



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO 21 450.850	10 A1
	22 FECHA DE PRESENTACION 20-8-76.	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO P 25 37 353.9	32 FECHA 21 Agosto de 1.975	33 PAIS Alemania.-
---	--------------------------------	-----------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL CO7F/A01N	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION Procedimiento para preparar ésteres de ácidos, piridazinil (tiono) (tiol)-fosfónicos.-
--

71 SOLICITANTE (ES) Bayer Aktiengesellschaft.-

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.-
--

72 INVENTOR (ES) Reiner Alois Fuchs, Fritz Maurer, Hans-Jochem Riebel, Rolf Schröder, Ingeborg Hammann, Wolfgang Behrenz, Bernhard Homeyer.
--

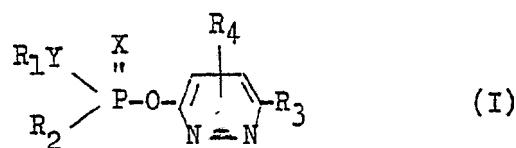
73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE Don José Miguel Gomez-Acebo Pombo .

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos ésteres de ácidos piridazinil(tiono) (tiol)-fosfónicos, insecticidas, acaricidas y nematocidas.

5. Ya es conocido que ésteres de ácidos piridazinil-tionofosfóricos y -tionofosfónicos p.ej. ésteres de ácidos 0,0-dietil-0- $\sqrt{5}$ -hidroxi- o 6-cloro- y 6-N,N-dimetilcarbamiloxi-piridacin (3) $\sqrt{17}$ - tionofosfóricos compárece: Patente norte-americana No. 2.759.938 y Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. Alemana No. 2.049.813) y ésteres de ácidos 0-etil-0- $\sqrt{1}$,6-dihidro-6-oxo-piridacin(3) $\sqrt{17}$ -tione-
10. metano y -etanofosfónicos (compárece: Solicitud de Patente holandesa publicada No. 6.904.664) tienen propiedades insecticidas y acaricidas.

- Ahora se ha encontrado que los nuevos ésteres de
15. ácidos piridazinil-fosfónicos, -tiolfosfónicos, -tionofosfónicos y -tionotiofosfónicos de la fórmula:



20.

en la cual

X e Y que pueden ser iguales o diferentes, representan oxígeno o azufre,

R₁ representa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono,

25. R₂ alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

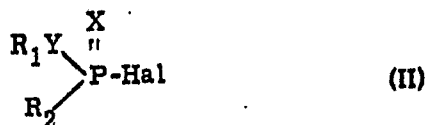
R₃ alcoxi con 1 a 4, alquinoxilo con 2 a 5, alquilsulfoniloxi con 1 a 3 y monoalquilcarbamoiloxi con 1 a 3 átomos de carbono, además,

halógeno, benciloxi, benzoihoxi, así como fenoxi eventualmente substituido una o varias veces igual o diferentemente por halógeno, nitro, ciano, alquilo, halogenoalquilo, $-\text{SO}_2\text{CH}_3$, $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ y/o alquiltio y

- 5 R_4 hidrógeno o alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, tienen un excelente efecto insecticida, acaricida y nematocida.

Además, se ha encontrado que los nuevos ésteres de ácidos piridazinil-fosfónicos, -tiofosfónicos, -tionofosfónicos y -tionotiofosfónicos de la fórmula (I) son obtenidos cuando

- 10 a) halogenuros de ácido de monoésteres de ácidos fosfónicos, tiofosfónicos, tionofosfónicos y tionotiofosfónicos, respectivamente de la fórmula

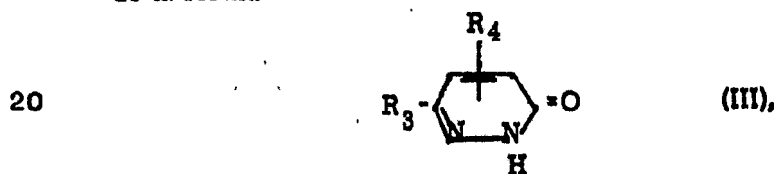


- 15 en la cual

R_1 , R_2 , X e Y tienen los significados arriba indicados y

Hal representa halógeno, preferiblemente cloro,

se hacen reaccionar con derivados de la 1,6-dihidro-8-oxo-piridazina de la fórmula



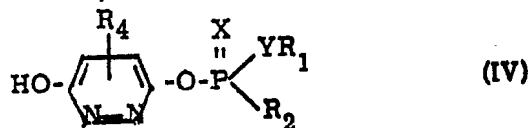
en la cual

R_3 y R_4 tienen los significados arriba indicados,

eventualmente en presencia de un aceptor de ácido o eventualmente en

forma de las correspondientes sales alcalinas, alcalinotérreas o de amonio, así como eventualmente en presencia de un disolvente, o

b) aquellos compuestos de la fórmula (I) en la cual R_3 representa alquilsulfoniloxi o benzoiiloxi, son obtenidos también cuando ésteres de ácidos piridacínil-fosfónicos, -tiofosfónicos, -tionofosfónicos y -tionotiofosfónicos, respectivamente, de la fórmula



en la cual

R_1 , R_2 , R_4 , X e Y tienen los significados arriba indicados,

se hacen reaccionar con un halogenuro de acilo de la fórmula



en la cual

R_5 representa alquilsulfonilo con 1 a 3 átomos de carbono, o benzoiilo, y Hal_2 tiene el significado indicado para Hal_1 ,

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

c) aquellos compuestos de la fórmula (I) en la cual R_3 representa monoalquilcarbamoiloxi, son obtenidos también cuando los compuestos de la fórmula (IV) se hacen reaccionar con isocianatos de alquilo de la

fórmula Alk-NCO (VI),

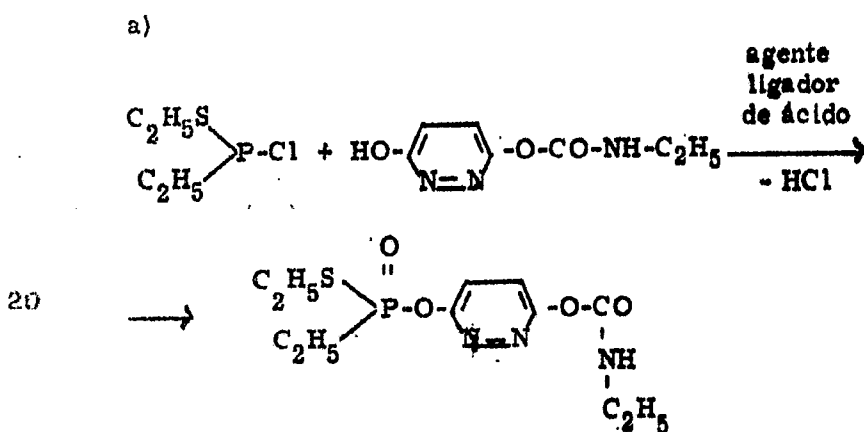
en la cual

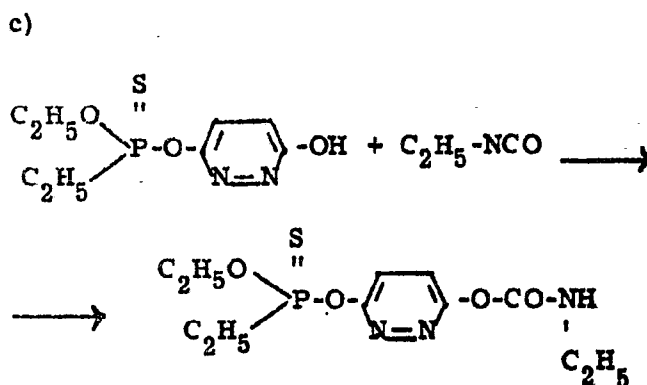
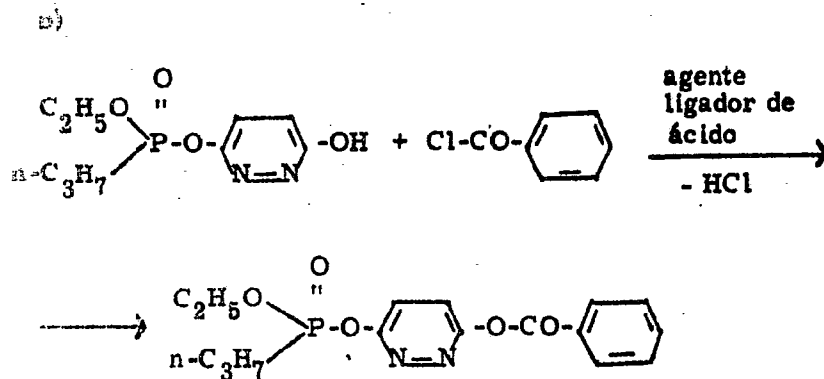
Alk representa alquilo con 1 a 3 átomos de carbono,

eventualmente en presencia de un catalizador y eventualmente en presencia de un disolvente.

Sorprendentemente, los ésteres de ácidos piridazinil-fosfónicos, -tiofosfónicos, -tionofosfónicos y -tionotiofosfónicos, según la invención muestran un mejor efecto insecticida, acaricida y nematocida que los correspondientes ésteres de ácidos piridacinitionofosfóricos y -fosfónicos substituidos conocidos de una constitución análoga y de igual orientación de actividad. Por consiguiente, los productos de acuerdo con la presente invención representan un verdadero enriquecimiento de la técnica.

Si, como sustancias de partida, a título de ejemplo, se emplean según la variante de procedimiento (a) cloruro del ácido S-etil-tioetanofosfónico y 3-hidroxi-6-(N-etilcarbamiloxi)piridazina, según la variante de procedimiento (b) diéster de ácido O-etil-O-[6-hidroxi-piridacín(3)il]-n-propanofosfónico y cloruro de benzoilo y según la variante de procedimiento (c) éster de ácido O-etil-O-[6-hidroxi-piridacín(3)il]-tioneetanofosfónico e isocianato de etilo, el desarrollo de las reacciones puede ser representado por los siguientes esquemas de fórmulas:





5

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

X azufre,

Y oxígeno,

10

R₁ alquilo lineal o ramificado con 1 a 5 átomos de carbono,

R₂ alquilo lineal o ramificado con 1 a 3 átomos de carbono,

R₃ alcoxi lineal o ramificado con 1 a 3, alquiloxi lineal o ramificado con 3 a 4 átomos de carbono, cloro, bromo, metil- ó etilsulfoniloxi,

N-metil- ó N-etilcarbamoiloxi, benciloxi y preferiblemente feniloxi
substituido una a tres veces igual o diferentemente por cloro, nitro,
ciano, metilo, etilo, metiltio, etiltio y/o trifluormetilo ó benzoloxi,
R₄ hidrógeno, metilo y etilo.

5 Los halogenuros de ácido de monoésteres
de ácidos fosfónicos, tiolfosfónicos, tionofosfónicos y tionotiofosfónicos
(II) y los ésteres de ácidos piridazinilfosfónicos, -tiolfosfónicos, -tiono-
fosfónicos y -tionotiofosfónicos (IV) son conocidos y preparables según
procedimientos usuales (compárese: Patente norteamericana No. 3.167.574,
10 Patente belga No. 671.913, Solicitud de Patente holandesa No. 6.904.664).

Como ejemplos sean mencionados en detalle:

los cloruros de ésteres de ácidos O-metil-, O-etil-, O-n-propil-,
O-isopropil-, O-n-butil-, O-isobutil-, O-sec-butil-, O-ter-butil- y
O-n-pentil-metano-, -etano-, -n-propano- e -isopropanofosfónicos y
15 los correspondientes tiono-análogos; además,
los cloruros de ésteres de ácidos S-metil-, S-etil-, S-n-propil-, S-
isopropil-, S-n-butil-, S-isobutil-, S-sec-butil-, S-ter-butil- y S-
n-pentil-metano-, -etano-, n-propano- e -isopropano-tiolfosfónicos y
los correspondientes tiono-análogos; además, los ésteres de ácidos
20 O-metil-, O-etil-, O-n-propil-, O-isopropil-, O-n-butil-, O-isobutil-,
O-sec-butil-, O-ter-butil- y O-n-pentil-O-[4- o 5-metil-6-hidroxi-
piridacín(3)il]-metano-, -etano-, -n-propano- e -isopropano-fosfónicos
y los correspondientes tiono-análogos;
Los ésteres de ácidos O-metil-, O-etil-, O-n-propil-, O-isopropil-,
25 O-n-butil-, O-isobutil-, O-sec-butil-, O-ter-butil- y O-n-pentil-O-

[6-hidroxipiridacin(3)il]-metano-, -etano-, -n-propano e isopropano-
fosfónicos y los correspondientes tiono-análogos;

los ésteres de ácidos S-metil-, S-etil-, S-n-propil-, S-isopropil-,
S-n-butil-, S-isobutil-, S-sec-butil-, S-ter-butil- y S-n-pentil-O-

5 [6-hidroxi-piridacin(3)il]-tiolmetano-, -etano-, -n-propano- e
isopropanofosfónicos, los correspondientes tiono-análogos y cada vez
los compuestos substituidos en la posición 4 o 5 por metilo en el anillo
de piridacina.

Los derivados de la 3-hidroxipiridazina (III)

10 en su mayor parte son conocidos y pueden ser preparados según proce-
dimientos usuales, p. ej. en el caso que R_3 representa alquilsulfoniloxi,
se hace reaccionar la 1,6-dihidroxipiridazina ya conocida con halogenuro
de ácido alquilsulfónico. Otros procedimientos para la preparación de
los derivados conocidos de la 3-hidroxipiridazina (III) pueden verse p. ej.
15 en: T. Jojima y Takeshiba, Agr. Biol. Chem. 38, 1169-1176 (1974);
T. Nakagome, Yakugaku Zasshi, 82, 1005 (1962), J. Druey, K. Meier y
K. Eichenberger, Helv. Chim. Acta 37, 121-133 (1954) y Patente belga
No. 813.225.

Como ejemplos sean mencionadas en detalle:

20 las 6-cloro-, 6-bromo-, 6-metilsulfoniloxi-, 6-etilsulfoniloxi-, 6-metoxi
6-etoxi-, 6-n-propoxi-, 6-isopropoxi-, 6-propargiloxi-, 6-(N-metil-ó
N-etil)-carbamoiloxi-, 6-benciloxi-, 6-benziloxi-, 6-(2-nitro-4-tri-
fluorometilfeniloxi)-, 6-(2,4-diclorofeniloxi)-, 6-(2,5-diclorofeniloxi)-,
6-(2,4,6-triclorofeniloxi)- 6-(2-metiltiofeniloxi)-, 6-(2-etiltiofeniloxi)-,
25 6-(4-metiltiofeniloxi)-, 6-(4-etiltiofeniloxi)-, 6-(2-nitro-ó 4-nitrofenil-

oxi)-6-(4-cianofeniloxi)-, 6-(2- ó 4-metil- ó etil-feniloxi)-, 6-(2,4-dimetil-feniloxi)-, 6-(2,4-dietil-feniloxi)-, 6-(3-metil-4-metiltiofeniloxi)- y 6-(3-etil-4-metiltiofeniloxi)-3-oxo-piridazinas y los correspondientes derivados substituidos por metilo ó etilo en la posición 4 ó 5 en el anillo de piridazina.

Los halogenuros de acilo (V), lo mismo que los isocianatos de metales alcalinos (VI) son conocidos y preparables según procedimientos habituales descriptos en la literatura.

Como ejemplos sean mencionados en detalle: cloruro de metilsulfonilo, cloruro de etilsulfonilo, cloruro de benzofilo; además, los isocianatos de metilo, de etilo, de n-propilo y de isopropilo.

Las variantes de procedimiento (a) hasta (c) para la producción de los compuestos según la invención, son realizadas 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 los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, eventualmente clorados, tales como benceno, tolueno, xileno, éter de petróleo, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno; éteres, p. ej. éter dietílico, éter dibutílico, dioxano; además, cetonas, p. ej. acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona y metilisobutilcetona; además, nitrilos, tales como acetonitrilo y propionitrilo.

Como aceptores de ácido, comprobaron ser particularmente eficaces los carbonatos y alcoholatos de metales alcalinos, tales como los carbonatos, metilatos y etilatos de sodio y de po-

tasio; además, aminas alifáticas, aromáticas y heterocíclicas, p.ej. trietilamina, trimetilamina, dimetilanilina, dimetilbencilamina y piridina. La variante de procedimiento (c) puede ser realizada eventualmente en presencia de cantidades catalíticas de bases orgánicas terciarias, p.ej. diazabicyclooctano o trietilamina.

En todas las variantes de procedimiento, la temperatura de reacción puede ser variada dentro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja entre 0° y 120°C, preferiblemente entre 100 y 60°C.

Por lo general, se deja que la reacción se desarrolle a presión normal.

Para la realización de las variantes (a) y (b) se aplican los componentes de reacción preferiblemente en cantidades equimolares. Un exceso de uno u otro de los componentes no aporta ninguna ventaja substancial. En la variante de procedimiento (c), se agrega el componente de isocianato de metal alcalino en un exceso de un 10% hasta un 15 %.

Por lo general se lleva a cabo la reacción, en todas las variantes, en uno de los precitados disolventes a las temperaturas indicadas. Terminada la reacción, se puede elaborar la mezcla de reacción como a continuación se describe. En la variante de reacción (a), la mezcla de reacción, después de filtrada, vierte en un disolvente y la capa orgánica se elabora en la forma usual, mientras que en las variantes de procedimiento (b) y (c) la solución de reacción se elabora directamente, p.ej. por lavado secado o deshidratación y por

eliminación del disolvente o por destilación directa de éste último.

Los nuevos compuestos se presentan, en la mayoría de los casos, en forma de aceites que a menudo no pueden ser destilados sin descomposición, pero que pueden ser librados de los últimos vestigios volátiles y así purificados por medio de la llamada "destilación incipiente", vale decir, por un calentamiento prolongado a presión reducida a temperaturas moderadamente elevadas. Para su caracterización sirve el índice de refracción. Una parte de los compuestos se presenta en forma cristalina; éstos se caracterizan por su punto de fusión.

Como ya se ha mencionado varias veces, los ésteres de ácidos piridazinil-fosfónicos, -tiofosfónicos, -tionofosfónicos y -tionotiofosfónicos según la invención se distinguen por una sobresaliente eficacia insecticida, acaricida y nematocida. Son eficaces contra parásitos de plantas, antihigiénicos y de provisiones y, teniendo baja fitotoxicidad, presentan una buena acción contra insectos tanto chupadores, como también mordedores y contra ácaros; la mayoría de los compuestos muestra además un efecto fungicida.

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

5 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 hederae*) la cochinilla de los agrios (*Lecanium hesperidum*), así como el pulgón pegajoso (*Pseudococcus maritimus*); tisanópteros (*Thysanoptera*), tales como *Hercinothrips femoralis*, y chinchas, por ejemplo, la chinche de las remolachas (*Plesma quadrata*), 10 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 *Euscelis bilobatus* y *Nephotettix bipunctatus*.

15 En cuanto a los insectos mordedores, principalmente 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 chryso-rhoea*), la oruga de librea (*Malacosoma neustria*); además, la noctuela 20 de las coles (*mamestra brassicae*) y la noctuela de los sembrados (*Agrotis segetum*), la gran pléride de las coles (*Pieris brassicae*), la pequeña falena invernal (*Cheimatobia Brumata*), la lagarta pequeña de la encina (*Tortrix viridana*), la oruga negra de antiope (*Laphygma frugiperda*) y la rosquilla negra del algodón egipcio (*Prudencia litura*); además 25 la polilla de textiles (*Hyponomeuta padella*), la polilla de la harina

(*Ephestia kühniella*) y la grán polilla de la cera (*Galleria mellonella*).

Además, a los insectos mordedores pertenecen los coleópteros (Coleoptera), p. ej. el gorgojo (*Sitophilus granarius*) = (Calandra granaria), la dorifora (*Leptinotarsa decemlineata*), la crisomela de la romaza (*Gastrophysa viridula*), la crisomela del ráhano picante (5 *Phaedon cochleariae*), el escarabajo brillante de la colza (*Meligethes aeneus*), el coleóptero del frambueso (*Byturus tomentosus*), el gorgojo de las habichuelas (*Bruchidius* = *Acanthoscelides obtectus*), el dermesto (dermestes frischeri), el escarabajo de Khapra (*Trogoderma granarium*), 10 el gorgojo pardo rojizo de la harina de arroz o tribolio castaño (*Tribolium castaneum*), el gorgojo del maíz (Calandra o *Sitophilus zeamais*), el anobio de pán (*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, p. ej. larvas de eláteros 15 (*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 cucaracha negra de las cocinas (*Blatta orientalis*), la cucaracha gigante (*Blaberus giganteus*) y la cucaracha gigante negra (*Blaberus fuscus*), así como *Henschoutedenia flexivitta*; además, ortópteros, p. ej. el grillo (*Acheta domesticus*); comejenes, tales como los comejenes de tierra (*Reticulitermes flavipes*) e himenópteros, tales como las hormigas, la hormiga de la pradera 20 (*Lasius niger*).

25 Los dípteros comprenden esencialmente las

moscas, tales como las drosófilas (*Drosophila melanogaster*), la mosca de frutas del Mediterráneo (*Ceratitis capitata*), la mosca doméstica (*Musca domestica*), la pequeña mosca doméstica (*Fannia canicularis*), la mosca brillante (*Phormia aegina*) y el moscón azul de la carne (*Calliphora erythrocephala*), así como el tábano (*Stomoxys calcitrans*); además, 5 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*).

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, p. ej. el ácaro de agalla del grosellero (*Eriophyes ribis*) y tarsonemidos, p. ej. el ácaro amarillo o de la 15 punta de brotes (*Hemitarsonemus latus*) y el ácaro del fresal o de ciclámenes (*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 del procedimiento se distinguen, además, por un excelente efecto 20 residual sobre madera y arcilla, así como por una buena resistencia a álcalis sobre bases encaladas.

A una baja toxicidad para animales de sangre caliente, las sustancias activas según el invento tienen fuertes propiedades nematocidas y, por ésto, pueden ser empleados para combatir 25

5 alifáticos tales como ciclohexano, parafinas por ejemplo fracciones de
petróleo, alcoholes tales como butanol o glicol, así como sus éteres
y ésteres, cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutil-
cetona o ciclohexanona, solventes polares fuertes tales como dimetil-
formamida y dimetilsulfóxido, así como agua, bajo agentes diluyentes o
portadores gaseosos licuados, se entienden aquellos líquidos que son ga-
seosos a temperatura normal y bajo presión normal, por ejemplo ga-
ses propulsores de aerosol, tales como hidrocarburos halogenados por
ejemplo, freon; como portadores sólidos entran en consideración mina-
10 rales naturales molidos tales como caolines, arcillas, talco, creta,
cuarzo, attapulguita, montmorillonita o tierra de diatomeas, y minera-
les sintéticos molidos, tales como ácido silícico altamente disperso,
óxido de aluminio y silicatos, como agentes emulsionantes y/o espuman-
tes entran en consideración: emulsionantes no ionógenos y aniónicos,
15 tales como ésteres polioxietilénicos de ácidos grasos, éteres polioxi-
etilénicos de alcoholes grasos, por ejemplo éter alquilarilpoliglicólico,
alquilsulfonatos, alquilsulfatos y arilsulfonatos; como agentes disper-
santes: por ejemplo lignina, leñas de desecho de sulfito y metilcelulosa.

20 Las sustancias activas según el invento
pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras substan-
cias 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.

25 Las sustancias activas pueden ser aplicadas

nematodos, particularmente nematodos fitopatógenos. A éstos pertenecen esencialmente nematodos de hojas (*Arphelenchoides*), tales como los nematodos anguiliformes de crisantemo (*A. ritzemabosi*), de frutilla (*A. fragariae*), de arroz (*A. oryzae*); nematodos de tallos (*Ditylenchus*), tales como dipsacáceas (*D. Dipsaci*); nematodos de agallas de raíces (*Meloidogyne*), tales como *M. arenaria* y *M. incognita*; nematodos formadores de quistes (*Heterodera*), tales como el nematodo de patata (papa) (*H. rostochiensis*), el nematodo de remolacha (*H. schachtii*); así como nematodos de raíces de vida libre, p.ej. de las especies *Pratylenchus*, *Paratylenchus*, *Rotylenchus*, *xiphinema* y *Radopholus*.

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 activas con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos, gases licuados que se encuentran bajo presión y/o sustancias portadoras sólidas, eventualmente 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 también solventes orgánicos, Como disolventes líquidos entran básicamente en consideración: hidrocarburos aromáticos tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos, hidrocarburos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, hidrocarburos

alifáticos tales como ciclohexano, parafinas por ejemplo fracciones de
petróleo, alcoholes tales como butanol o glicol, así como sus éteres
y ésteres, cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metilsobutil-
cetona o ciclohexanona, solventes polares fuertes tales como dimetil-
5 formamida y dimetilsulfóxido, así como agua, bajo agentes diluyentes o
portadores gaseosos licuados, se entienden aquellos líquidos que son ga-
seosos a temperatura normal y bajo presión normal, por ejemplo ga-
ses propulsores de aerosol, tales como hidrocarburos halogenados por
ejemplo, freon; como portadores sólidos entran en consideración mina-
10 rales naturales molidos tales como caolines, arcillas, talco, creta,
cuarzo, attapulguita, montmorillonita o tierra de diatomeas, y minera-
les sintéticos molidos, tales como ácido silícico altamente disperso,
óxido de aluminio y silicatos, como agentes emulsionantes y/o espuman-
tes entran en consideración: emulsionantes no ionógenos y aniónicos,
15 tales como ésteres polioxietilénicos de ácidos grasos, éteres polioxi-
etilenicos de alcoholes grasos, por ejemplo éter alquilarilpoliglicólico,
alquilsulfonatos, alquilsulfatos y arilsulfonatos; como agentes disper-
santes: por ejemplo lignina, lejjas de desecho de sulfito y metilcelulosa.

Las sustancias activas según el invento
20 pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras substan-
cias 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.

25 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, espumas, suspensiones, polvos rociables, pastas, polvos solubles, agentes de espolvoreo y granulados. La aplicación es efectuada en la forma usual, p.ej. por rociada, pulverización, nebulización, espolvoreo, esparcimiento, fumigación, gasificación, riego, recubrimiento o incrustación.

5

Las concentraciones de la sustancia 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 sustancias activas pueden ser aplicadas también con buen resultado en el procedimiento de volumen ultra-bajo, donde es posible aplicar formulaciones de hasta un 95 % o hasta de un 100 %.

Ejemplo A.

15

Ensayo con *Drosophila*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico

20

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

Mediante una pipeta, se aplica 1 cm³ 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.

5

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

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

10

1:

T A B L A 1

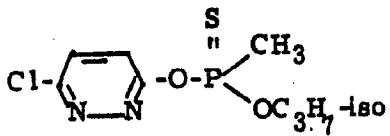
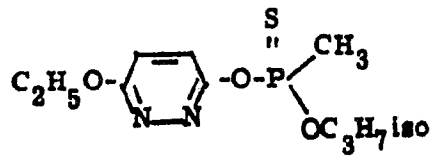
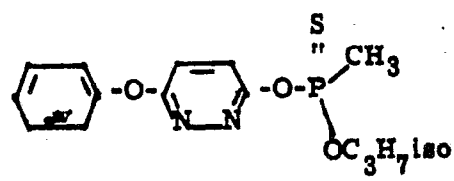
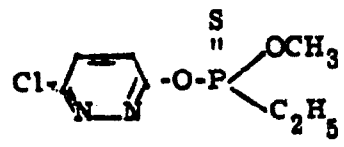
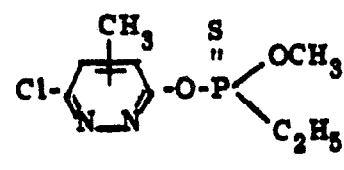
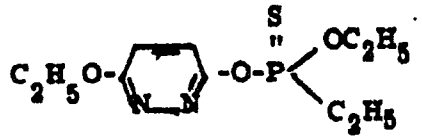
(Ensayo con *Drosophila*)

Substancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción al cabo de 1 día
$\text{O}=\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{O}-\overset{\text{S}}{\parallel}\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (conocido)	0,1	100
	0,01	50
	0,001	0
$\text{Cl}-\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_2-\text{O}-\overset{\text{S}}{\parallel}\text{P}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	50
$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_2-\text{O}-\overset{\text{S}}{\parallel}\text{P}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{OC}_3\text{H}_7\text{-iso} \end{matrix}$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	98

15

T A B A 1

(Ensayo con *Drosophila*)

Substancia activa	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción al cabo de 1 día
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	50
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	90
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	50
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
mezcla de isómeros		
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100

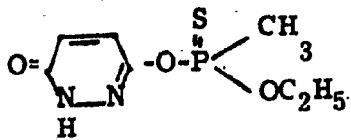
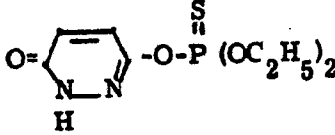
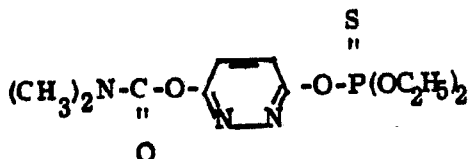
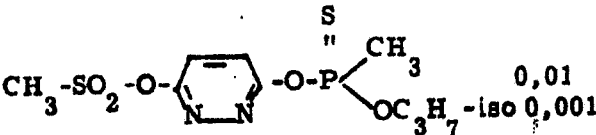
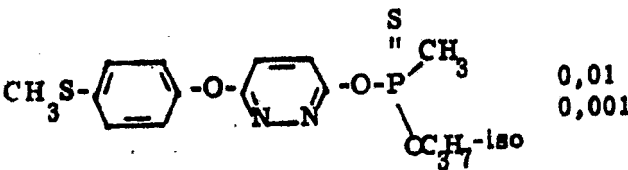
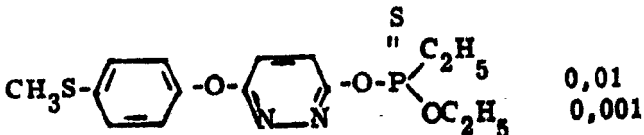
T A B L A 1 (Continuación)

(Ensayo con *Drosophila*)

Substancia activa	Concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción al cabo de 1 día
<chem>CC(C)COc1ccnnc1OP(=S)(OCC)OCC</chem>	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
<chem>C#CCOc1ccnnc1OP(=S)(OCC)OCC</chem>	0,1	100
	0,01	100
	0,001	40
<chem>c1ccc(Oc2ccnnc2)cc1OP(=S)(OCC)OCC</chem>	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(Oc2ccnnc2)cc1OP(=S)(OCC)C</chem>	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
<chem>CC(C)COc1ccc(Oc2ccnnc2)cc1OP(=S)(OCC)C</chem>	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(Oc2ccnnc2)cc1OP(=S)(OCC)OCC</chem>	0,1	100
	0,01	100
	0,001	80

T A B L A 2

(Ensayo con larvas de Phaedon)

Substancia activa	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
	0,01 0,001	100 0
(conocido)		
	0,01 0,001	100 0
(conocido)		
	0,01 0,001	100 0
(conocido)		
	0,01 0,001	100 100
	0,01 0,001	100 80
	0,01 0,001	100 100

T A B L A 2 (Continuación)

(Ensayo con larvas de Phaedon)

Substancia activa	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
$\text{Br}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{O}-\text{P}(\text{S})(\text{CH}_3)(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-iso})$	0,01	100
	0,001	95
$\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{O}-\text{P}(\text{S})(\text{CH}_3)(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-iso})$	0,01	100
	0,001	100
$\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{O}-\text{P}(\text{S})(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)$	0,01	100
	0,001	100
$\text{NC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{O}-\text{P}(\text{S})(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)$	0,01	100
	0,001	100
$\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{O}-\text{P}(\text{S})(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)$	0,01	100
	0,001	100
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{O}-\text{P}(\text{S})(\text{CH}_3)(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-iso})$	0,01	100
	0,001	100
$\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{O}-\text{P}(\text{S})(\text{CH}_3)(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-iso})$	0,01	100
	0,001	100
$\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{O}-\text{P}(\text{S})(\text{CH}_3)(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-iso})$	0,01	100
	0,001	100

Ejemplo C

Ensayo con Plutella

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.

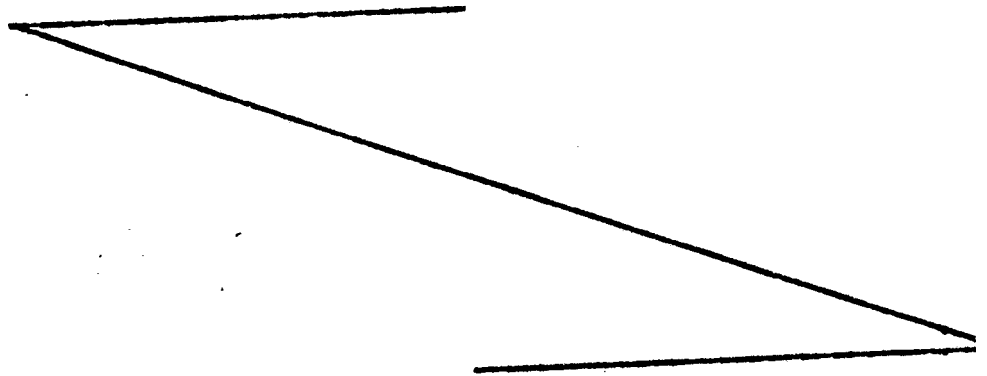
10

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

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 fué matada ninguna oruga.

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



T A B L A 3

(Ensayo con *Plutella*)

Substancia activa	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{O}=\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{O}-\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{H} \end{array}$ (conocido)	0,1 0,01 0,001	100 80 0
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}-\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{O}-\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{O} \end{array}$ (conocido)	0,1 0,01 0,001	100 100 0
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{O}-\text{P} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_3\text{H}_7-n \end{array} \end{array}$	0,1 0,01 0,001	100 100 100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{Cl}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{O}-\text{P} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_4\text{H}_9\text{-iso} \end{array} \end{array}$	0,1 0,01 0,001	100 100 100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{O}-\text{P} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{OC}_3\text{H}_7\text{-iso} \end{array} \end{array}$	0,1 0,01 0,001	100 100 100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{O}-\text{P} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \end{array}$	0,1 0,01 0,001	100 100 100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{F}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)-\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{O}-\text{P} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \end{array}$	0,1 0,01 0,001	100 100 100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{O}-\text{P} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \end{array}$	0,1 0,01 0,001	100 100 100

POOR QUALITY

T A B L A 3 (Continuación)

(Ensayo con Plutella)

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
$\text{NC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N} -\text{O}-\text{P} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{''} \\ \text{CH}_3 \\ \text{OC}_3\text{H}_7\text{-iso} \end{array}$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	95
5 $\text{NC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N} -\text{O}-\text{P} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{''} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
$\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N} -\text{O}-\text{P} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{''} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100

Ejemplo D.

Ensayo con Myzus (efecto por contacto)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

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

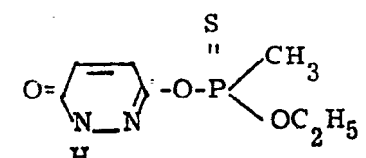
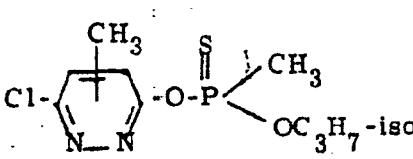
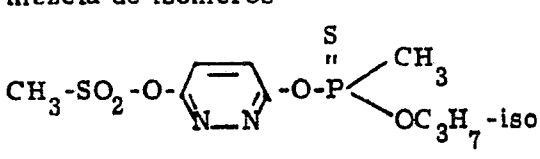
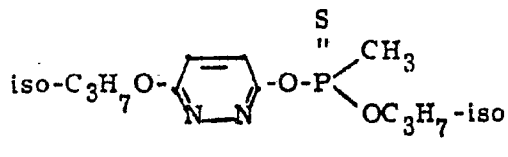
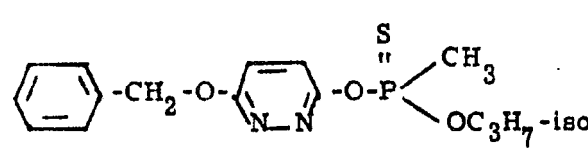
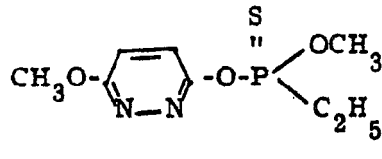
Para obtener una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente y con la cantidad indicada del emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

15 La preparación de sustancia activa es rociada sobre plantas de col (Brassica oleracea) fuertemente atacadas por el pulgón del duraznero (myzus persicae), hasta su mojadura al grado de formación de gotas.

20 Al cabo de los tiempos indicados, se determina la destrucción en %, significando 100 % que fueron matados todos los pulgones, mientras que 0 % significa que no fué matado ningún pulgón.

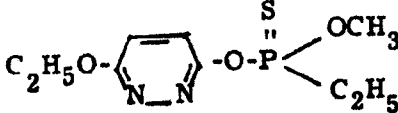
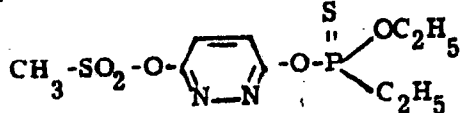
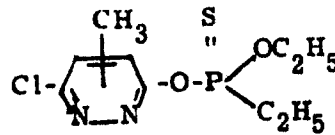
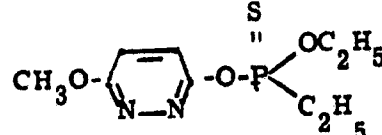
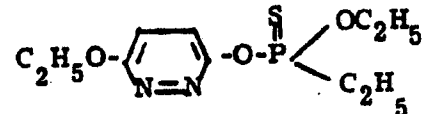
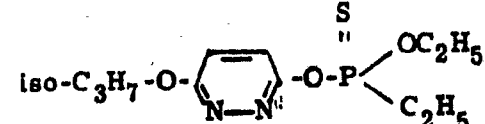
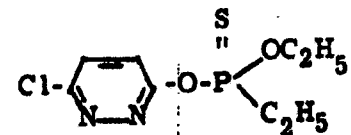
Las sustancias activas, sus concentraciones, los
los tiempos de evaluación y los resultados constan en la si-
guiente Tabla 4.

T A B L A 4
(Ensayo con Myzus)

Substancia activa	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
 <p>(conocido)</p>	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>90</p> <p>0</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>98</p>
mezcla de isómeros		
	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>100</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>80</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>65</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>98</p>

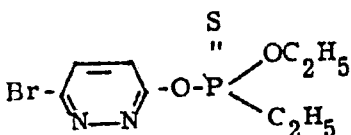
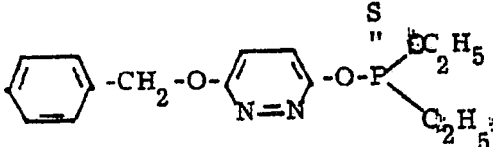
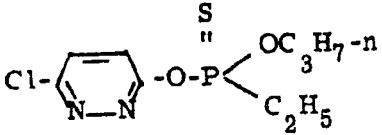
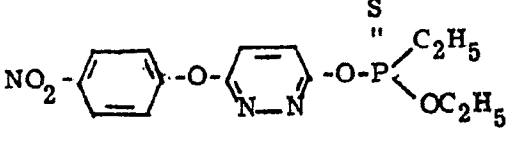
T A B L A 4 (Continuación)

(Ensayo con Myzus)

Substancia activa	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	70
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	99
	mezcla de isómeros	100
	0,01	100
	0,001	99
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	95
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	99
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	90

T A B L A 4 (Continuación)

(Ensayo con Myzus)

Substancia activa	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % a) cabo de 1 día
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	99
	0,1	100
	0,01	99
	0,001	99
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	95
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100

Ejemplo E.

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 fué matado ningún ácaro hilador.

20

Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados constan en la siguiente tabla 5:

T A B L A 5.

(Ensayo con Tetranychus)

Substancia activa	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 2 días
	0,1 0,01	20 0
(conocido)		
	0,1 0,01	95 0
(conocido)		
	0,1 0,01	95 0
(conocido)		
	0,1 0,01	100 80
	mezcla de isómeros 0,1 0,01	100 70
	0,1 0,01	100 90

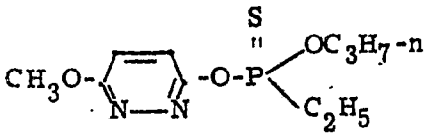
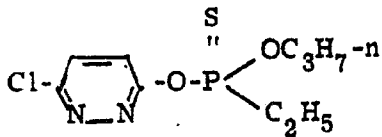
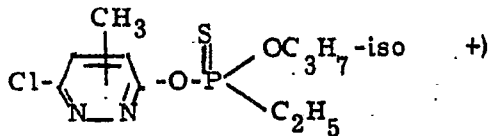
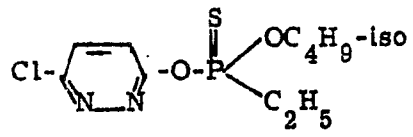
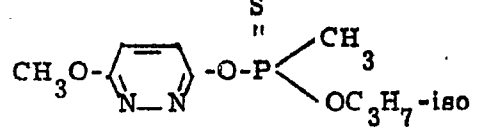
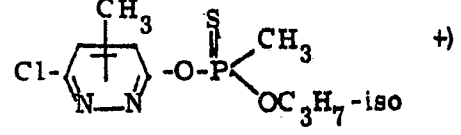
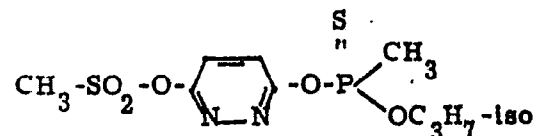
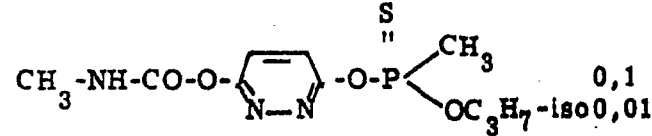
T A B L A 5 (Continuación)

(Ensayo con Tetranychus)

Substancia activa	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 2 días
$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{O}-\text{P}(=\text{S})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	0,1 0,01	100 70
$\text{Cl}-\text{C}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}_2-\text{O}-\text{P}(=\text{S})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	0,1 0,01	100 95
$\text{CH}_3-\text{SO}_2-\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{O}-\text{P}(=\text{S})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	0,1 0,01	100 98
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{O}-\text{P}(=\text{S})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	0,1 0,01	100 60
$\text{isoC}_3\text{H}_7\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{O}-\text{P}(=\text{S})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	0,1 0,01	100 90
$\text{Cl}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{O}-\text{P}(=\text{S})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	0,1 0,01	100 98
$\text{Br}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{O}-\text{P}(=\text{S})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	0,1 0,01	100 70

T A B L A 5 (Continuación)

(Ensayo con *Tetranychus*)

Substancia activa	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 2 días
	0,1 0,01	100 60
	0,1 0,01	100 95
	0,1 0,01	100 70
	0,1 0,01	100 99
	0,1 0,01	100 99
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 80

T A B L A 5 (Continuación)
(Ensayo con Tetranychus)

Substancia activa	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 2 días
$\text{CH}_3\text{-S-} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{-O-} \langle \text{pyridine ring} \rangle \text{-O-P} \begin{matrix} \text{S} \\ \text{''} \\ \text{CH}_3 \\ \text{OC}_3\text{H}_7\text{-iso} \end{matrix}$	0,1 0,01	98 80
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O-} \langle \text{pyridine ring} \rangle \text{-O-P} \begin{matrix} \text{S} \\ \text{''} \\ \text{CH}_3 \\ \text{OC}_3\text{H}_7\text{-iso} \end{matrix}$	0,1 0,01	100 60
$\text{CH}=\text{C-CH}_2\text{-O-} \langle \text{pyridine ring} \rangle \text{-O-P} \begin{matrix} \text{S} \\ \text{''} \\ \text{CH}_3 \\ \text{OC}_3\text{H}_7\text{-iso} \end{matrix}$	0,1 0,01	100 98
$\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{O-} \langle \text{pyridine ring} \rangle \text{-O-P} \begin{matrix} \text{S} \\ \text{''} \\ \text{CH}_3 \\ \text{OC}_3\text{H}_7\text{-iso} \end{matrix}$	0,1 0,01	100 100
$\text{Cl-} \langle \text{pyridine ring} \rangle \text{-O-P} \begin{matrix} \text{S} \\ \text{''} \\ \text{CH}_3 \\ \text{OC}_3\text{H}_7\text{-iso} \end{matrix}$	0,1 0,01	100 98
$\text{Br-} \langle \text{pyridine ring} \rangle \text{-O-P} \begin{matrix} \text{S} \\ \text{''} \\ \text{CH}_3 \\ \text{OC}_3\text{H}_7\text{-iso} \end{matrix}$	0,1 0,01	100 100

Ejemplo F.

Ensayo de concentración límite/insectos habitantes del suelo I.

Insecto de ensayo: Cresas 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 substancia activa con la cantidad indicada del disolvente, se agrega la cantidad indicada del emulsivo y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

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

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

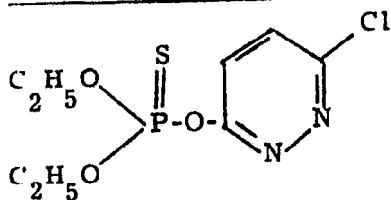
20 Las substancias activas, sus cantidades de aplicación y los resultados constan en la siguiente tabla 6:

25

T A B L A 6.

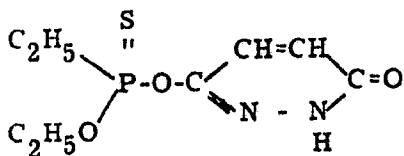
Ensayo de concentración límite / insectos habitantes del suelo I (Cresas de Phorbia antiqua en el suelo)

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



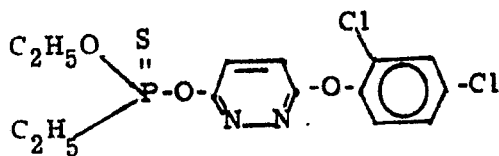
0

(conocido)

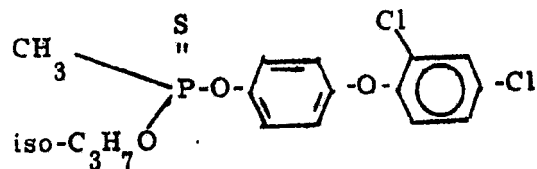


0

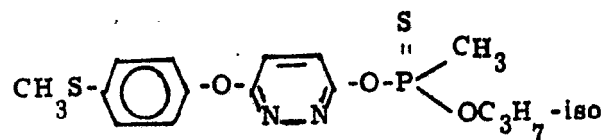
(conocido)



100



100



100

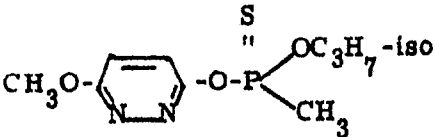
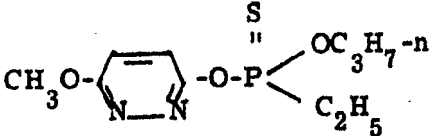
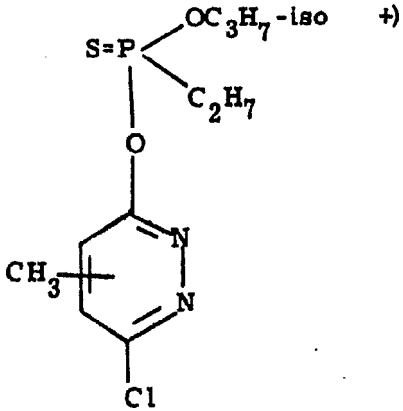
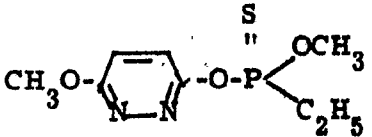
T A B L A 6. (Continuación)

Ensayo de concentración límite / insectos habitantes del suelo I (Cresas de Phorbia antigua en el suelo)

Substancia activa	grado de destrucción en % a una concentración de la substancia activa de 20 ppm
<chem>CS(=O)c1ccccc1Oc2ccncc2OP(=S)(CC)CC</chem>	100
<chem>COC1=CC=CN=C1OP(=S)(CC)CC</chem>	100
<chem>CC1=CC=C(C=C1)C(=O)N=OOc2ccncc2OP(=S)(CC)CC</chem>	100
<chem>CC1=CC=C(C=C1)C(=O)N=NOc2cc(Cl)nc(C)c2OP(=S)(C)C(C)CCCCC</chem>	100
<chem>CC1=CC=C(C=C1)C(=O)N=NOc2cc(Cl)nc(C)c2OP(=S)(CC)CC</chem>	100

T A B L A 6. (Continuación)

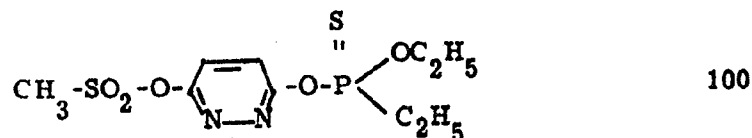
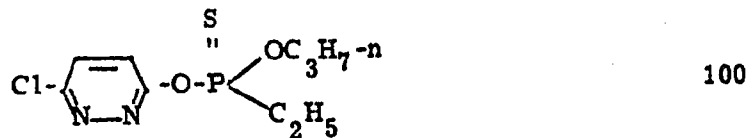
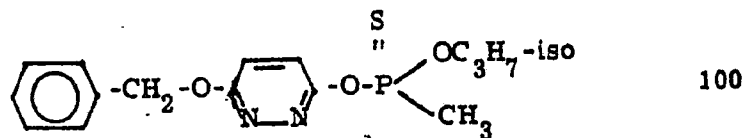
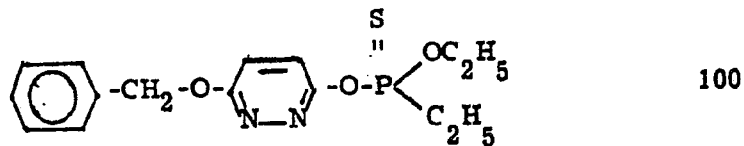
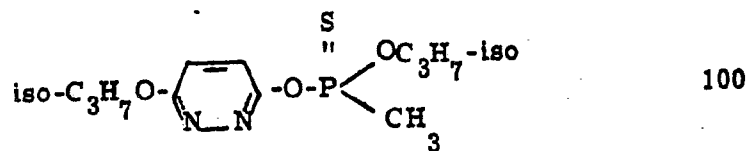
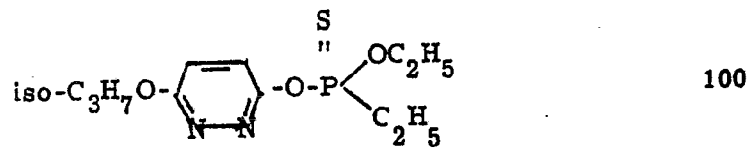
Ensayo de concentración límite / insectos habitantes del suelo I (Cresas de *Phorbia antiqua* en el suelo)

Substancia activa	grado de destrucción en % a una concentración de la substancia activa de 20 ppm
	100
	100
	100
+) mezcla de isómeros	
	100

T A B L A 6 (Continuación)

Ensayo de concentración límite / Insectos habitantes del suelo I (Cresas de Phorbia antiqua en el suelo)

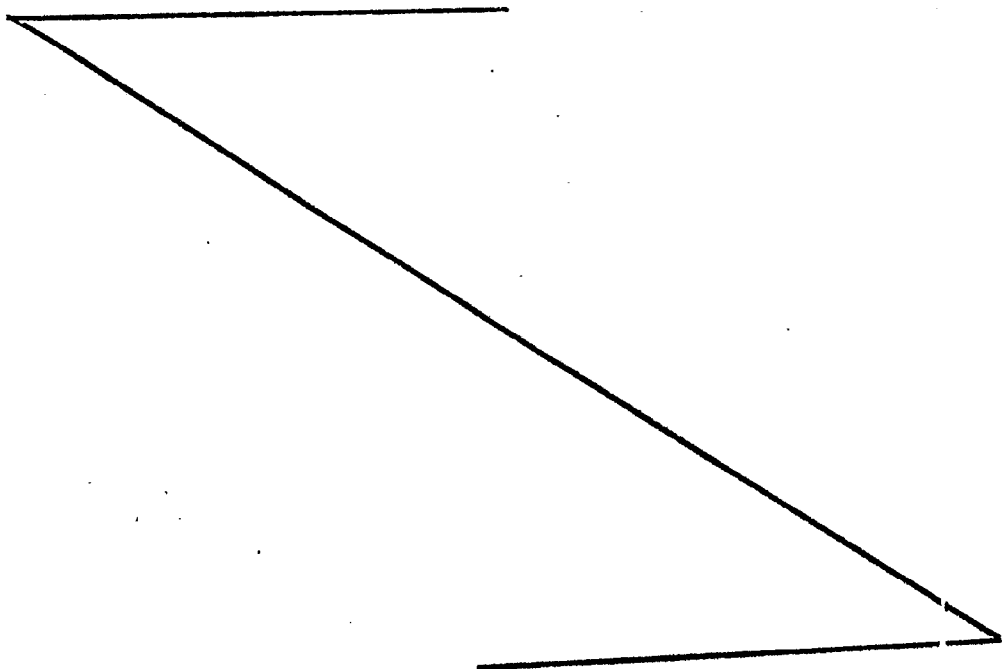
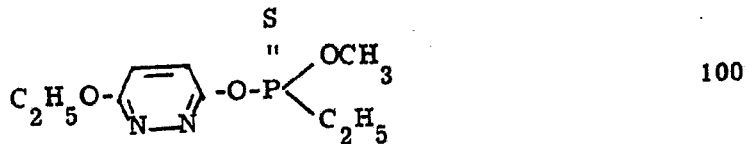
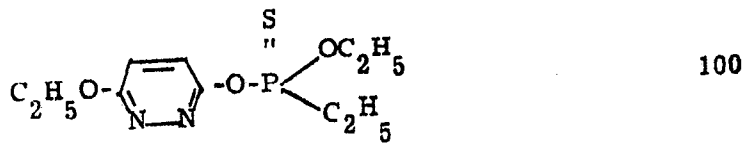
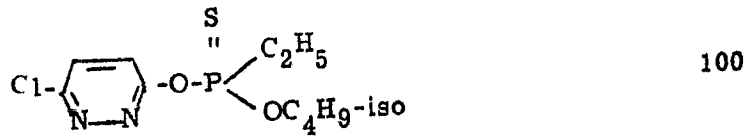
Substancia activa	grado de destrucción en % a una concentración de la substancia activa de 20 ppm
-------------------	---



T A B L A 6 (Continuación)

Ensayo de concentración límite / insectos habitantes del suelo (Cresas de Phorbia antiqua, en el suelo)

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



Ejemplo G

Ensayo de concentración límite / insectos habitantes del 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 sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente, se agrega la cantidad indicada del emulsivo y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

10 Se mezcla la preparación de sustancia activa intimamente con tierra. En ésto, la concentración de la sustancia activa en la preparación no tiene prácticamente ninguna importancia, decisiva es tan solo la cantidad en peso de la sustancia activa por unidad de volumen de la tierra, cuya cantidad se indica en ppm (= mg/litro).

15 Se introduce la tierra en macetas y se dejan éstas en reposo a la temperatura ambiente.

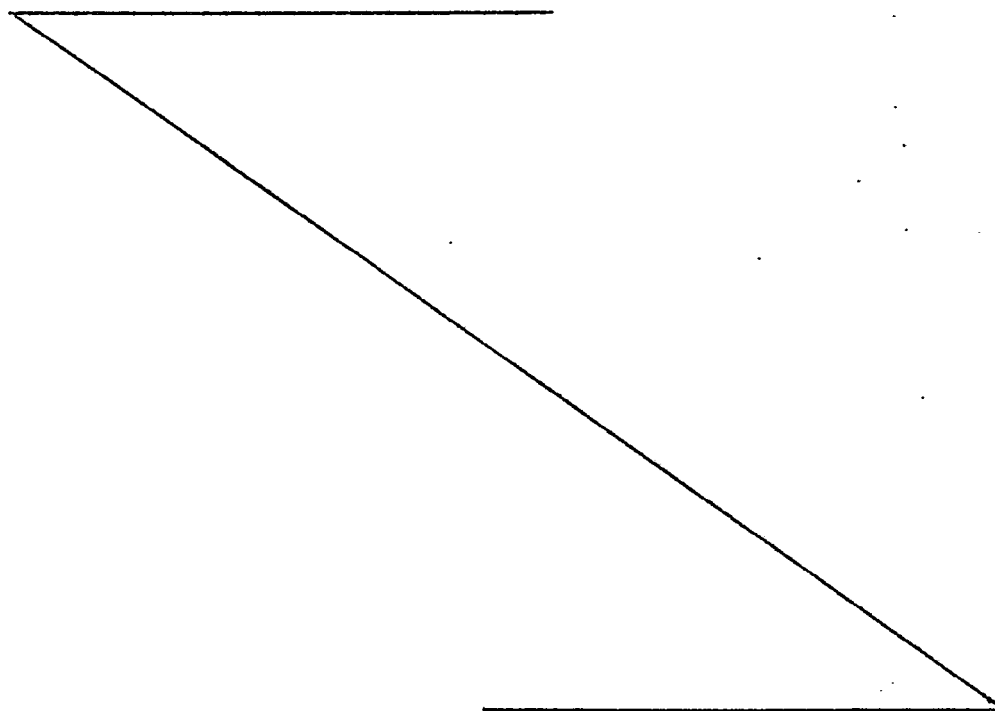
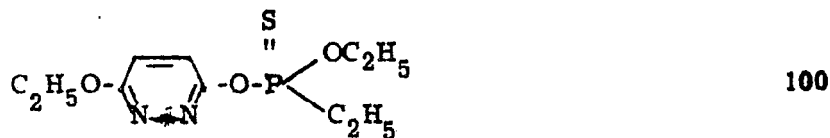
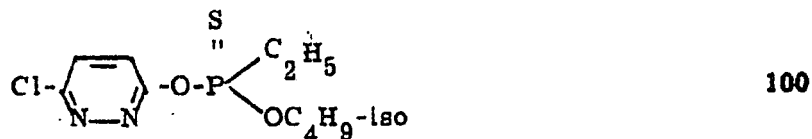
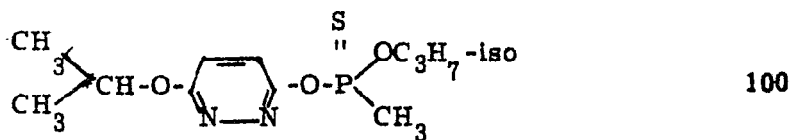
Al cabo de 24 horas, se introducen los animales de ensayo en la tierra tratada y, al cabo de otros 2 a 7 días, se determina en % el grado de efecto de la sustancia activa, contándose los insectos de ensayo muertos y vivos. El grado de efecto es de un 100 %, si todos los insectos de ensayo fueron matados,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

25 Las sustancias activas, sus cantidades de aplicación y los resultados constan en la siguiente tabla 7;

T A B L A 7 (Continuación)

Ensayo de concentración límite / insectos en el suelo II (Larvas de Tenebrio molitor en el suelo)

Substancia activa	grado de destrucción en % a una concentración de la substancia activa de 5 ppm
-------------------	--



Ejemplo H

Ensayo de concentración límite / nematodos.

Nematodo de ensayo: *Meloidogyne incognita*.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

5 Emulsivo: 1 parte en peso de éter 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 la concentración con agua hasta la concentración de-
10 seada.

La preparación de sustancia activa es mez-
clada íntimamente con tierra fuertemente infestada con los nematodos de
ensayo. En esto, la concentración de la sustancia activa en la prepara-
ción no tiene prácticamente ninguna importancia, decisiva es tan solo
15 la cantidad de sustancia activa por unidad de volumen de tierra, cuya
cantidad se indica en ppm. Se introduce la tierra tratada en macetas, se
siembra lechuga y se guardan las macetas a una temperatura de inver-
náculo de 27°C.

Al cabo de cuatro semanas, se examinan las
20 raíces de la lechuga en cuanto a su ataque por nematodos (agallas de raíz-
ces), y se determina en % al grado de efecto de la sustancia activa. El
grado de efecto es de un 100 %, si es totalmente evitado el ataque, mien-
tras que es de un 0 %, si el ataque es exactamente igual a aquél en las
plantas testigos en tierra no tratada, pero infestada de igual modo.

25 Las sustancias activas, las cantidades de

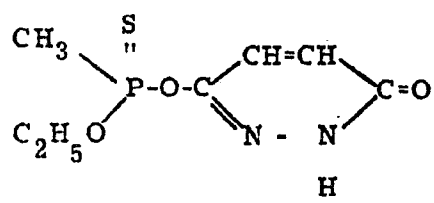
aplicación y los resultados, constan en la siguiente tabla 8:

T A B L A 8.

Ensayo de concentración límite / nematodos

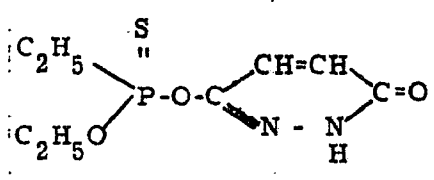
(Meloidogyne incognita)

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



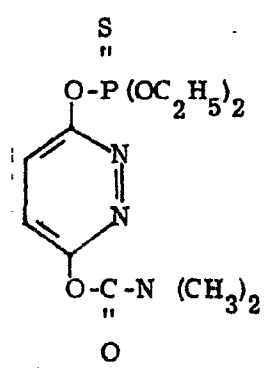
0

(conocido)



0

(conocido)



0

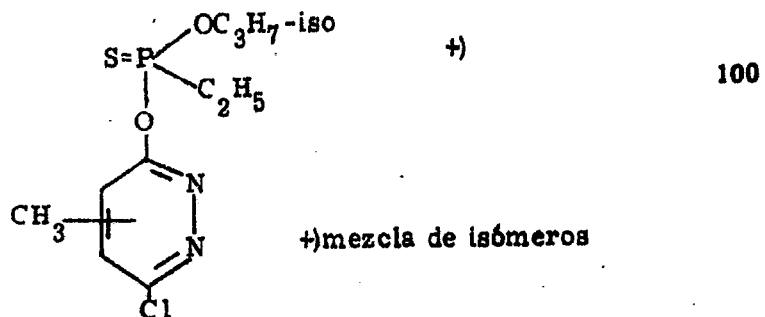
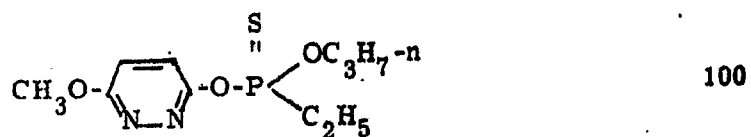
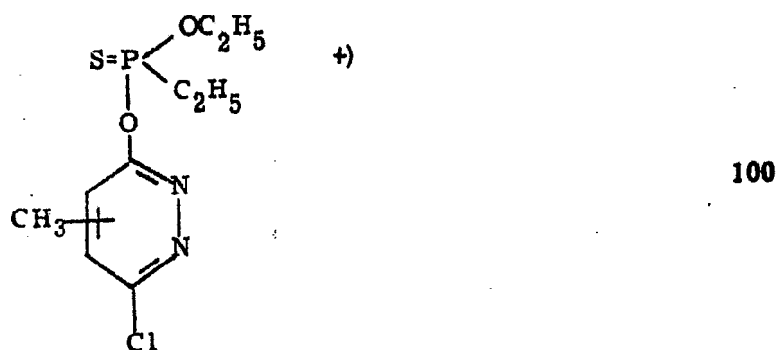
(conocido)

T A B L A 8 (Continuación)

Ensayo de concentración límite / nematodos

(Meloidogyne incognita)

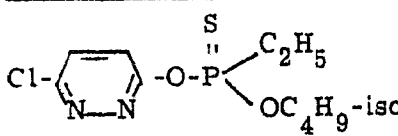
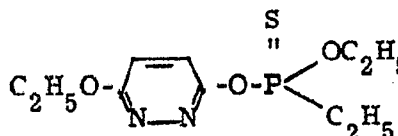
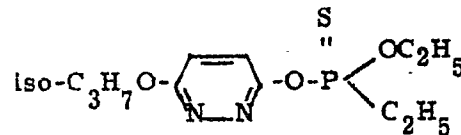
Substancia activa	grado de destrucción en % a una concentración de la substancia activa de 20 ppm
-------------------	---



T A B L A 8 (Continuación)

Ensayo de concentración límite / nematodos

(Meloidogyne incognita)

5	Substancia activa	grado de destrucción en % a una concentración de la substancia activa de 20 ppm
		100
		100
		100

Ejemplo I.

10

Ensayo de tiempo letal TL₁₀₀ para dípteros

Animales de ensayo: Aedes aegypti

Disolvente: acetona

15

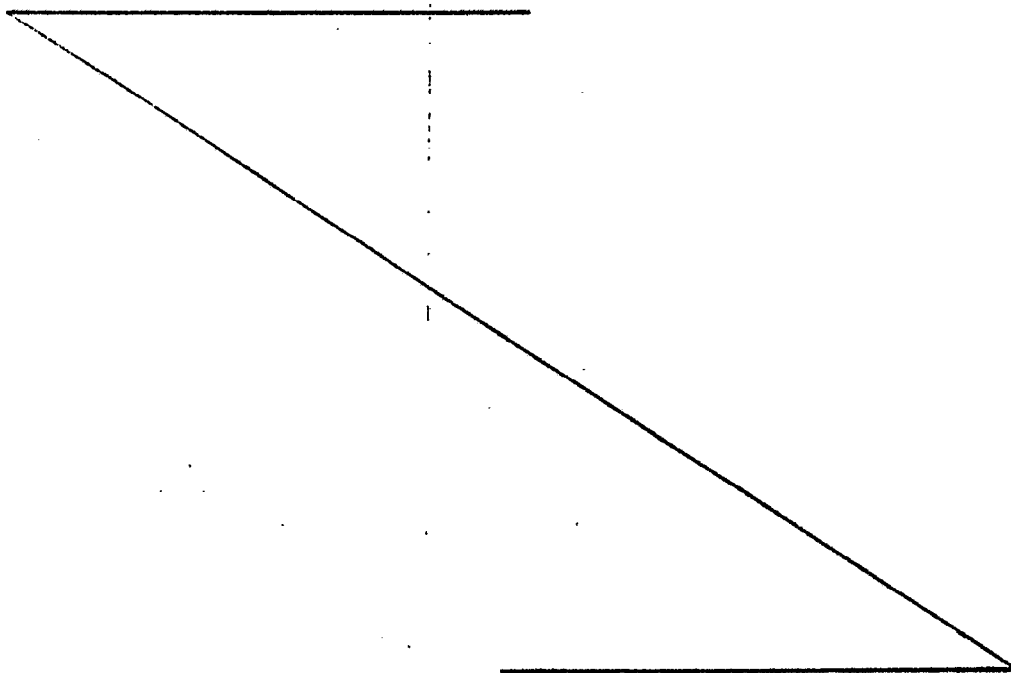
2 partes en peso de la substancia activa son recogidas en 1000 partes en volumen del disolvente. La solución así obtenida es diluida con disolvente ulterior hasta las concentraciones menores deseadas.

Mediante una pipeta, se colocan 2,5 ml de la solución de substancia activa en un platillo de Petró. Sobre el fondo del platillo

5 de Petri se encuentra un papel para filtrar de un diámetro de aproximadamente 9,5 cm. El platillo de Petri permanece abierto, hasta que se haya evaporado totalmente el disolvente. Según la concentración de la solución de sustancia activa, resulta distinta la cantidad de sustancia activa por m² de papel para filtrar. Subsiguientemente se introducen unos 25 animales de ensayo en el platillo de Petri y se cubre éste con una tapa de vidrio.

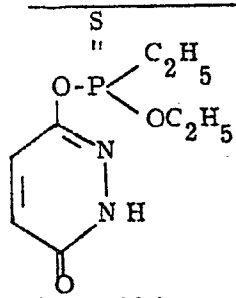
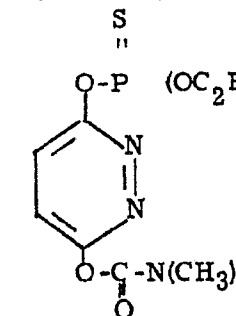
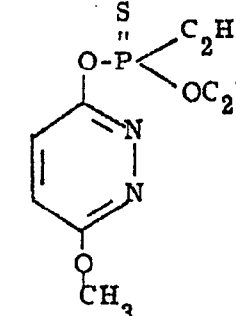
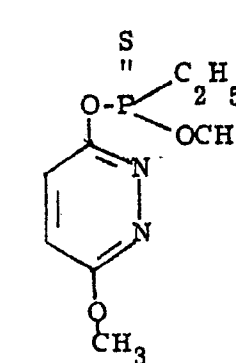
10 El estado de los animales de ensayo es observado continuamente. Se determina aquél tiempo que es necesario para una destrucción al 100 %.

Los animales de ensayo, las sustancias activas, sus concentraciones y los tiempos, dentro de los cuales se observa una destrucción al 100 %, constan en la siguiente tabla 9:



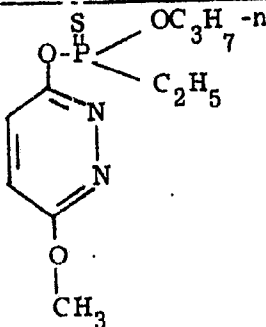
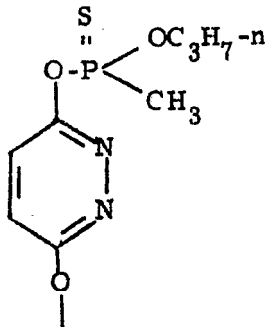
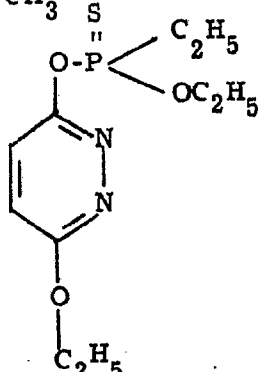
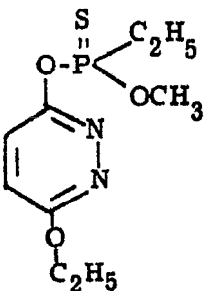
T A B L A 9.

(Ensayo de tiempo letal para dípteros / *Aedes aegypti*)

Substancia activa	concentración de la substancia activa en la solución en %	TL ₁₀₀ en minutos (') en horas (h)
 <p>(conocido)</p>	0,2	180'
 <p>(conocido)</p>	0,2 0,02	60' 3h = 60 %
	0,2 0,02 0,002	60' 120' 3h = 80 %
	0,2 0,02 0,002	60' 60' 180'

T A B L A 9. (Continuación)

(Ensayo de tiempo letal para dípteros / *Aedes aegypti*)

Substancia activa	concentración de la substancia activa en la solución en %	TL ₁₀₀ en minutos (a) en horas (b)
	0,2	60'
	0,02	60'
	0,002	180'
	0,2	60'
	0,02	60'
	0,002	120'
	0,2	60'
	0,02	60'
	0,002	180'
	0,2	60'
	0,02	120'

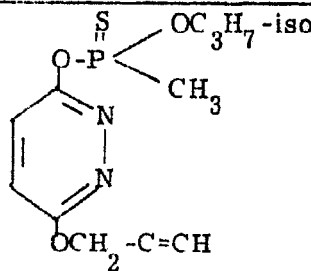
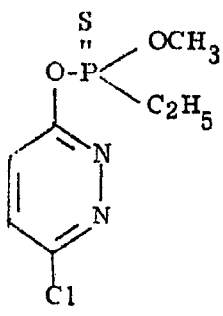
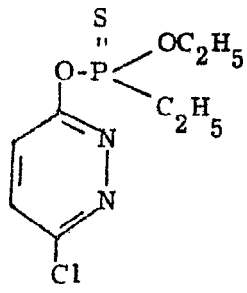
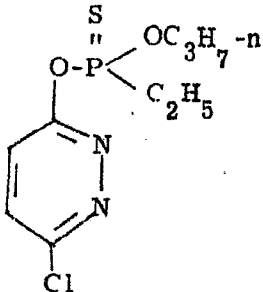
T A B L A 9. (Continuación)

(Ensayo de tiempo letal para dípteros / *Aedes aegypti*)

Substancia activa	concentración de la substancia activa en la solución en %	100 en minutos (h) en horas (h)
	0,2	60'
	0,02	60'
	0,2	60'
	0,02	60'
	0,002	180'
	0,2	60'
	0,02	120'
	0,002	3h = 70 %
	0,2	60'
	0,02	120'

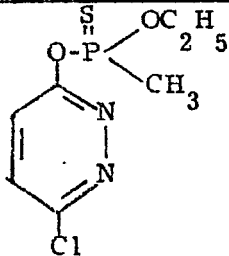
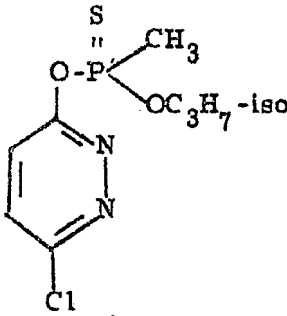
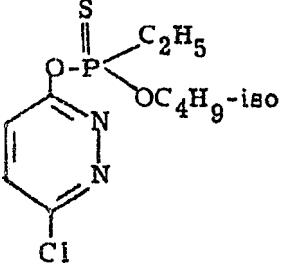
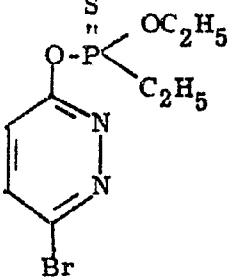
T A B L A 9. (Continuación)

(Ensayo de tiempo letal para dípteros / *Aedes aegypti*)

Substancia activa	concentración de la substancia activa en la solución en %	TL ₁₀₀ en minutos (h)
	0,2	60'
	0,02	120'
	0,2	60'
	0,02	60'
	0,002	180'
	0,2	60'
	0,02	60'
	0,002	120'
	0,2	60'
	0,002	120'

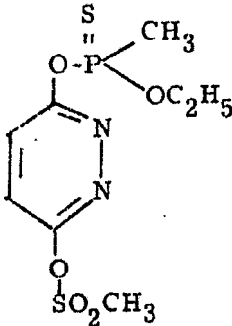
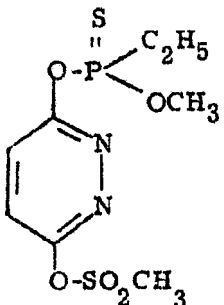
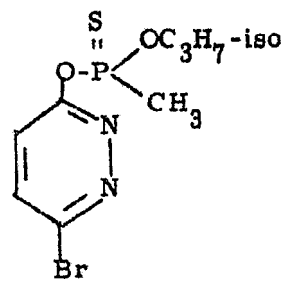
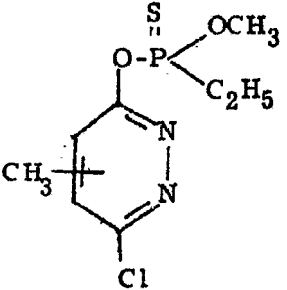
T A B L A 9. (Continuación)

(Ensayo de tiempo letal para dípteros / *Aedes aegypti*)

Substancia activa	concentración de la substancia activa en la solución en %	TL ₁₀₀ en minutos (') en horas (h)
	0,2	60'
	0,02	60'
	0,002	180'
	0,2	60'
	0,02	60'
	0,002	180'
	0,2	60'
	0,02	120'
	0,2	60'
	0,02	120'

T A B L A 9. (Continuación)

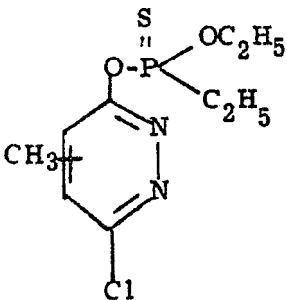
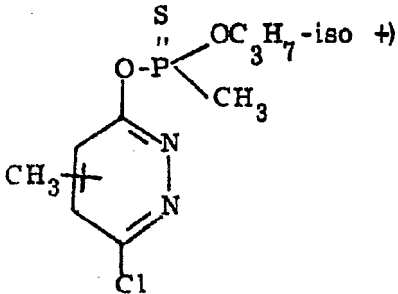
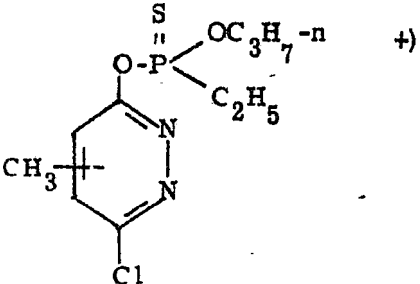
(Ensayo de tiempo letal para dípteros / *Aedes aegypti*)

Substancia activa	concentración de la substancia activa en la solución en %	TL ₁₀₀ en minutos (') en horas (h)
	0,2	60'
	0,02	120'
	0,2	60'
	0,02	180'
	0,2	60'
	0,02	60'
	0,002	180'
	0,2	60'
	0,02	60'
	0,002	180'

+)

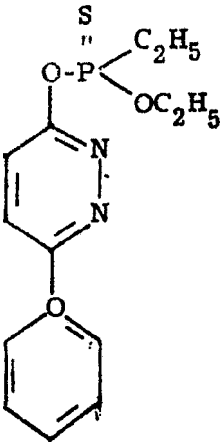
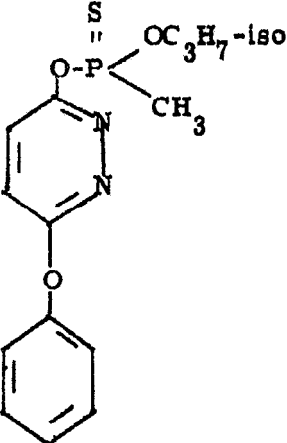
T A B L A 9. (Continuación)

(Ensayo de tiempo letal para dípteros / *Aedes aegypti*)

Substancia activa	concentración de la substancia activa en la solución en %	TL ₁₀₀ en minutos (') en horas (h)
	0,2	60'
	0,02	120'
	0,2	60'
	0,02	60'
	0,002	3h=90 %
+) mezcla de isómeros		
	0,2	80'
	0,02	120'

T A B L A 9. (Continuación)

(Ensayo de tiempo letal para díptero / *Aedes aegypti*)

Substancia activa	concentración de la substancia activa en la solución en %	TL ₁₀₀ en minutos (') en horas (h)
	0,2	80'
	0,02	120'
	0,2	80'
	0,02	120'
	0,002	180'

+) mezcla de isómeros

T A B L A 10.

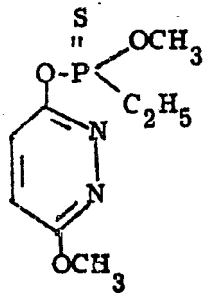
(Ensayo de dosis letal / *Sitophilus granarius*)

Substancia activa	concentración de la substancia activa en la solución en %	grado de destrucción en %
	<p>0,2 0,02</p>	<p>100 0</p>
(conocido)		
	<p>0,2 0,02</p>	<p>100 0</p>
(conocido)		
	<p>0,2 0,02 0,002</p>	<p>100 100 30</p>

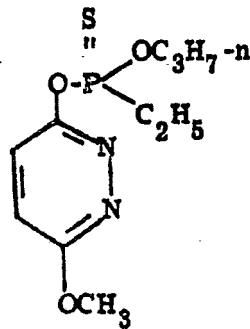
T A B L A 10. (Continuación)

(Ensayo de dosis letal / *Sitophilus granarius*)

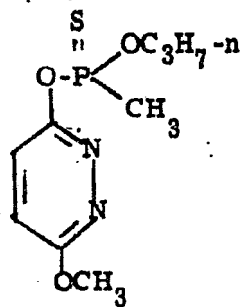
Substancia activa	concentración de la substancia activa en la solución en %	grado de destrucción en %
-------------------	---	---------------------------



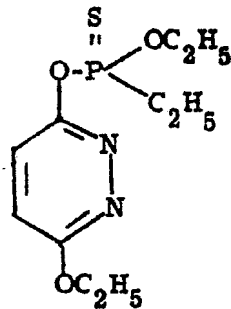
0,2	100
0,02	100



0,2	100
0,02	100
0,002	50



0,2	100
0,02	100
0,002	100

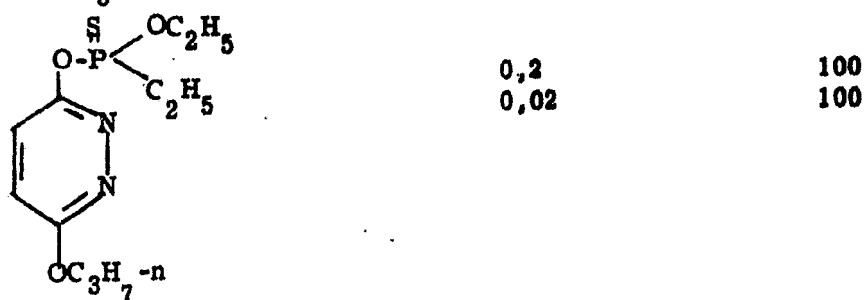
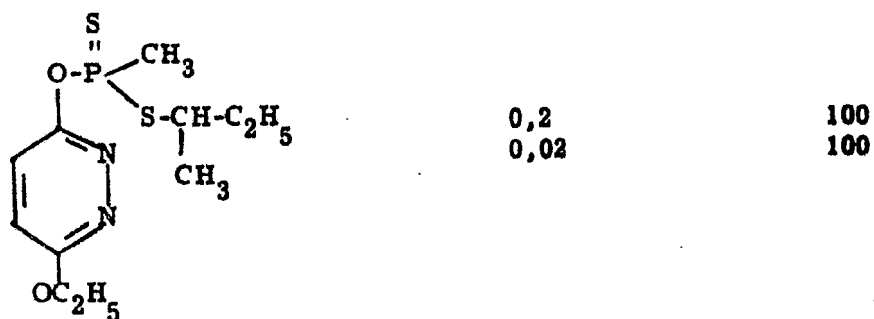
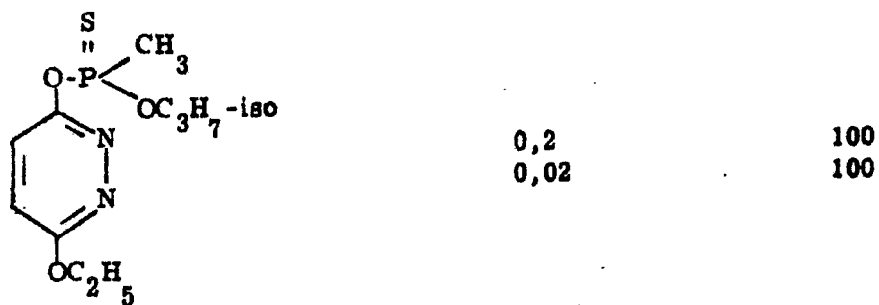
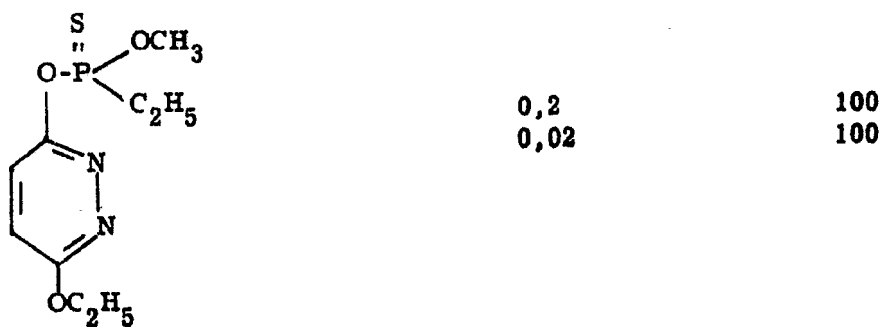


0,2	100
0,02	100

T A B L A 10. (Continuación)

(Ensayo de dosis letal / *Sitophilus granarius*)

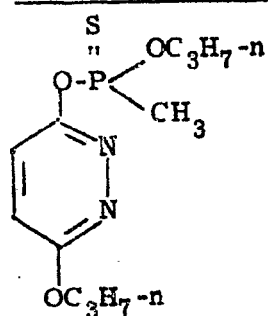
Substancia activa	concentración de la substancia activa en la solución en %	grado de destrucción en %
-------------------	---	---------------------------



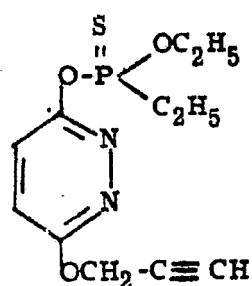
T A B L A 10. (Continuación)

(Ensayo de dosis letal / *Sitophilus granarius*)

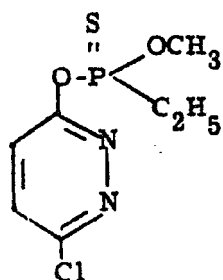
Substancia activa	concentración de la substancia activa en la solución en %	grado de destrucción en %
-------------------	---	---------------------------



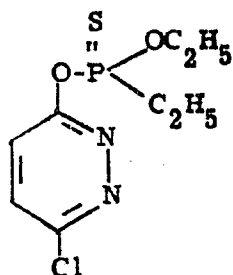
0,2	100
0,02	100



0,2	100
0,02	100



0,2	100
0,02	100
0,002	100

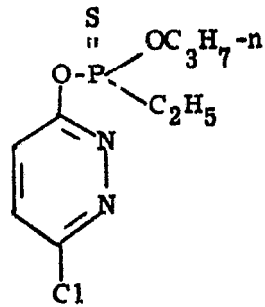


0,2	100
0,02	100
0,002	100

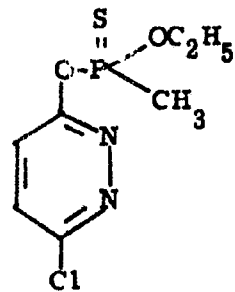
T A B L A 10. (Continuación)

(Ensayo de dosis letal / *Sitophilus granarius*)

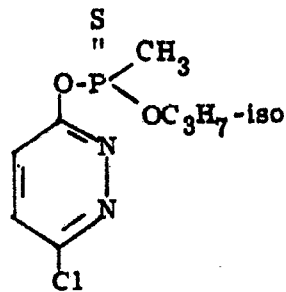
Substancia activa	concentración de la substancia activa en la solución en %	grado de destrucción en %
-------------------	---	---------------------------



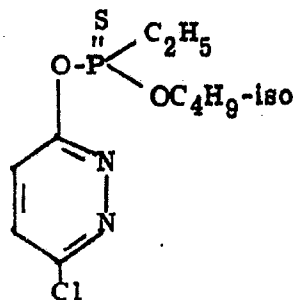
0,2	100
0,02	100



0,2	100
0,02	100



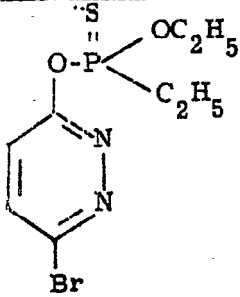
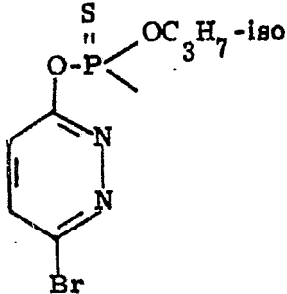
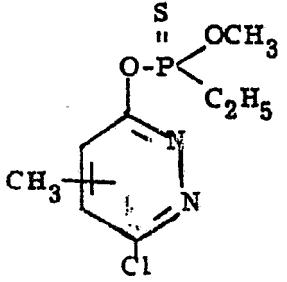
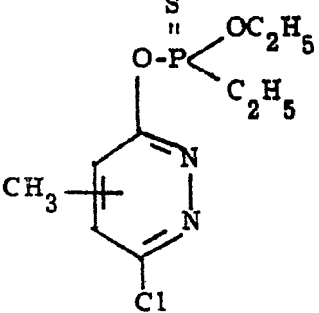
0,2	100
0,02	100
0,002	50



0,2	100
0,02	100

T A B L A 10. (Continuación)

(Ensayo de dosis letal / *Sitophilus granarius*)

Substancia activa	concentración de la substancia activa en la solución en %	grado de destrucción en %
	0,2	100
	0,02	100
	0,002	100
	0,2	100
	0,02	100
	0,2	100
	0,02	100
	0,002	80
	0,2	100
	0,02	100
	0,002	80

+) mezcla de isómeros

T A B L A 10. (Continuación)

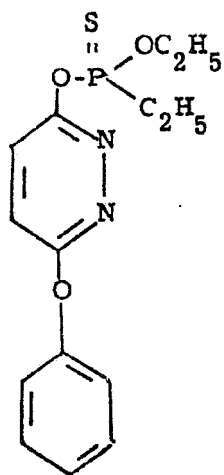
(Ensayo de dosis letal / *Sitophilus granarius*)

Substancia activa	concentración de la substancia activa en la solución en %	grado de destrucción en %
	<p>0,2 0,02</p>	<p>100 100</p>
	<p>0,2 0,02</p>	<p>100 100</p>
	<p>0,2 0,02</p>	<p>100 100</p>

T A B L A 10. (Continuación)

(Ensayo de dosis letal / *Sitophilus granarius*)

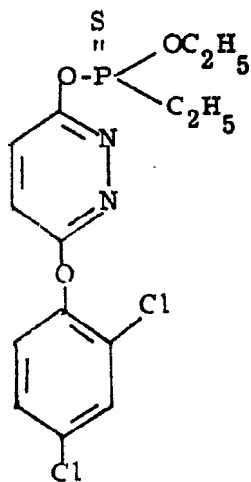
Substancia activa	concentración de la substancia activa en la solución en %	grado de destrucción en %
-------------------	---	---------------------------



0,2
0,02

100
100

+) mezcla de isómeros



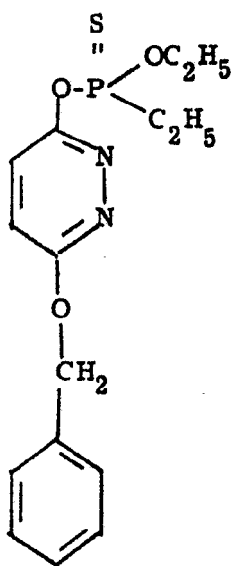
0,2
0,02

100
100

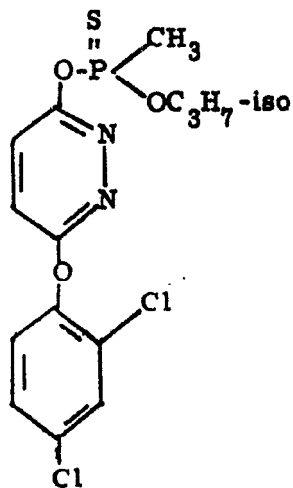
T A B L A 10. (Continuación)

(Ensayo de dosis letal / *Sitophilus granarius*)

Substancia activa	concentración de la substancia activa en la solución en %	grado de destrucción en %
-------------------	---	---------------------------



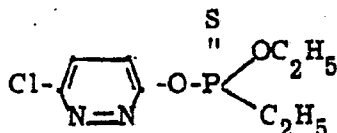
0,2	100
0,02	100



0,2	100
0,02	100

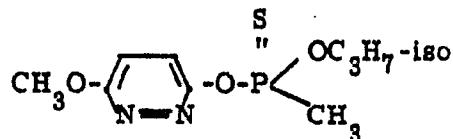
Ejemplos de Preparación.

Ejemplo 1:



5 A una mezcla de 19,5 g (0,15 moles) de 3-cloro-1,6-dihidro-6-oxo-piridazina y 21,4 g (0,155 moles) de carbonato de potasio en 150 ml de acetonitrilo, se agregan de a gotas 26,1 g (0,15 moles) de cloruro de ácido O-etil-tiono-etano-fosfónico. Se calienta durante 3 horas a 40°C, entonces se filtra por succión y se vierte el filtrado en 200 ml de tolueno. Se lava la solución toluénica con una solución saturada
10 de carbonato de sodio y con agua, se la deshidrata con sulfato de sodio y entonces se la concentra. Se obtienen 34 g (85 % de lo teórico de éster de ácido O-etil-O-[6-cloro-piridazin(3)il]-etanotionofosfónico en forma de cristales incoloros con un punto de fusión de 58°C.

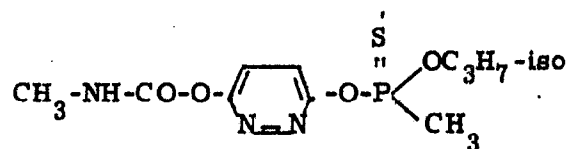
15 Ejemplo 2:



Una mezcla de 16,4 g (0,1 mol) de 6-metoxi-3-oxo-piridazin-potasio, 17,3 g (0,1 mol) de cloruro de ácido O-isopropil-tiono-metano-fosfónico y de 200 ml de acetonitrilo se agita durante
20 3 horas a 50°C. Después de la adición de 300 ml de tolueno, se lava la mezcla de reacción dos veces con 200 ml de agua, se la deshidrata con

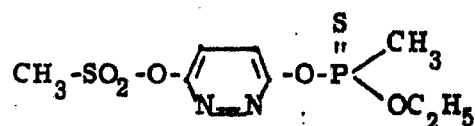
sulfato de sodio y se elimina el disolvente por destilación al vacío. De esta manera se obtienen 29,8 g (76 % de lo teórico) de éster de ácido O-isopropil-O-[6-metoxi-piridacin(3)il]-tionometano-fosfónico en forma de un polvo incoloro con un punto de fusión de 61°C.

5 Ejemplo 3:



A una solución de 24,6 g (0,1 mol) de éster de ácido O-isopropil-O-[6-hidroxi-piridacin(3)il]-tionometanofosfónico y de 0,2 g de diazabicyclooctano en 200 ml de cloruro de metileno, se agregan de a gotas a 20-30°C 6,3 g (0,11 moles) de isocianato de metilo; Se sigue agitando la mezcla durante 18 horas a temperatura ambiente y entonces se la filtra. Después de eliminar el disolvente por evaporación quedan 28 g (92 % de lo teórico) de éster de ácido O-isopropil-O-[6-N-metilcarbamoyloxi-piridacin(3)il]-tionometanofosfónico en forma de cristales incoloros con un punto de fusión de 73°C.

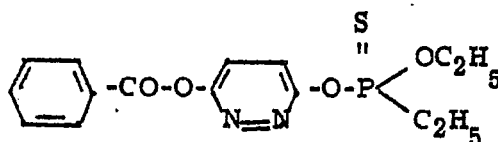
15 Ejemplo 4:



9,5 g (50 mmoles) de éster de ácido O-[6-hidroxi-piridacin(3)il]-metanosulfónico 8,4 g (55 mmoles) de carbonato de potasio (molido) y 100 ml de acetonitrilo se calientan bajo agitación a 50°C, inmediatamente después se enfrían a 30°C y se mezclan con

7,9 g (50 mmoles) de cloruro de ácido O-etil-metanotio-
fosfónico. Se agita la mezcla todavía durante 30 minutos a temperatura ambiente y
subsiguientemente durante una hora a 50°C, se filtra por succión y se
concentra el filtrado por evaporación al vacío. Se extrae el residuo con
5 100 ml de tolueno, se separa el precipitado por decantación, se lava la
fase orgánica con 25 ml de agua, se la deshidrata con sulfato de magne-
sio y se elabora en la forma habitual. La sustancia sólida que queda,
se lava con 25 ml de éter. Se obtienen 9 g (60% de lo teórico) de éster
de ácido O-etil-O-[6-metilsulfonil-oxipiridacín (3)]-tioneoetanofos-
10 fónico en forma de un polvo incoloro con un punto de fusión de 110-120°C.

Ejemplo 5:



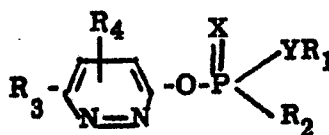
En 24,8g (0,1 mol) de éster de ácido O-etil-
O-[6-hidroxipiridacín(3)]-tioneoetanofosfónico 200 ml de cloruro de
15 metileno y 10,1 g (0,1 mol) de trietilamina, entre 20 y 30°C, bajo agi-
tación, se distribuyen gota a gota 14,0 g (0,1 mol) de cloruro de ben-
zoilo. Subsiguientemente se agita la mezcla durante 2 horas más a tem-
peratura ambiente, se extrae la solución de reacción dos veces con
100 ml de agua, se deshidrata la fase orgánica con sulfato de magnesio
20 y se la elabora en la forma habitual. Quedan 27,5 g (78 % de lo teórico)
de éster de ácido O-etil-O-[6-benzoiloxi-piridacín(3)]-tioneoetano-
fosfónico en forma de aceite color amarillo claro con un índice de re-
fracción de $n_D^{21} : 1,5610$.

Análogamente a los Ejemplos 1 a 5, pueden prepararse los siguientes compuestos de fórmula



Ejemplo No.	X	Y	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	rendimiento (% del teórico)	datos físicos (punto de fusión °C) (índice de refracción)
6	S	O	-C ₃ H ₇ -n	-C ₂ H ₅	Cl	H	84	105
7	S	O	-CH ₃	-C ₂ H ₅	Cl	H	57	75
8	S	O	-C ₂ H ₅	-CH ₃	Cl	H	57	73
9	S	O	-C ₃ H ₇ -iso	-CH ₃	Cl	H	67	77
10	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	Br	H	61	63
11	S	O	-C ₃ H ₇ -iso	-CH ₃	Br	H	62	88
12	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	CH ₃ -SO ₂ -O-	H	51	parcialmente cristalino
13	S	S	-CH-CH ₂ -CH ₃ CH ₃	-CH ₃	Cl	H	49	n _D ²¹ : 1,5820
14	S	O	-C ₄ H ₉ -iso	-C ₂ H ₅	Cl	H	74	n _D ¹⁸ : 1,5267

Análogamente a los Ejemplos 1 a 5, pueden prepararse los sig

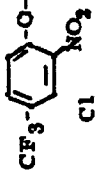




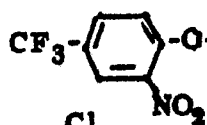
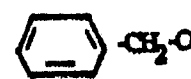

Ejem- plo No.	X	Y	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
6	S	O	-C ₃ H ₇ -n	-C ₂ H ₅	Cl	H
7	S	O	-CH ₃	-C ₂ H ₅	Cl	H
8	S	O	-C ₂ H ₅	-CH ₃	Cl	H
9	S	O	-C ₃ H ₇ -iso	-CH ₃	Cl	H
10	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	Br	H
11	S	O	-C ₃ H ₇ -iso	-CH ₃	Br	H
12	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	CH ₃ -SO ₂ -O-	H
13	S	S	-CH-CH ₂ -CH ₃ CH ₃	-CH ₃	Cl	H
14	S	O	-C ₄ H ₉ -iso	-C ₂ H ₅	Cl	H

los siguientes compuestos de fórmula

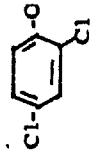
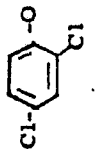
(1)

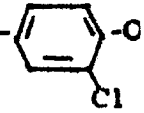
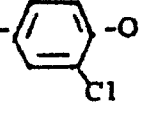
rendimiento (% del teórico)	datos físicos (punto de fusión °C) (índice de refracción)
84	105
57	75
57	73
67	77
61	63
62	86
51	parcialmente cristalino
49	$n_D^{21} : 1,5820$
74	$n_D^{18} : 1,5267$

Ejem- plo No.	X	Y	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	rendimiento (% del teórico)	datos físicos (punto de fusión °C) (índice de refracción)
15	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	CH ₃ O-	H	69	n _D ²⁰ : 1,5194
16	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅		H	78	
17	S	O	-CH ₃	-C ₂ H ₅	Cl	CH ₃ *	47	n _D ²⁰ : 1,5423
18	S	O	-C ₃ H ₇ -iso	-CH ₃	Cl	CH ₃ *	30	n _D ²⁰ : 1,5304
19	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	Cl	CH ₃ *	30	n _D ²³ : 1,5391
20	S	O	-C ₃ H ₇ -n	-C ₂ H ₅	CH ₃ O-	H	54	parcialmente cristalino
21	S	O	-C ₃ H ₇ -iso	-C ₂ H ₅	Cl	CH ₃ *	45	parcialmente cristalino
22	S	O	-CH ₃	-C ₂ H ₅	CH ₃ O-	CH ₃ *	37	
23	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	iso-C ₃ H ₇ O-	H	71	n _D ²¹ : 1,5143
24	S	O	-C ₃ H ₇ -iso	-CH ₃	iso-C ₃ H ₇ O-	H	57	n _D ¹⁹ : 1,5138
25	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅		H	61	n _D ¹⁸ : 1,5640
26	S	O	-C ₃ H ₇ -iso	-CH ₃		H	52	









Ejem- plo No.	X	Y	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
15	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	CH ₃ O-	H
16	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅		H
17	S	O	-CH ₃	-C ₂ H ₅	Cl	H
18	S	O	-C ₃ H ₇ -iso	-CH ₃	Cl	CH ₃ *
19	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	Cl	CH ₃ *
20	S	O	-C ₃ H ₇ -n	-C ₂ H ₅	CH ₃ O-	CH ₃ *
21	S	O	-C ₃ H ₇ -iso	-C ₂ H ₅	Cl	H
22	S	O	-CH ₃	-C ₂ H ₅	CH ₃ O-	CH ₃ *
23	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	iso-C ₃ H ₇ O-	H
24	S	O	-C ₃ H ₇ -iso	-CH ₃	iso-C ₃ H ₇ O-	H
25	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅		H
26	S	O	-C ₃ H ₇ -iso	-CH ₃		H






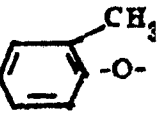
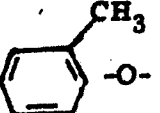

R_4	rendimiento (% del teórico)	datos físicos (punto de fusión °C) (índice de refracción)
H	69	n_D^{20} : 1,5194
H	78	78
CH_3^*	47	n_D^{20} : 1,5423
CH_3^*	30	n_D^{20} : 1,5304
CH_3^*	30	n_D^{23} : 1,5391
H	54	parcialmente cristalino
CH_3^*	45	parcialmente cristalino
H	67	37
H	71	n_D^{21} : 1,5143
H	57	n_D^{19} : 1,5138
H	61	n_D^{18} : 1,5640
H	52	63

Ejemplo No.	X	Y	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	rendimiento (% del teórico)	datos físicos (punto de fusión °C) (índice de refracción)
27	S	S	-C ₄ H ₉ -sec.	-CH ₃	C ₂ H ₅ O-	H	71	n _D ²² : 1,5440
28	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O-	H	86	n _D ²² : 1,5010
* mezcla de isómeros								
29	S	O	-C ₃ H ₇ -iso	-CH ₃	C ₂ H ₅ O-	H	82	n _D ²² : 1,4840
30	S	O	-CH ₃	-C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O-	H	90	n _D ²² : 1,5090
31	S	O	-C ₂ H ₅	-CH ₃	C ₂ H ₅ O-	H	68	n _D ²² : 1,5210
32	S	O	-C ₃ H ₇ -iso	-CH ₃	CH≡C-CH ₂ O	H	69	n _D ²² : 1,5110
33	S	O	-C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH≡C-CH ₂ O	H	68	n _D ²² : 1,5120
34	S	O	-CH ₃	-C ₂ H ₅	CH ₃ -SO ₂ -O-	H	80	n _D ²² : 1,5390
35	S	O	-C ₃ H ₇ -iso	-CH ₃	CH ₃ -SO ₂ -O-	H	75	n _D ²² : 1,5230
36	S	S	-C ₄ H ₉ -sec.	-CH ₃	CH ₃ -SO ₂ -O-	H	84	n _D ²² : 1,5620
37	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅		H	86	75-76
38	S	O	-C ₃ H ₇ -iso	-CH ₃		H	85	78-80

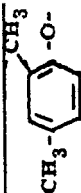



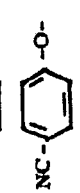




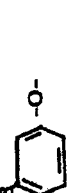

Ejemplo No.	X	Y	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
27	S	S	-C ₄ H ₉ -sec.	-CH ₃	C ₂ H ₅ O-	H
28	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O-	H
* mezcla de isómeros						
29	S	O	-C ₃ H ₇ -iso	-CH ₃	C ₂ H ₅ O-	H
30	S	O	-CH ₃	-C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O-	H
31	S	O	-C ₂ H ₅	-CH ₃	C ₂ H ₅ O-	H
32	S	O	-C ₃ H ₇ -iso	-CH ₃	CH≡C-CH ₂ O	H
33	S	O	-C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH≡C-CH ₂ O	H
34	S	O	-CH ₃	-C ₂ H ₅	CH ₃ -SO ₂ -O-	H
35	S	O	-C ₃ H ₇ -iso	-CH ₃	CH ₃ -SO ₂ -O-	H
36	S	S	-C ₄ H ₉ -sec.	-CH ₃	CH ₃ -SO ₂ -O-	H
37	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	Cl-  -O	H
38	S	O	-C ₃ H ₇ -iso	-CH ₃	Cl-  -O	H

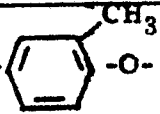
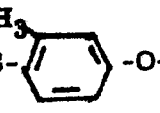
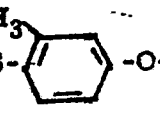
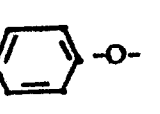
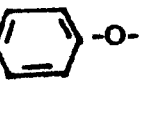
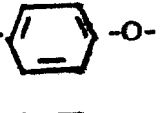
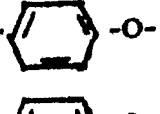
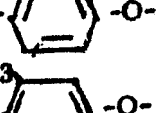
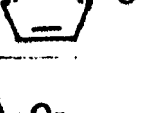
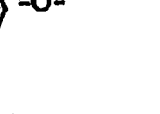
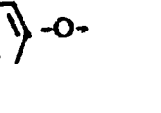
R_4	rendimiento (% del teórico)	datos físicos (punto de fusión °C) (índice de refracción)
H	71	n_D^{22} : 1,5440
H	86	n_D^{22} : 1,5010
H	82	n_D^{22} : 1,4940
H	90	n_D^{22} : 1,5090
H	68	n_D^{22} : 1,5210
H	69	n_D^{22} : 1,5110
H	68	n_D^{22} : 1,5120
H	80	n_D^{22} : 1,5390
H	75	n_D^{22} : 1,5230
H	84	n_D^{22} : 1,5620
H	86	75-76
H	85	78-80

Ejemplo No.	X	Y	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	rendimiento (% del tébrico)	datos físicos (punto de fusión °C) (índice de refracción)
39	S	S	-C ₄ H ₉ -sec.	-CH ₃		H	50	n _D ²² : 1,5610
40	S	O	-C ₃ H ₇ -iso	-CH ₃		H	71	n _D ²² : 1,5290
41	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅		H	63	n _D ²² : 1,5360
42	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅		H	71	n _D ²² : 1,5260
43	S	O	-C ₃ H ₇ -iso	-CH ₃		H	69	n _D ²² : 1,5640
44	S	O	-C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		H	63,9	139-136
45	S	O	-CH ₃	-C ₂ H ₅		H	59,1	152-155
46	S	O	-C ₂ H ₅	-CH ₃		H	51,7	124-28

Ejemplo No.	X	Y	R ₁	R ₂	R ₃
39	S	S	-C ₄ H ₉ -sec.	-CH ₃	CH ₃ S-  -O-
40	S	O	-C ₃ H ₇ -iso	-CH ₃	CH ₃ S-  -O-
41	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	CH ₃ S-  -O-
42	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	 -O-
43	S	O	-C ₃ H ₇ -iso	-CH ₃	 -O-
44	S	O	-C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃ -  -O-
45	S	O	-CH ₃	-C ₂ H ₅	CH ₃ -  -O-
46	S	O	-C ₂ H ₅	-CH ₃	CH ₃ -  -O-

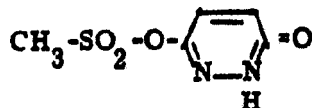
R_4	rendimiento (% del teórico)	datos físicos (punto de fu- sión °C) (índice de re- fracción)
H	50	n_D^{22} : 1,5610
H	71	n_D^{22} : 1,5290
H	63	n_D^{22} : 1,5360
H	71	n_D^{22} : 1,5260
H	69	n_D^{22} : 1,5640
H	63,9	129-136
H	59,1	152-155
H	51,7	124-28

Ejemplo No.	X	Y	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	rendimiento (% del tebrico)	datos físicos (punto de fusión °C) (índice de refracción)
47	S	O	-C ₃ H ₇ -iso	-CH ₃		H	37,8	132-135
48	S	O	-C ₃ H ₇ -iso	-CH ₃		H	56,4	n _D ²² : 1,5341
49	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅		H	43,4	n _D ²² : 1,5462
50	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅		H	19,1	136-138
51	S	O	-C ₃ H ₇ -iso	-CH ₃		H	20	104-107
52	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅		H	71,9	85-88
53	S	O	-C ₃ H ₇ -iso	-CH ₃		H	68,2	97-100
54	S	O	-C ₂ H ₅	-CH ₃		H	45	91-94
55	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅		H	80	n _D ²³ : 1,5671
56	S	O	-C ₃ H ₇ -iso	-CH ₃		H	80	69-70
57	S	O	-C ₂ H ₅	-CH ₃		H	87	68-70

Ejemplo No.	X	Y	R ₁	R ₂	R ₃
47	S	O	-C ₃ H ₇ -iso	-CH ₃	CH ₃ -  -O-
48	S	O	-C ₃ H ₇ -iso	-CH ₃	CH ₃ S-  -O-
49	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	CH ₃ S-  -O-
50	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	CN-  -O-
51	S	O	-C ₃ H ₇ -iso	-CH ₃	NC-  -O-
52	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	NO ₂ -  -O-
53	S	O	-C ₃ H ₇ -iso	-CH ₃	NO ₂ -  -O-
54	S	O	-C ₂ H ₅	-CH ₃	NO ₂ -  -O-
55	S	O	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	CH ₃ -  -O-
56	S	O	-C ₃ H ₇ -iso	-CH ₃	CH ₃ -  -O-
57	S	O	-C ₂ H ₅	-CH ₃	CH ₃ -  -O-

R_A	rendimiento (% del teórico)	datos físicos (punto de fu- sión °C) (índice de re- fracción)
H	37,8	132-135
H	56,4	n_D^{22} : 1,5341
H	43,4	n_D^{22} : 1,5462
H	19,1	136-138
H	20	104-107
H	71,9	95-98
H	68,2	97-100
H	45	91-94
H	80	n_D^{23} : 1,5671
H	80	69-70
H	87	68-70

La 1,6-dihidro-3-metilsulfoniloxi-6-oxo-piridazina requerida como producto de partida, puede prepararse, p.ej. como se describe a continuación:

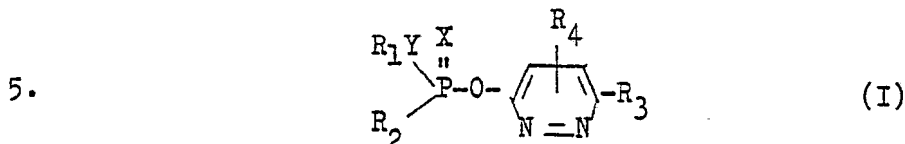


5 A una solución de 100,8 g (0,9 moles) de 1,6-dihidroxipiridazina y de 50,4 g (0,9 moles) de hidróxido de potasio en 500 ml de agua, se agregan de a gotas a 0°C 102,9 g (0,9 moles) de cloruro de ácido metanosulfónico. Se deja reaccionar la mezcla durante una hora más a 20°C, entonces se la enfría hasta -10°C y se filtra por
10 succión el precipitado formado. Después de recristalizarla en acetonitrilo, se obtienen 87 g (51 % de la teórico) de 1,6-dihidro-3-metilsulfoniloxi-6-oxo-piridazina en forma de cristales incoloros con un punto de fusión de 148°C. -

15 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.

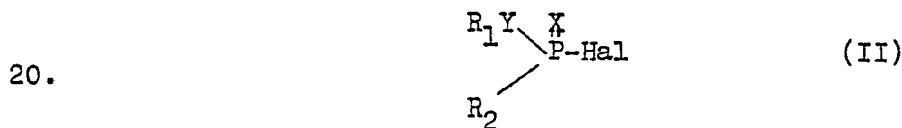
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar ésteres de ácidos piridazil(tiono)(tiol)-fosfónicos, de fórmula:

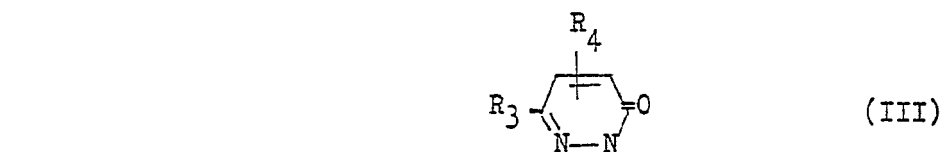


en la cual X e Y que pueden ser iguales o diferentes, representan oxígeno o azufre, R₁ representa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, R₂ es alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

10. R₃ es alcoxi con 1 a 4, alquinoxiloxi con 2 a 5, alquilsulfoniloxi con 1 a 3 y monoalquilcarbamoiloxi con 1 a 3 átomos de carbono; además, halógeno, benciloxi, benzoiloxi, así como fenoxi eventualmente sustituido una o varias veces igual o diferentemente por halógeno, nitro, ciano, alquilo, halogenoalquilo, -SO₂CH₃, -SO₂CH₂Cl y/o alquiltio y R₄ es hidrógeno o alquilo con 1 a 3 átomos de carbono; caracterizado porque halogenuros de ésteres de ácidos (tiono)(tiol)fosfónicos, de la fórmula:



en la cual R₁, R₂, X e Y tienen los significados arriba indicados y Hal representa halógeno, preferiblemente cloro, se hacen reaccionar con derivados de la 1,6-dihidro-6-oxo-piridazina de la fórmula:



- en la cual R_3 y R_4 tienen los significados arriba indicados, eventualmente en presencia de un aceptor de ácido o eventualmente en forma de las correspondientes sales alcalinas, alcalinotérreas de amonio, así como eventualmente en presencia de un disolvente, a temperaturas entre 0 y 120°C, con preferencia entre 10 y 60°C.
- 5.

2.- Procedimiento para preparar ésteres de ácidos piridazinil(tiono)(tiol)-fosfónicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de 76 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.-

