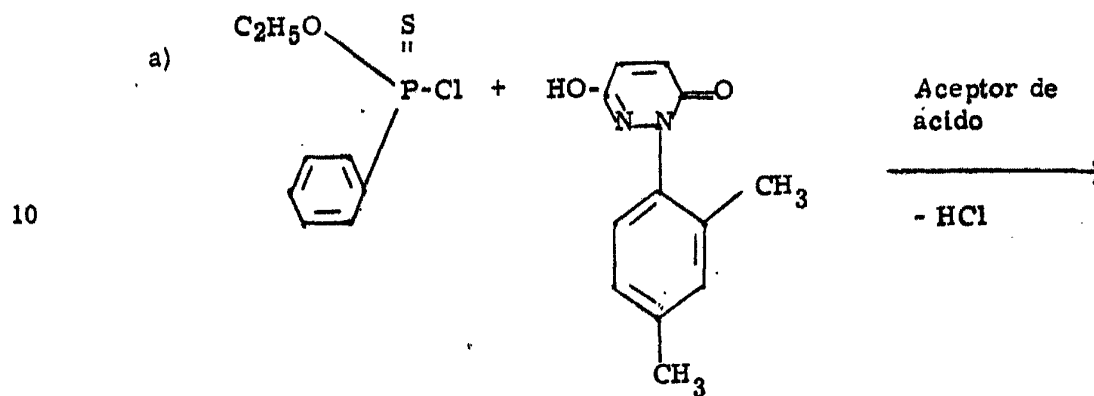
20

Sorprendentemente, los ésteres de ácidos O-etil-  
O-piridacín11tionobencenosfosónicos muestran un efecto insecticida y acari-  
cida mejor que el correspondiente compuesto anteriormente conocido,  
éster de ácido O-etil-O-[1,6-dihidro-6-oxo-piridacín (3) 11]-tionoben-  
cenofosónico, de una constitución análoga y de igual orientación de acti-  
vidad. Por consiguiente, los productos de la presente invención represen-  
tan un verdadero enriquecimiento de la técnica.

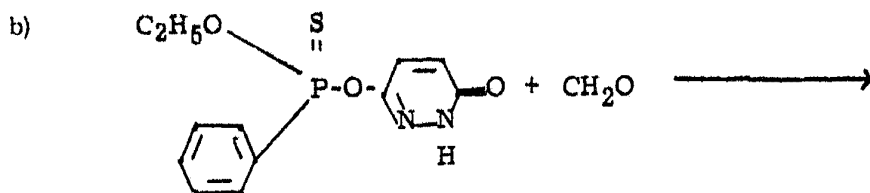
25

Si se emplean, como materiales de partida, a tí-  
tulo de ejemplo, cloruro de ácido O-etil-tionobencenosfosónico y 1,6-dihí-

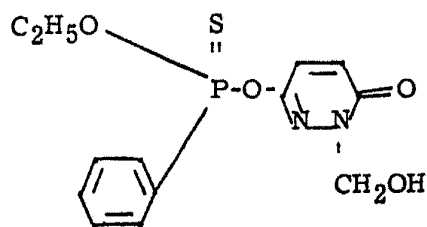
1 dro-1-(2,4-dimetilfenil)-3-hidroxi-6-oxo-piridacina, respectivamente  
éster de ácido O-etil-O-[1,6-dihidro-6-oxo-piridacina (3) il-7]-tionobence-  
2 nofosfónico y formaldehido, respectivamente formaldehido y cloruro de  
3 tionilo, respectivamente bromuro de metilo, el desarrollo de las reac-  
4 ciones puede ser representado por los siguientes esquemas de fórmula:



1

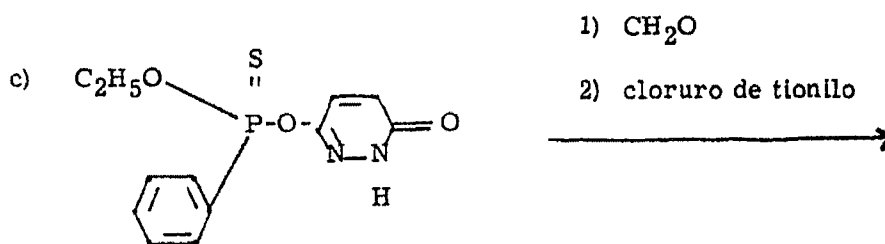


5

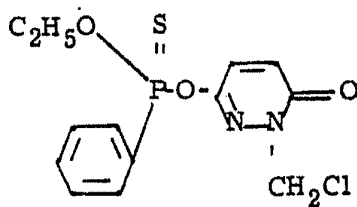


10

15

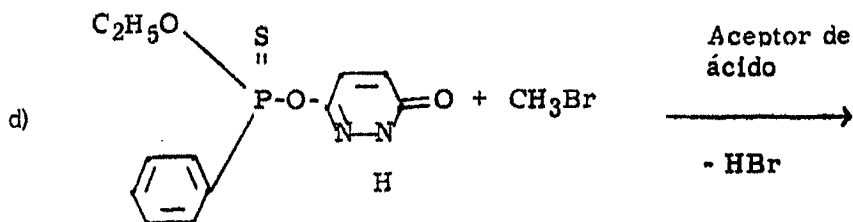


20

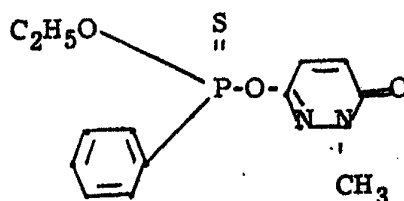


25

1



5



10

Las sustancias de partida a emplear están defini-  
das terminantemente por las fórmulas ( II ) a ( V ). En las mismas, sin  
embargo,

15

R representa alquilo, hidroxialquilo, cianoalquilo o cloroalquilo lineal o  
ramificado con 1 a 3 átomos de carbono cada uno, carbalcoxialquilo o  
carboalquilo con 1 a 2 átomos de carbono; además fenilo que puede es-  
tar sustituido eventualmente una o varias veces por metilo o etilo.

20

Los halogenuros de ésteres de ácidos O-etiltiono-  
bencenofosfónicos ( II ) a aplicar como productos de partida, son conocidos  
de la literatura y pueden ser preparados según métodos generalmente usua-  
les (comparese: Por ejemplo Houben-Weyl Organische Phosphor-Verbin-  
dungen". Tomo XII/1, página 561), lo mismo que el éster del ácido O-etil-  
O-[1,6-dihidro-6-oxo-piridacín (3)]-tionobencenofosfórico ( IV )

25

1 (compárese: Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. Alemana  
No. 1.770.067). Los halogenuros de alquilo ( V ) son también compues-  
tos conocidos. Como ejemplos sean mencionados en detalle:  
cloruro o bromuro de metilo, etilo, n-propilo e iso-propilo.

5 Los conocidos derivados de 1,6-dihidro-3-hidro-  
xi-6-oxo-piridacina (III) pueden ser preparados según métodos usuales  
a partir de hidracinas correspondientemente sustituidas y anhídrido de  
ácido maleico o a partir de hidracina de ácido maleico y compuestos  
vinílicos (compárese: por ejemplo J. Drue, Helv. 37, 510 (1954);

10 K. Eichenberger, H. Staehelin, J. Drue, Helv. 37, 837 (1954); H. Feuer,  
R. Harmetz, J. Amer. Chem. Soc. 80, 5877 (1958) ] .

Como ejemplos de estos derivados en detalle,  
sean mencionadas: 1-metil-, 1-etil-, 1-n-propil-, 1-iso-propil-,  
1-hidro-ximetil-, 1-(2-hidroxietil)-, 1-(3-hidroxipropil)-, 1-cianome-  
15 til-, 1-(2-cianoetil)-, 1-clorometil-, 1-(2-cloroetil)-, 1-(3-cloropropil)-  
1-carbometoximetil-, 1-carbetoximetil-, 1-(2-carbometoxietil)-,  
1-(2-carboetoxietil)- 1-(3-carbometoxi-propil)- 1-(3-carbetoxi-propil)-,  
1-metilcarbometil-, 1-etilcarbometil-, 1-(2-metilcarboetil)-, 1-(2-etil-  
carboetil)-, 1-fenil-, 1-(2-metilfenil)-, 1-(2-etilfenil)- 1-(4-metilfenil)-,  
20 1-(4-etilfenil)-, 1-(2,4-dimetilfenil)- y 1-(2,4-dietilfenil)-1,6-dihidro-3-  
hidroxi-6-oxo-piridacinas.

Las variantes de procedimiento a) y d) son reali-  
zadas preferiblemente con el empleo concomitante de disolventes o dilu-  
yentes apropiados. Como tales entran en consideración prácticamente to-  
25 dos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen particularmente

1 hidrocarburos alifáticos y aromáticos eventualmente clorados, tales  
como benceno, tolueno, xileno, bencina, cloruro de metileno, cloro-  
formo, tetracloruro de carbono, clorobenceno; éteres, por ejemplo  
los éteres dietílico y dibutílico, dioxano; además, cetonas, por ejem-  
5 plo acetona, las metiletil-, metilpropil- y metilisobutilcetonas; ade-  
más, nitrilos, tales como acetonitrilo y propionitrilo.

Del mismo modo, las variantes de procedimiento  
a) y d) son realizadas preferiblemente en presencia de aceptores de ácido.

Como aceptores de ácido pueden encontrar aplica-  
10 ción todos los usuales agentes ligadores de ácido. Comprobaron ser par-  
ticularmente eficaces los carbonatos y alcoholatos de alcali, tales como  
los carbonatos, metilatos o etilatos de sodio y de potasio; además, ami-  
nas alifáticas, aromáticas o heterocíclicas, por ejemplo trietilamina, tri-  
metilamina, dimetilanilina, dimetilbencilamina y piridina.

15 En todas las variantes de procedimiento, la tempe-  
ratura de reacción puede variar dentro de un margen amplio. Por lo ge-  
neral, se trabaja entre 0° y 150°C, preferiblemente entre 40° y 100°C.

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

20 Para la realización de los procedimientos, se  
aplican los componentes de reacción preferiblemente en proporciones  
equimolares. Un exceso de uno u otro de los componentes no aporta nin-  
guna ventaja sustancial. Tan solo en las variantes (b) y (c) se aplica la  
solución de formalina en exceso. Las variantes de procedimiento (a) y (d)  
25 son realizadas generalmente en uno de los mencionados disolventes a las

1 temperaturas indicadas. En las variantes (a) y (d) se trabaja preferi-  
blemente en presencia de un aceptor de ácido. En todas las variantes  
de procedimiento, la elaboración procede preferiblemente de tal manera  
que, terminada la reacción, se enfría la mezcla, se la vierte en un di-  
5 solvente orgánico, por ejemplo cloruro de metileno, y entonces se ela-  
bora la fase orgánica por lavado, secamiento y destilación del disolven-  
te.

Los nuevos compuestos se presentan en forma de  
aceites, que en la mayoría de los casos no pueden destilarse sin des-  
10 composición, pero que por la llamada "destilación inicial", vale decir,  
por calentamiento prolongado bajo presión reducida a temperaturas mo-  
deradamente elevadas, pueden ser librados de los últimos componentes  
volátiles y así purificados. Para su caracterización sirve el índice de  
refracción.

15 Como ya se ha mencionado varias veces, los es-  
teres de ácido O-etil-O-piridacilitionobencenofosfónicos de acuerdo con  
la invención, se distinguen por una eficacia insecticida y acaricida sobre-  
saliente. Son eficaces no solamente contra parásitos de plantas, antihi-  
giénicos y de provisiones, sino también en el sector de la medicina ve-  
20 terinaria contra parásitos de animales (ectoparásitos), tales como lar-  
vas parasitarias de moscas. A una baja fitotoxicidad, tienen un buen efec-  
to contra insectos tanto chupadores, como también mordedores y contra  
acaros.

Por esta razón, los compuestos según la invención  
25 pueden ser aplicados con buen resultado como parasiticidas en los sec-

1 tores de la proteccion de plantas, de la higiene, de la proteccion de pro-  
visiones y de la veterinaria.

A los insectos chupadores pertenecen esencial-  
mente pulgones (*Aphidae*), tales como el pulgon verde del duraznero  
5 (*Myzus persicae*), el pulgon 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*);  
ademas, el pulgon de agalla del grosellero (*Cryptomyzus korschelti*), el  
pulgón harinoso de manzanos (*Sappaphis mali*), el pulgón harinoso de ci-  
10 ruelos (*Hyalopterus arundinis*) y el pulgon negro de cerezos (*Myzus cera-*  
*si*); ademas, cochinillas (*Coccina*), por ejemplo, la cochinilla de la hie-  
dra (*Aspidiotus hederae*) la cochinilla de los agrios (*Lecanium hesperi-*  
*dum*), así como el pulgón pegajoso (*Pseudococcus maritimus*); tisanópte-  
ros (*Thysanoptera*), tales como *Hercinothrips femoralis*, y chinches, por  
15 ejemplo, la chinche de las remolachas (*Piesma quadrata*), la chinche del  
algodon (*Dysdercus intermedium*), la chinche de cama (*Cimex lectularius*),  
la chinche feroz (*Rhodnius prolixus*) y la chinche de Chagas (*Triatoma in-*  
*festans*); ademas, cigarras, tales como *Euscelis bilobatus* y *Nephotettix*  
*bipunctatus*.

20 En cuanto a los insectos mordedores, principal-  
mente han de mencionarse las orugas de mariposas (*Lepidoptera*), tales  
como la palomilla de las coles (*Plutella maculipennis*), la lagarta peluda  
(*Lymantria dispar*), la esfinge ano de oro (*Euproctis chrysorrhoea*), la  
oruga de librea (*Malacosoma neustria*); además la noctuela de las coles  
25 (*Mamestra brassicae*) y la noctuela de los sembrados (*Agrotis segetum*),

1 la gran pteride de las coles (*Pieris brassicae*), la pequeña falena inver-  
nal (*Chelmatobia brumata*), la lagarta pequeña de la encina (*Tortrix vi-*  
ridana), la oruga negra de antiope (*Laphygma frugiperda*) y la rosquilla  
5 negra del algodón egipcio (*Prudenia litura*); además, la polilla de texti-  
les (*Hyponomeuta padella*), la polilla de la harina (*Ephestia kühniella*)  
y la gran polilla de la cera (*Galleria mellonella*).

Además, a los insectos mordedores pertenecen  
los coleopteros (*Coleoptera*), por ejemplo el gorgojo (*Sitophilus grana-*  
rius) = (*Calandra granaria*), la dorifora (*Leptinotarsa decemlineata*), la  
10 crisomela de la romaza (*Gastrophysa viridula*), la crisomela del rábano  
picante (*Phaedon cochleariae*), el escarabajo brillante de la colza  
(*Meligethes aeneus*), el coleoptero del frambueso (*Byturus tomentosus*),  
el gorgojo de las habichuelas (*Bruchidius* = *Acanthoscelides obtectus*), el  
dermesto (*Dermestes frischi*), el escarabajo de Khapra (*Trogoderma*  
15 *granarium*), el gorgojo pardo rojizo de la harina de arroz o tribolio cas-  
tano (*Tribolum castaneum*), el gorgojo del maíz (*Calandra* o *Sitophilus*  
*zeamais*), el anobio de pan (*Stegobium paniceum*), el tenebrio común  
(*Tenebrio molitor*) y la carcoma dentada de los cereales (*Oryzaephilus*  
*surinamensis*), pero también las especies que habitan en la tierra, por  
20 ejemplo larvas de elateros (*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* o *Rhyparobia madeirae*), la cuca-  
racha negra de las cocinas (*Blatta orientalis*), la cucaracha gigante (*Bla-*  
25 *berus giganteus*) y la cucaracha gigante negra (*Blaberus fuscus*), así co-

1 mo *Henschoutedenia flexivitta*; además, ortópteros, por ejemplo el grillo  
(*Acheta domesticus*); comejenas, tales como los comejenas de tierra  
(*Reticulitermes flavipes*) e himenópteros, tales como las hormigas, la  
hormiga de la pradera (*Lasius niger*).

5 Los dípteros comprenden esencialmente las mos-  
cas, tales como las drosófilas (*Drosophila melanogaster*), la mosca de  
frutas del Mediterráneo (*Ceratitis capitata*), la mosca doméstica (*Musca*  
*domestica*), la pequeña mosca doméstica (*Fannia canicularis*), la mosca  
brillante (*Phormia aegina*) y el moscón azul de la carne (*Calliphora ery-*  
10 *throcephala*), así como el tabano (*Stomoxys calcitrans*); además, mosqui-  
tos, por ejemplo cenizales, tales como el mosquito de la fiebre amarilla  
(*Aedes aegypti*), el mosquito doméstico (*Culex pipiens*) y el mosquito de  
la malaria (*Anopheles stephensi*).

A los ácaros (*Acari*) pertenecen particularmente  
15 los ácaros hiladores (*Tetranychidae*), tales como el ácaro hilador de ha-  
bichuelas (*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  
grosellero (*Eriophyes ribis*) y tarsonemidos, por ejemplo el ácaro ama-  
20 rillo o de la punta de brotes (*Hemitarsonemus latus*) y el ácaro del fresal  
o de ciclamenes (*Tarsonemus pallidus*); finalmente (el arador del cuero  
(*Ornithodoros moubata*)).

En la aplicación contra insectos nocivos para la  
higiene y provisiones, particularmente moscas y mosquitos, los productos  
25 del procedimiento se distinguen además, por un excelente efecto residual

1 sobre madera y arcilla, así como por una buena resistencia a álcalis  
sobre bases encaladas.

Las sustancias activas según la invencion pueden  
ser llevadas a las siguientes formulaciones usuales, tales como solucio-  
5 nes, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas se  
preparan en forma en si conocida por ejemplo por mezclado de las sus-  
tancias activas con diluyentes, vale decir, disolventes liquidos, gases  
licuados que se encuentran bajo presión y/o sustancias portadoras soli-  
das, eventualmente bajo utilizacion de agentes tensioactivos, vale decir,  
10 emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes espumantes. En caso de uti-  
lizacion de agua como diluyente, pueden utilizarse, como disolventes au-  
xiliares por ejemplo tambien solventes orgánicos. Como disolventes lí-  
quidos entran básicamente en consideración: hidrocarburos aromaticos  
tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos, hidrocarburos  
15 aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clo-  
robencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáti-  
cos tales como ciclohexano, parafinas por ejemplo fracciones de petró-  
leo, alcoholes tales como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres,  
cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclo-  
20 hexanona, solventes polares fuertes tales como dimetilformamida y di-  
metilsulfóxido, así como agua, bajo agentes diluyentes o portadores ga-  
seosos licuados, se entienden aquellos líquidos que son gaseosos a tempe-  
ratura normal y bajo presión normal, por ejemplo gases propulsores de  
aerosol, tales como hidrocarburos halogenados por ejemplo, freón; como  
25 portadores solidos entran en consideración minerales naturales molidos

1       tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulguita, mont-  
morillonita o tierra de diatomeas, y minerales sintéticos molidos, tales  
como ácido silícico altamente disperso, oxido de aluminio y silicatos,  
como agentes emulsionantes y/o espumantes entran en consideración:  
5       emulsionantes no ionogenos y aniónicos, tales como ésteres polioxietilén-  
nicos de ácidos grasos, éteres polioxietilénicos de alcoholes grasos, por  
ejemplo eter alquilarilpoliglicólico, alquilsulfonatos, alquilsulfatos y  
arilsulfonatos; como agentes dispersantes: por ejemplo lignina; lejías de  
desecho de sulfito y metilcelulosa.

10                               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  
15       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, polvos rociables, pastas, espumas,  
20       pivos solubles, agentes de espolvoreo y granulados. La aplicación es efec-  
tuada en la forma usual, por ejemplo por rociada, pulverización, nebuliza-  
ción, espolvoreo, esparcimiento, fumigación, gasificación, riego, recu-  
brimiento o incrustación.

                                  Las concentraciones de la sustancia activa en las  
25       preparaciones listas para aplicar pueden variar dentro de límites amplios,

1 Por lo general, están entre 0,0001 y 10 %, preferiblemente entre 0,01 y  
1 %.

Las sustancias activas pueden ser aplicadas tam-  
bien con buen resultado en el procedimiento de volumen ultra-bajo, donde  
5 es posible aplicar formulaciones de hasta un 95 % o hasta de un 100 %-

Ejemplo A.

Ensayo con larvas de Phaeton

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico

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

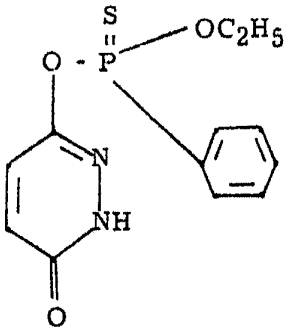
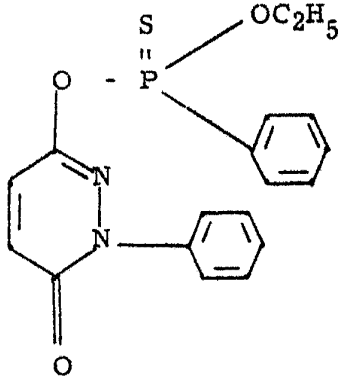
15 La preparacion de sustancia activa es rociada so-  
bre hojas de col (Brassica oleracea) hasta su mojadura al grado de forma-  
cion de gotas y sobre estas hojas se colocan larvas de la crisomela del rá-  
bano picante (Phaeton cochleariae).

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

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

Tabla 1.

(Ensayo con larvas de Phaedon)

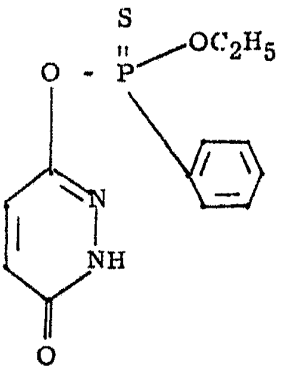
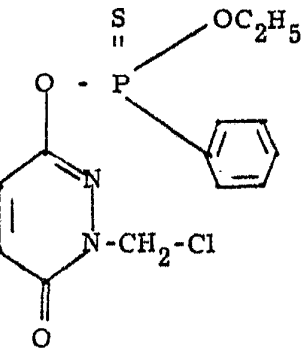
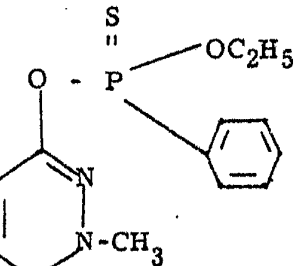
Sustancia activa	concentracion de la sustancia activa en %	grado de destruccion en % al cabo de 3 dias
	<p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>0</p>
(conocida)		
	<p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p>



1

Tabla 2.

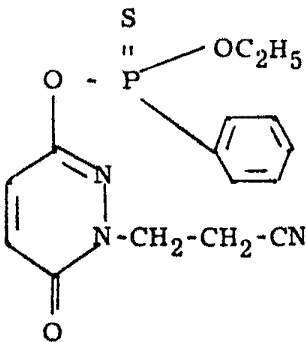
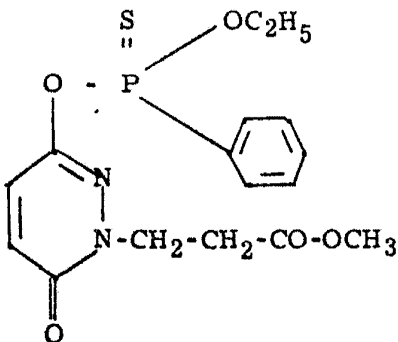
(Ensayo con Myzus)

Sustancia activa	concentracion de la sustancia activa en %	grado de destruccion en % al cabo de 1 dia
5		<p>0,1                    80 0,01                   0</p>
10	(conocida)	
15		<p>0,1                    100 0,01                   100</p>
20		<p>0,1                    100 0,01                   100</p>
25		

1

T a b l a 2. (con'inuación)

(Ensayo con Myzus)

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
<p>5</p> 	0,1	100
	0,01	100
<p>10</p>		
<p>15</p> 	0,1	100
	0,01	98

1

Ejemplo C.

Ensayo con *Tetranychus* (resistente)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de eter alquilarilpoliglicolico

5

Para obtener una preparacion 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 concentracion deseada.

10

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

15

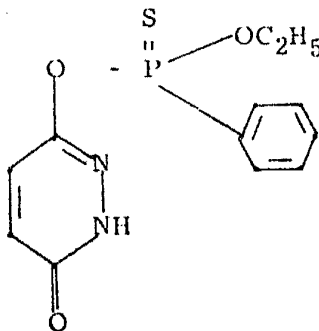
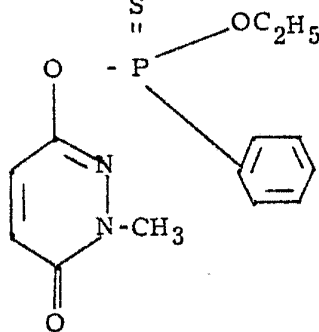
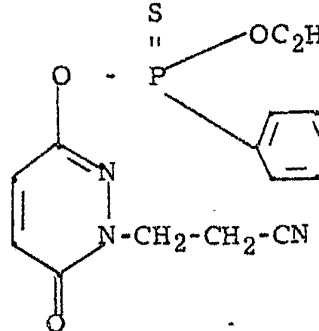
Al cabo de los tiempos indicados, se determina la destruccion en %, significando 100 % que fueron matados todos los acaros hiladores, mientras que 0 % significa que no fue matado ningun acaro hilador.

20

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

Tabla 3.

(Ensayo con *Tetranychus*)

Sustancia activa	concentracion de la sustancia activa en %	grado de destruccion en % al cabo de 1 dia
<p>5</p>  <p>10 (conocida)</p>	0, 1	0
<p>15</p> 	0, 1	90
<p>20</p>  <p>25</p>	0, 1	90

1

Ejemplo D.

Ensayo con larvas parasitarias de moscas (Lucilia cuprina)

Disolvente: 35 partes en peso de éter etilenglicol-monometilico

Emulsivo: 35 partes en peso de éter nonilfenolpoliglicólico

5

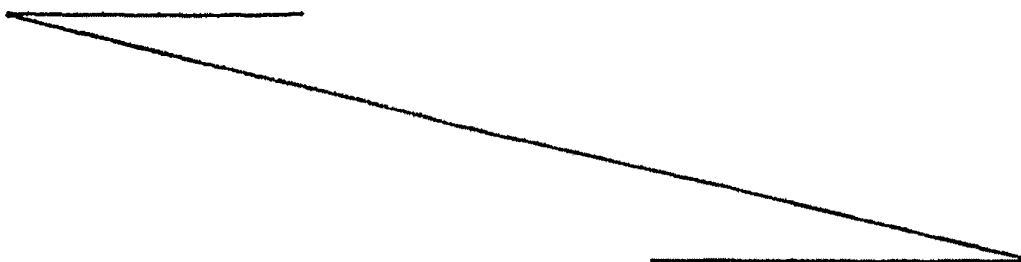
Para obtener una preparacion adecuada de sustancia activa, se mezclan 30 partes en peso de la respectiva sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente que contiene la proporción arriba indicada del emulsivo y se diluye el concentrado asi obtenido con agua hasta la concentracion deseada.

10

Unas 20 larvas de moscas (Lucilia cuprina) son introducidas en un tubito de ensayo que contiene aproximadamente 2 cm<sup>3</sup> de musculatura de caballo. A esta carne de caballo se aplican 0,5 ml de la preparacion de sustancia activa. Al cabo de 24 horas, se determina el grado de destruccion en %, significando 100 % que fueron matadas todas las larvas y 0 % que no fue matada ninguna larva.

15

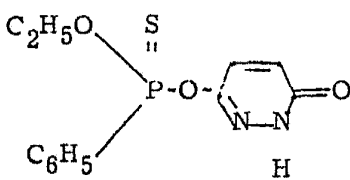
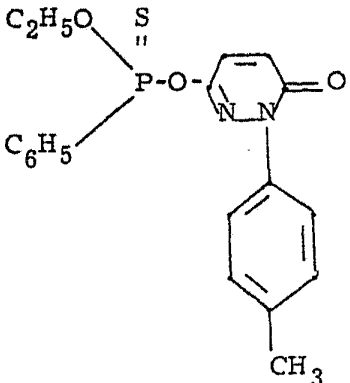
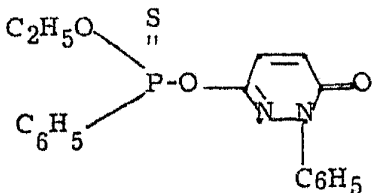
Los resultados de los ensayos estan resumidos en la tabla 4.



1

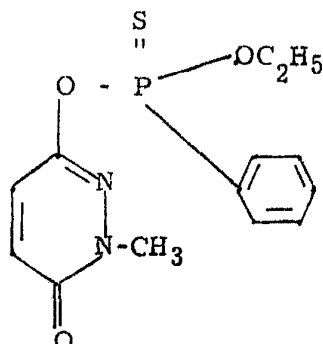
Tabla 4.

(Ensayo con larvas parasitarias de moscas (*Lucilia cuprina*))

Sustancia activa	concentracion de la sustancia activa en ppm	grado de destruccion en %
<p>5</p>  <p>(conocida)</p>	300	0
<p>10</p> 	100 10	100 100
<p>15</p>		
<p>20</p> 	100 10	100 >50

Ejemplos de Preparacion

Ejemplo 1.

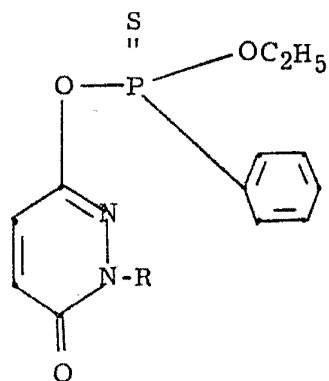


En una suspensión de 18,9 g (0,15 moles) de 1,6-dihidro-3-hidroximetil-6-oxo-piridina y de 21,4 g (0,155 moles) de carbonato de potasio en 200 ml de acetonitrilo, se instilan 33 g (0,15 moles) de cloruro de éster de ácido O-etil-bencenotitionofosfónico. Se calienta la mezcla durante 3 horas a 40°C; por filtración a succión se recoge el cuerpo sólido y se vierte el filtrado en 200 ml de tolueno. La solución toluénica es lavada con una solución saturada de bicarbonato de sodio y con agua y es deshidratada con sulfato de sodio y entonces es concentrada. De esta manera se obtienen 35 g (71 % de la teoría) de éster de ácido O-etil-O-[1,6-dihidro-1-metil-6-oxo-piridacin (3) il]-tionobencenofosfónico en forma de un aceite pardo con el índice de refracción  $n_D^{22}$ : 1,5865.

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


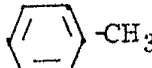
1

5



( I )

10

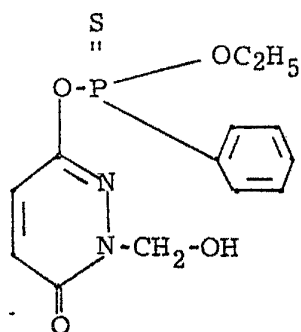
Ejemplo No.	rendimiento (% de la teoria)	datos fisicos (indice de refraccion)
2 -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CO-CH <sub>3</sub>	61	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> : 1,5770
3 -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CN	63	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5747
4 -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CO-OCH <sub>3</sub>	60	n <sub>D</sub> <sup>24</sup> : 1,5678
5 - 	74	n <sub>D</sub> <sup>21</sup> : 1,6199
6 -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	63	n <sub>D</sub> <sup>21</sup> : 1,5905
7 -  -CH <sub>3</sub>	65	n <sub>D</sub> <sup>24</sup> : 1,6078

15

20

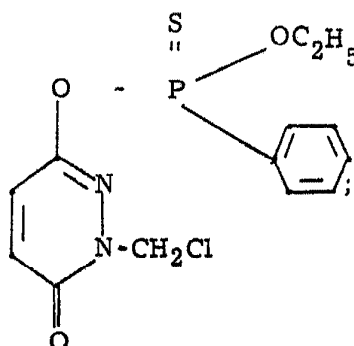
Ejemplo 8.

25



1 Una mezcla de 29,6 g (0,1 mol) de éster de  
ácido O-etil-O-[1,6-dihidro-6-oxo-piridacín (3) il]-tionobencenofos-  
fónico y de 50 ml de una solución de formalina al 30 %, es calentada  
durante 10 minutos a 100°C. Entonces se enfría la mezcla de reacción  
5 y se la extrae con cloruro de metileno; se seca la fase orgánica con  
sulfato de sodio y entonces se la concentra. De esta manera se obtienen  
23 g (71 % de la teoría) de éster de ácido O-etil-O-[1,6-dihidro-1-hi-  
droximetil-6-oxo-piridacín (3) il]-tionobencenofosfónico en forma de un  
aceite amarillo del índice de refracción  $n_D^{23} : 1,5232$ .

10 Ejemplo 9.



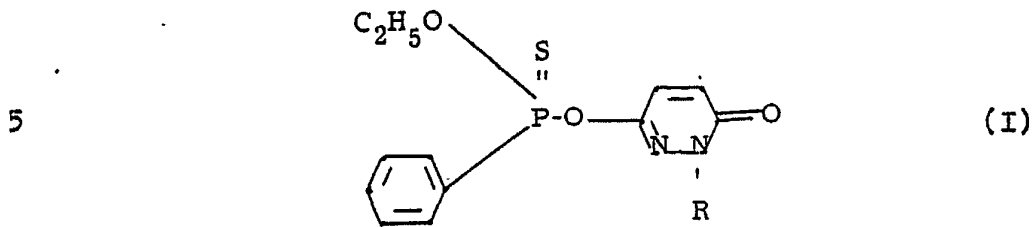
15 Una mezcla de 29,6 g (0,1 mol) de éster de áci-  
do O-etil-O-[1,6-dihidro-6-oxo-piridacín (3) il]-tionobencenofosfónico  
y de 50 ml de una solución de formalina al 30 %, es calentada durante  
20 10 minutos a 100°C. Entonces se extrae la mezcla de reacción dos veces  
con en total 200 ml de tetracloruro de carbono. En la solución de tetra-  
cloruro de carbono se instilan 13,5 g (0,1 mol) de cloruro de tionilo.  
Subsiguientemente se calienta la mezcla durante 2 horas a 70°C, luego  
se la enfría, se la lava con una solución saturada de bicarbonato de sodio  
25 y con agua y se la deshidrata con sulfato de sodio. Después de la destila-

1 ción del disolvente, se obtienen 22 g (64 % de la teoría) de éster de ácido O-etil-O-[1,6-dihidro-1-clorometil-6-oxo-piridacin (3) il]-tionobencenosofónico en forma de un aceite amarillo del índice de refracción  $n_D^{20}$  : 1,5432.

5 Describa 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.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de ésteres de ácidos O-etil-O-piridaciniltionobencenofosfónicos de efecto insecticida y acaricida, de fórmula general (I),



en la cual R representa alquilo, hidroxialquilo, halogenoalquilo, cianoalquilo, carbalcoxialquilo y carboalquilo, cada uno con 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquilo, o fenilo que puede estar sustituido eventualmente una o varias veces por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, caracterizado porque comprende hacer reaccionar un halogenuro de éster de ácido O-etiltionobencenofosfónico de fórmula general:

10



en la cual Hal representa halógeno, preferiblemente cloro, con un derivado de 1,6-dihidro-3-hidroxi-6-oxo-piridacina de fórmula general:

15



en la cual R tiene el significado anteriormente indicado, eventualmente en presencia de un aceptor de ácido y de un disolvente, a una temperatura comprendida entre 0°C y 150°C, preferentemente comprendida entre 40°C y 100°C.

5. 2.- Procedimiento para la obtención de ésteres de ácidos O-etil-O-piridacilniltionobencenofosfónicos de efecto insecticida y acaricida, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 29 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

18 Mayo 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

E. M. GÓMEZ / SEGO Y PUNZO  
c.p. Fomento / Madrid, C. E. S. S.