



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO	10 A 1
12	52720	
13	FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 25 45 881.5	14 de octubre de 1.975	Rep. Federal Alemana.

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

64 TITULO DE LA INVENCION
Procedimiento para preparar ésteres de ácidos O-pirazolopirimidinotiolfosfóricos.

71 SOLICITANTE (R) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.
---

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

72 INVENTOR (ES) Reimer Cölln, Hans-Jochem Riebel, Ingeborg Hammann, Bernhard Homeyer.
--

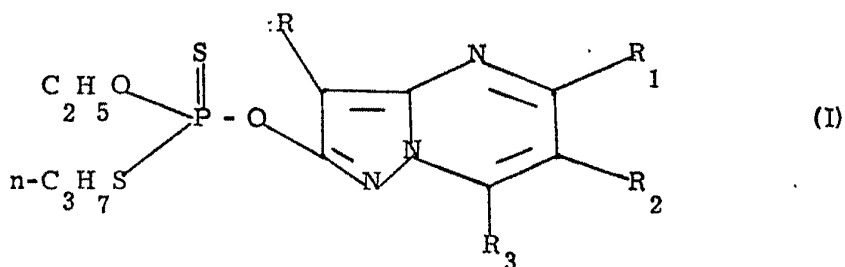
73 TITULAR (ES)
-----------------

74 REPRESENTANTE GOMEZ-ACEBO.
----------------------------------

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos ésteres de ácidos O-pirazolopirimidintionotiofosfóricos que tienen propiedades insecticidas, acaricidas y nematocidas.

5 Ya es conocido que los ésteres de los ácidos O-pirazolopirimidintionofosfóricos, tales como por ejemplo éster O,O-dietil-O-[5,7-dimetil-6-5-metil-pirazolo (1,5-a)-pirimidin (2) tlico] ó éster O,O-dietil-O-[6-cloro-5,7-dimetil-pirazolo (1,5-a) pirimidin (2) tlico] del ácido tionofosfórico muestran un efecto pesticida particularmente un efecto insecticida y acaricida (compárese: Patente belga No. 676.802 ó No. 681.814 y la Patente publicada no examinada de la República Federal Alemana No. 2.241.395).

15 Ahora se ha encontrado que los nuevos ésteres de ácidos O-pirazolopirimidintionotiofosfóricos de fórmula

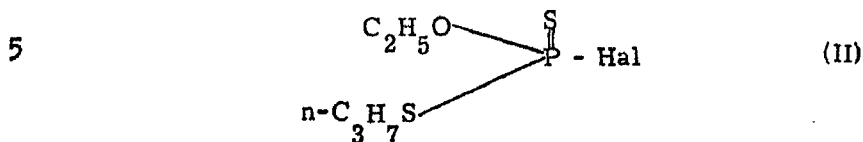


en la cual representan

- R hidrógeno o halógeno,
- R<sub>1</sub> alquilo con 1 a 5 átomos de carbono o hidrógeno,
- R<sub>2</sub> hidrógeno, halógeno o acetilo y
- R<sub>3</sub> hidrógeno, alquilo o carbalcoxi cada uno con 1 a 4 átomos de carbono

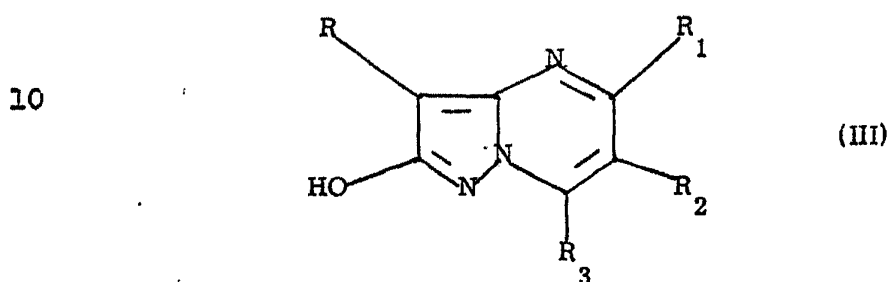
20 tienen fuertes propiedades insecticidas, acaricidas y nematocidas.

Además se ha encontrado que los nuevos ésteres de ácidos O-pirazolopirimidintionotiofosfóricos de la constitución (I) son obtenidos cuando halogenuros diésteres O-etílico-S-n-propílico del ácido tionotiofosfórico de fórmula



en la cual

Hal representa halógeno, preferiblemente cloro o bromo, se hacen reaccionar con derivados de la 2-hidroxipirazolopirimidina de fórmula



en la cual

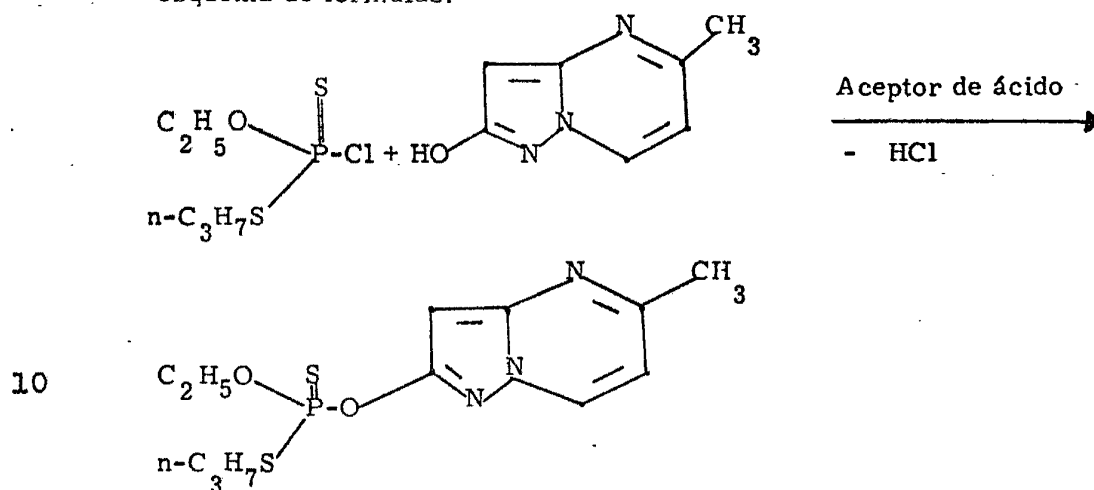
R a R<sub>3</sub> tienen los significados arriba indicados, en presencia de un aceptor de ácido o en forma de las correspondientes sales alcalinas, alcalinotérreas o de amonio.

15

Sorprendentemente, los ésteres de ácidos O-pirazolopirimidintionotiofosfóricos según la invención muestran un efecto insecticida, acaricida y nematocida considerablemente más elevado con una toxicidad para animales de sangre caliente más baja que los compuestos anteriormente conocidos de una constitución

análoga y de igual orientación de actividad. Por consiguiente, las sustancias según el invento representan un verdadero enriquecimiento de la técnica.

5 Si, como sustancias de partida, se emplean cloruro diéster O-etílico-S-n-propílico del ácido tiono=tiolfosfórico y 2-hidroxi-5-metil-pirazolo (1,5-a)pirimidina, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:



Las sustancias de partida a emplear están definidas en forma unívoca en forma general por las fórmulas (II) y (III).

15 En las mismas, sin embargo, representan preferiblemente

R hidrógeno, cloro o bromo

R<sub>1</sub> hidrógeno ó alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono,

R<sub>2</sub> hidrógeno, cloro o acetilo y

$R_3$  hidrógeno, alquilo lineal o ramificado o carbalcoxi con cada vez 1 a 3 átomos de carbono en el radical alquilo.

5 El halogenuro - diéster O-etílico S-n-propílico del ácido tionotiofosfórico a emplear como producto de partida, es conocido (compárese, por ejemplo, la Patente soviética No. 184.863); los derivados de pirazolopirimidina están descriptos en su mayor parte en la literatura y pueden ser preparados según procedimientos usuales (compárese, por ejemplo: Patentes publicadas no examinadas de la República Federal de Alemania Nos. 10 2.131.298 y 2.433.947; Solicitud de Patente holandesa publicada No. 6.607.675).

Como ejemplos de estos derivados, en detalle, sean mencionadas:

15 2-hidroxi-pirazolo (1,5-a)-pirimidina, 3-cloro- 6 3-bromo-, 5-metil-, 5-etil-, 5-n-propil-, 5-iso-propil-, 5-n-butil-, 5-sec-butil-, 5-iso-butil-, 5-ter-butil-, 6-acetil-, 7-metil-, 7-etil-, 7-n-propil-, 7-iso-propil-, 7-carbometoxi-, 7-carboetoxi-, 7-carbo-n-propoxi-, 7-carbo-iso-propoxi-, 5,7-dimetil-, 5,7-  
20 dietil-, 5,7-di-n-propil-, 5-metil-7-carbometoxi-, 5-metil-7-carboetoxi-, 5-etil-7-carbometoxi-, 5-etil-7-carboetoxi-, 5-n-propil-7-carboetoxi-, 5-iso-propil-7-carboetoxi-, 5-n-butil-7-carboetoxi-, 5-iso-butil-7-carboetoxi-, 5-sec-butil-7-carboetoxi-, 5-ter-butil-7-carboetoxi-, 6-acetil-7-metil-, 6-cloro-5,7-dimetil-, 6-cloro-  
25 5,7-dietil-, 3-cloro-7-metil-, 3-cloro-7-etil-, 3-cloro-7-n-propil-,

3-bromo-7-metil-, 3-bromo-7-etil-, 3-bromo-7-n-propil-,  
3-bromo-6-acetil-7-metil-, 3-bromo-6-acetil-7-etil-, 3-bromo-  
6-cloro-5,7-dimetil-, 3,6-dicloro-5,7-dimetil-, 3-cloro-5-metil-,  
3-cloro-5-etil-, 3-bromo-5-metil-, 3-bromo-5-etil-2-hidroxipirazolo  
5 (1,5-a)-pirimidina.

El procedimiento de producción es reali-  
zado preferiblemente con el empleo concomitante de disolventes o  
diluyentes apropiados. Como tales entran en consideración prácti-  
camente todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen  
10 sobre todo, hidrocarburos alifáticos y aromáticos eventualmente clo-  
rados, tales como benceno, tolueno, xileno, bencina, cloruro de me-  
tileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno; éteres  
por ejemplo éter dietílico y éter dibutílico, dioxano; además cetonas  
tales como acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona y metil-  
15 isobutilcetona; además nitrilos, por ejemplo acetonitrilo y propio-  
nitrilo; además formamidas, particularmente dimetilformamida.

Como aceptores de ácido pueden encontrar  
aplicación todos los usuales agentes ligadores de ácido. Comprobaron  
ser particularmente eficaces los carbonatos y alcoholatos de alcali,  
20 tales como los carbonatos metilatos y etilatos de sodio y de potasio,  
además las aminas alifáticas, aromáticas y heterocíclicas, por ejem-  
plo: trietilamina, trimetilamina, dimetilaminilina, dimetilbencilamina  
y piridina.

La temperatura de reacción puede ser varia-  
25 da dentro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja entre 0

y 100°C, preferiblemente entre 15 y 35°C. La reacción es llevada a cabo generalmente a la presión normal.

Para la realización del procedimiento, se aplican las sustancias de partida, en la mayoría de los casos, en relaciones equimolares. Un exceso de uno u otro de los componentes de la reacción no aporta ninguna ventaja esencial. La reacción es llevada a cabo preferiblemente en presencia de uno de los disolventes arriba mencionados así como en presencia de un aceptor de ácido a las temperaturas indicadas; después de una agitación durante una a varias horas a las temperaturas indicadas, se elabora la mezcla de reacción, mezclándosela con agua helada. Con esto, ya sea el producto se precipita directamente en forma sólida, se lo recoge por succión o filtración al vacío, se lo lava y eventualmente se lo recrystaliza, o bien se extrae la mezcla con un disolvente orgánico, por ejemplo tolueno. Después del lavado y del secado del extracto, el disolvente es eliminado por destilación.

Las sustancias según el invento en la mayoría de los casos, se presentan en forma cristalina y son caracterizadas por su punto de fusión. Pero si se las obtiene en forma de aceites - en la mayoría de los casos - ligeramente teñidos - que no pueden ser destilados sin descomposición, éstos son liberados de los últimos componentes volátiles y así purificados por la llamada "destilación incipiente" vale decir, por calentamiento prolongado bajo presión reducida a temperaturas moderadamente elevadas. En este caso, para su caracterización sirve el índice de refracción.

5 Como ya se ha mencionado varias veces,  
los nuevos ésteres de ácidos O-pirazolopirimidintionotiofosfóricos  
se distinguen por una eficacia insecticida, acaricida y nematocida  
sobresaliente. Son eficaces contra parásitos de plantas, antihi-  
giénicos y de provisiones y algunos muestran también un efecto sobre  
el sector de la medicina veterinaria. Tienen un buen efecto contra  
insectos tanto chupadores como también mordedores y contra áca-  
ros (Acarina).

10 Por estas, razones los productos de acuer-  
do con la invención son aplicados con buen resultado como parasitici-  
das en los sectores de la protección de plantas, de la higiene, y de la  
protección de provisiones, así como también en el sector de la vete-  
rinaria.

15 Con una buena tolerabilidad por las plantas  
y a una favorable toxicidad para animales de sangre caliente, las  
substancias activas son apropiadas para combatir parásitos anima-  
les, particularmente insectos, arácnidos y nematodos que ocurren  
en la agricultura, en montes de silvicultura, en el sector de la pro-  
tección de provisiones y de materiales, así como en el sector de la  
20 higiene. Son eficaces contra tipos normalmente sensibles y resis-  
tentes, así como contra todos los estados o ciertos estados individua-  
les de desarrollo. A los parásitos arriba mencionados pertenecen:  
del orden de los isópodos, por ejemplo: *Oniscus asellus*, *Armadilli-  
dium vulgare*, *Porcellio scaber*  
25 del orden de los diplópodos, por ejemplo: *Blaniulus guttulatus*.

- del orden de los Chilopoda, por ejemplo: *Geophilus carpophagus*,  
*Scutigera spec.*
- del orden de los Symphyla, por ejemplo: *Scutigera immaculata*.
- del orden de los Thysanura, por ejemplo: *Lepisma saccharina*.
- 5 del orden de los Collembola, por ejemplo: *Onychiurus armatus*.
- del orden de los ortópteros, por ejemplo: *Blatta orientalis*,  
*Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*,  
*Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spp.*, *Locusta migratoria migrato-*  
*rioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.
- 10 del orden de los dermápteros, por ejemplo: *Forficula auricularia*.
- del orden de los isópteros, por ejemplo: *Reticulitermes spp.*,
- del orden de los Anoplura, por ejemplo: *Phylloxera vastatrix*,  
*Pemphigus spp.*, *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.*,  
*Linognathus spp.*
- 15 del orden de los Mallophaga, por ejemplo: *Trichodectes spp.*,  
*Damalinea spp.*
- del orden de los tisanopteros, por ejemplo: *Hercinothrips femoralis*,  
*Thrips tabaci*,
- del orden de los heteropteros, por ejemplo: *Eurygaster spp.*,
- 20 *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*,  
*Rhodnius prolixus*, *Triatoma spp.*,
- del orden de los homópteros, por ejemplo: *Aleurodes brassicae*,  
*Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*,  
*Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*,
- 25 *Doralis, pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus aundinis*, *Macro-*

- siphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum  
padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephrotettix cincticeps,  
Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus,  
Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae,  
5 Pseudococcus spp., Psylla spp.
- del orden de los lepidópteros, por ejemplo: Pectinophora gossy-  
piella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis  
blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella maculipennis, Malacosoma  
neustria, Euproctis chysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix  
10 thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp.,  
Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Laphygma exigua,  
Mamestra brassicae, Panolis flammea, Prodenia litura, Spodoptera  
spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo  
spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella,  
15 Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana,  
Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana.
- del orden de los coleópteros, por ejemplo: Anobium punctatum,  
Rhizophorthera dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtec-  
tus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata,  
20 Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala,  
Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis,  
Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmo-  
polites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica,  
Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp.,  
25 Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus,

- Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica.
- del orden de los himenópteros, por ejemplo: Diprion spp.,
- 5 Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.
- del orden de los dípteros, por ejemplo: Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp.,
- 10 Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia Hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa.
- del orden de los sifonápteros, por ejemplo: Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp.,
- 15 del orden de los arácnidos, por ejemplo: Scorpio maurus, Latrodectus mactans,
- del orden de los acaros, por ejemplo: Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp.,
- 20 Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp.
- A los nematodos parasitarios de plantas pertenecen:
- 25 Pratylenchus spp., Radpholus similis, Ditylenchus dipsaci,

Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp.

5 La aplicación de las sustancias activas es efectuada en forma de sus formulaciones corrientes en el comercio y/o de las formas de aplicación preparadas de estas formulaciones.

10 El contenido de sustancia activa de las formas de aplicación preparadas de las formulaciones corrientes en el comercio puede variar dentro de márgenes amplios. La concentración de la sustancia activa puede ser de entre 0,000 0001 y 100% en peso de sustancia activa, preferiblemente de entre 0,01 y 10% en peso.

La aplicación es efectuada de un modo usual adaptado a las formas de aplicación.

15 En la aplicación contra parásitos anti-higiénicos y de provisiones las sustancias activas se distinguen por un excelente efecto residual sobre madera y arcilla, así como por una buena resistencia a álcalis sobre bases encaladas.

20 Las sustancias activas pueden ser elaboradas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, polvos arrojables, suspensiones, polvos, preparados de espolvorear, espumas, pastas, polvos solubles, granulados, aerosoles, concentrados de suspensión-emulsión, polvos desinfectantes de semillas, sustancias naturales y sintéticas impregnadas con sustancias activas, encapsulaciones finísimas en

25

5 sustancias polímeras y en envolturas para semillas; además, en formulaciones para dispositivos de fumigación, tales como cartuchos, latas, espirales y similares de fumigación, así como formulaciones de nebulización en frío y en caliente de volumen ultrabajo.

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

15 Entran en consideración esencialmente como disolventes líquidos: hidrocarburos aromáticos, tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos; hidrocarburos aromáticos o alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno; hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano o parafinas, por ejemplo fracciones de aceite mineral; alcoholes, tales como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres; cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo, así como agua  
20 como diluyentes o vehículos gaseosos licuados, tales líquidos que  
25

a la temperatura normal y a la presión normal son gaseosos, por ejemplo gases impelentes de aerosoles, tales como hidrocarburos halogenados, así como butano, propano, nitrógeno y óxido de carbono; como vehículos sólidos; minerales naturales molidos, tales como caolines, arcilla, talco, creta, cuarzo, 5 attapulguita, motmorillonita, o tierra de diátomeas, o minerales sintéticos molidos, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos; como vehículos sólidos para granulados: piedras naturales quebradas y fraccionadas, tales 10 como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, así como granulados sintéticos hechos de harinas inorgánicas u orgánicas, así como granulados hechos de materiales orgánicos, tales como aserrines, cáscaras de coco, mazorcas de maíz, y tallos de tabaco, como emulsionantes y/o agentes espumantes; 15 emulsionantes no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo éteres alquilaril-poliglicólicos, sulfonatos alquílicos, sulfatos alquílicos y sulfonatos arflicos, así como hidrolizados de albúmina, como agentes dispersantes: 20 por ejemplo lignina, l ejfas de desecho de sulfito y metilcelulosa.

En las formulaciones, pueden emplearse agentes absorbentes, tales como carboximetilcelulosa, polímeros pulverulentos, granulares o en forma de látex naturales y sintéticos, 25 tales como goma arábica, alcohol polivinílico, acetato poli-

vinílico.

Pueden emplearse colorantes, tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo: óxido de hierro, óxido de titanio, azul de ferrocianuro y colorantes orgánicos tales como alizarina, colorantes azoicos de ftalocianina metálica; sustancias micronutrientes en indicios, tales como sales de hierro manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.

5

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

10

#### EJEMPLO A

Ensayo con *Drosophila*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

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

15

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.

20

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

25

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

5

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

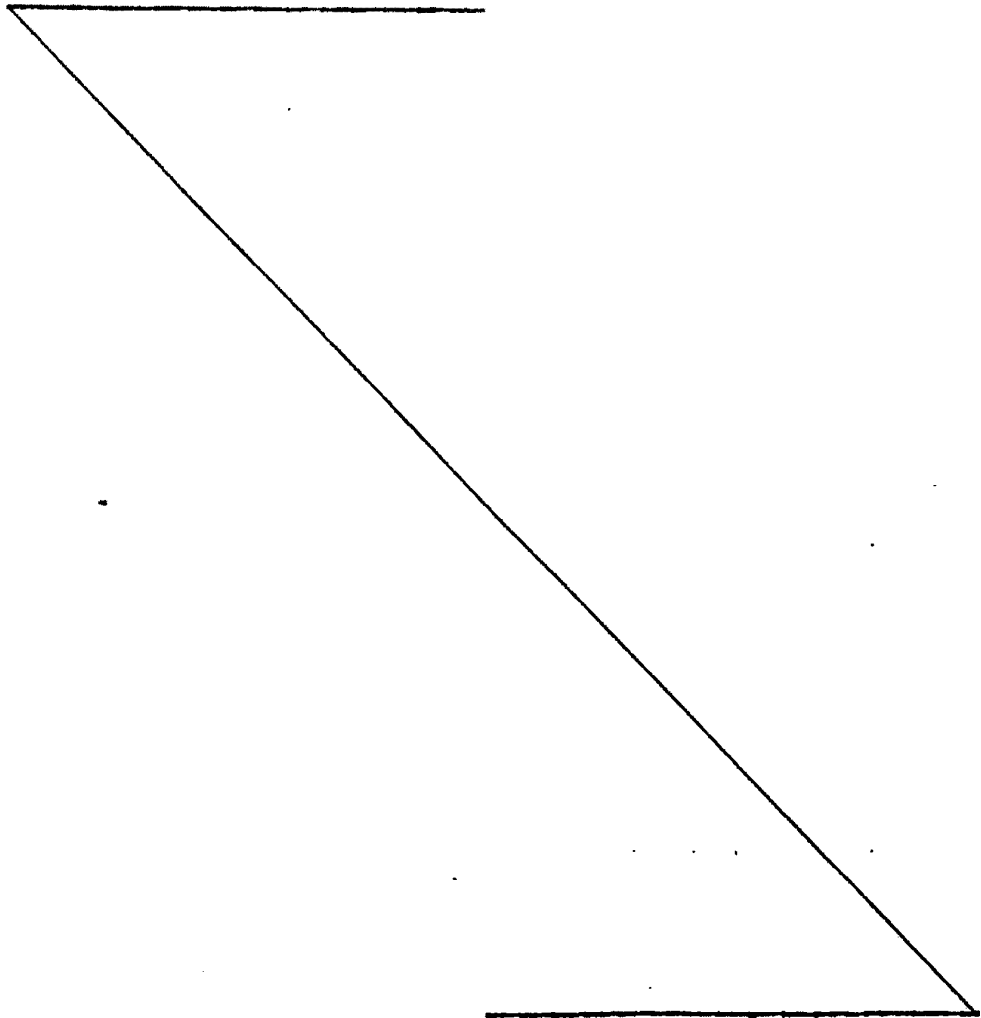


TABLA 1

( Ensayo con Drosophila )

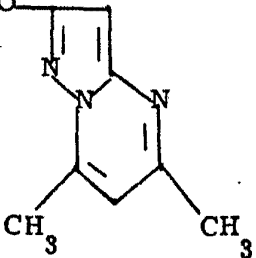
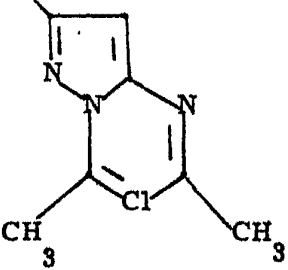
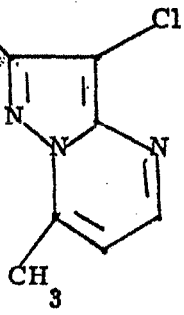
Substancia activa	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{P} - \text{O} \\ \text{2 5} \end{array}$ <p>(conocido)</p> 	0,1	0
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{P} - \text{O} \\ \text{2 5} \end{array}$ <p>(conocido)</p> 	0,1	0
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagup \text{P} - \text{O} \\ \text{2 5} \\ \diagdown \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{S} \\ \text{3 7} \end{array}$ 	0,1	100

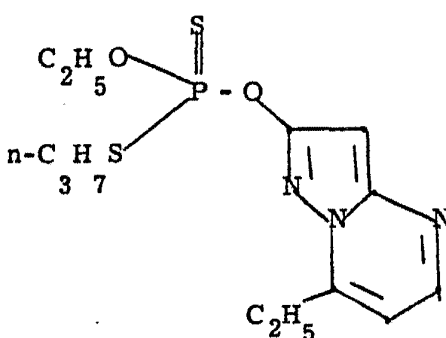
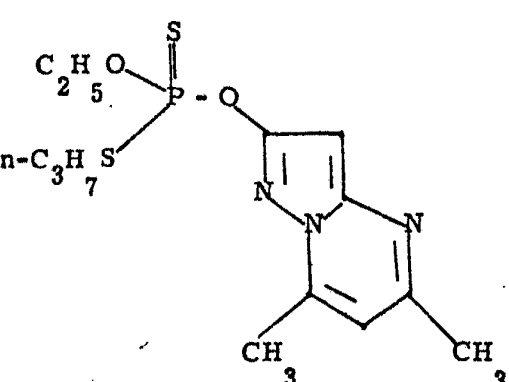
TABLA 1 (continuación)

(Ensayo con Drosophila)

Substancia activa	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
	0,1	100
	0,1	100
	0,1	100

TABLA 1 (continuación)

(Ensayo con *Drosophila*)

Substancia activa	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
	0,1	100
	0,1	100

EJEMPLO B

(Ensayo con Myzus) (efecto por contacto)

Disolvente : 3 partes en peso de acetona

Emulsivo : 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico

5

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

10

La preparación de substancia 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.

15

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.

20

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

TABLA 2

(Ensayo con Myzus)

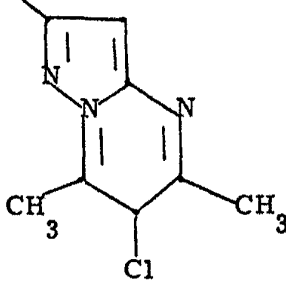
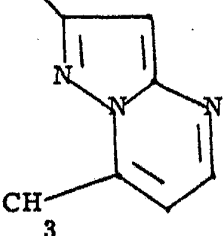
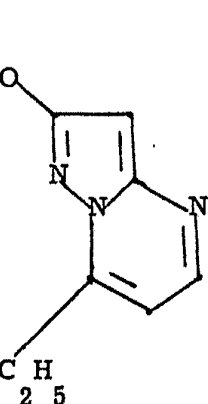
Substancia activa	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{S})-\text{O}-$  (conocido)	0,1	95
	0,01	40
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{S})-\text{O}-$  $\text{n-C}_3\text{H}_7\text{S}$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{S})-\text{O}-$  $\text{n-C}_3\text{H}_7\text{S}$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100

TABLA 2 (continuación)  
(Ensayo con Mysis)

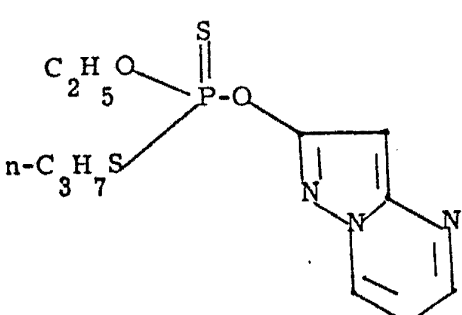
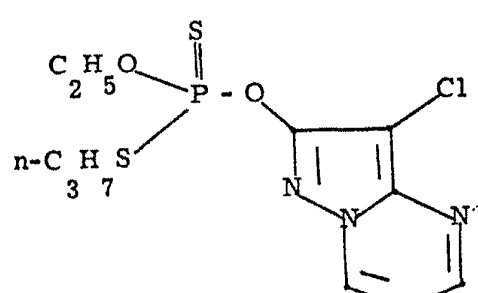
Substancia activa	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
	0,1 0,01 0,001	100 98 95
	0,1 0,01 0,001	100 95 95



TABLA 3

(Ensayo con Tetranychus)

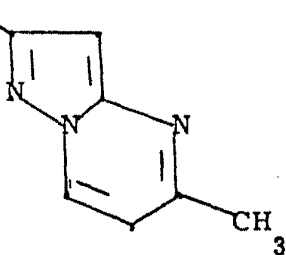
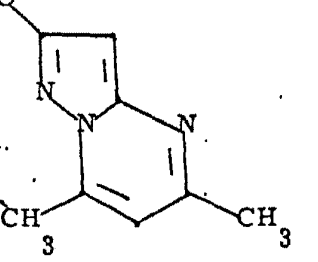
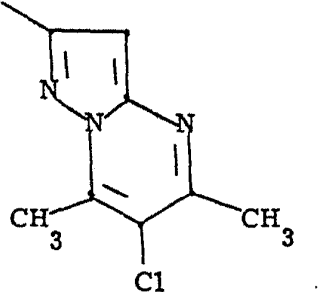
Substancia activa	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 dfa
$\begin{array}{c} \text{S} \\   \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P} - \text{O} \\   \\ \text{(conocido)} \end{array}$ 	0,1	0
$\begin{array}{c} \text{S} \\   \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P} - \text{O} \\   \\ \text{(conocido)} \end{array}$ 	0,1	0
$\begin{array}{c} \text{S} \\    \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P} - \text{O} \\   \\ \text{(conocido)} \end{array}$ 	0,1	0

TABLA 3 (continuación)

(Ensayo con Tetranychus)

Substancia activa	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
	0,1	90
	0,1 0,01	80 50

EJEMPLO D

Ensayo de concentración límite / insectos habitantes en el suelo

Insecto de ensayo: Cresas de *Phorbia antiqua* en el suelo.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

5 Emulsionante: 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  
10 la concentración deseada.

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

Al cabo de 24 horas, se introducen los animales de ensayo en la tierra tratada, y al cabo de otros 2 a 7 días, se  
20 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





EJEMPLO E

Ensayo de concentración límite / nematodos,

Nematodo de ensayo: *Meloidogyne incognita*

Disolvente : 3 partes en peso de acetona

5 Emulsionante: 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 indica-  
da del emulsivo y se diluye la concentración con agua hasta la con-  
centración deseada.

10

La preparación de sustancia activa es mez-  
clada intimamente con tierra fuertemente infestada con los nematodos  
de ensayo. En esto, la concentración de la sustancia activa en la  
preparación no tiene prácticamente ninguna importancia, decisiva  
es tan solo 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 invernáculo de 27°C.

15

Al cabo de cuatro semanas, se examinan  
las raíces de la lechuga en cuanto a su ataque por nematodos (aga-  
llas de raíces) y se determina en % el grado de efecto de la substan-  
cia activa. El grado de efecto es de un 100%, si es totalmente evita-  
do el ataque, mientras que es de un 0%, si el ataque es exactamente  
igual a aquél en las plantas testigos en tierra no tratada, pero infes-  
tada de igual modo.

20

25

Las sustancias activas, sus concentracio-

nes, los tiempos de evaluación y los resultados, constan en la siguiente tabla;

TABLA 5

Ensayo de concentración límite / n ematodo

(Meloidogyne incognita)

5

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

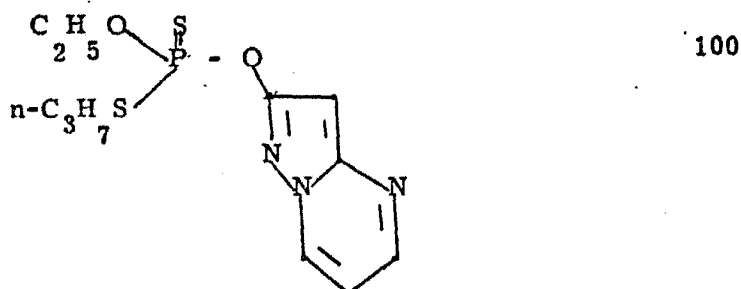
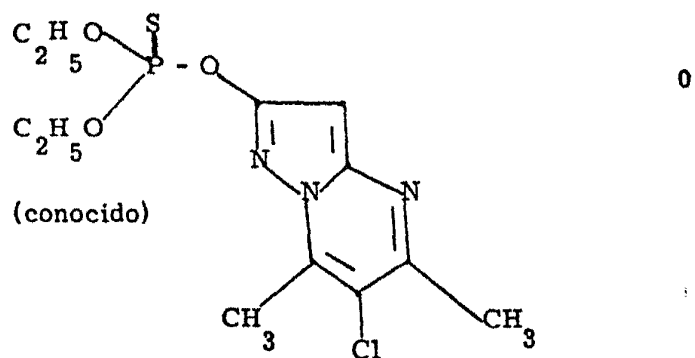
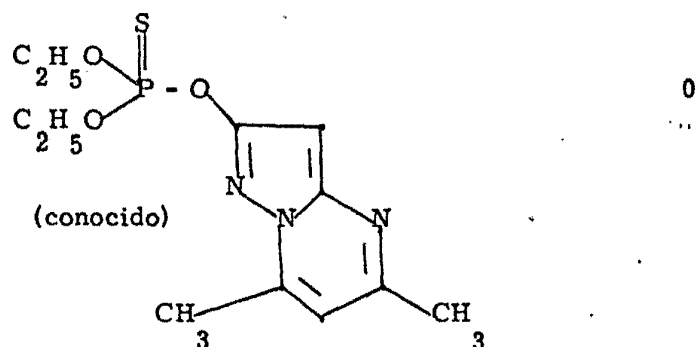


TABLA 5 (continuación)

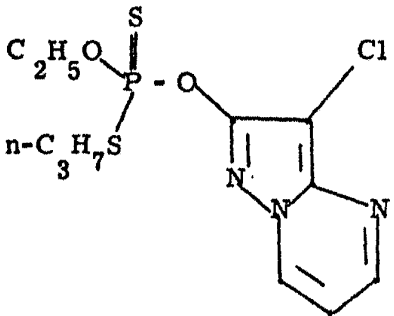
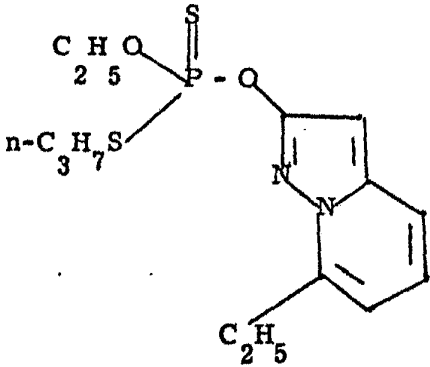
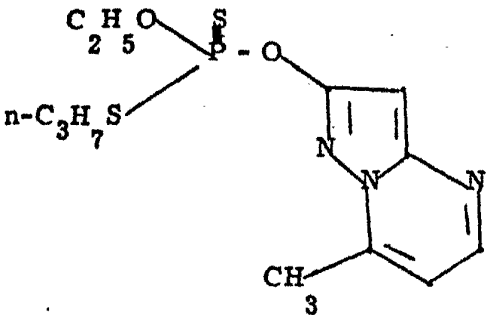
Ensayo de concentración límite / nematodo

(*Meloidogyne incognita*)

Substancia  
activa

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

---

 <p>Chemical structure: A phosphorus atom (P) is double-bonded to a sulfur atom (S) and single-bonded to two ethoxy groups (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O) and an n-propylsulfanyl group (n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>S). The phosphorus is also single-bonded to an oxygen atom (O) which is attached to the 5-position of a pyrazoloquinoline ring system. A chlorine atom (Cl) is attached to the 7-position of the pyrazoloquinoline ring.</p>	100
 <p>Chemical structure: A phosphorus atom (P) is double-bonded to a sulfur atom (S) and single-bonded to two ethoxy groups (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O) and an n-propylsulfanyl group (n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>S). The phosphorus is also single-bonded to an oxygen atom (O) which is attached to the 5-position of a pyrazoloquinoline ring system. An ethyl group (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) is attached to the 7-position of the pyrazoloquinoline ring.</p>	100
 <p>Chemical structure: A phosphorus atom (P) is double-bonded to a sulfur atom (S) and single-bonded to two ethoxy groups (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O) and an n-propylsulfanyl group (n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>S). The phosphorus is also single-bonded to an oxygen atom (O) which is attached to the 5-position of a pyrazoloquinoline ring system. A methyl group (CH<sub>3</sub>) is attached to the 7-position of the pyrazoloquinoline ring.</p>	100

---

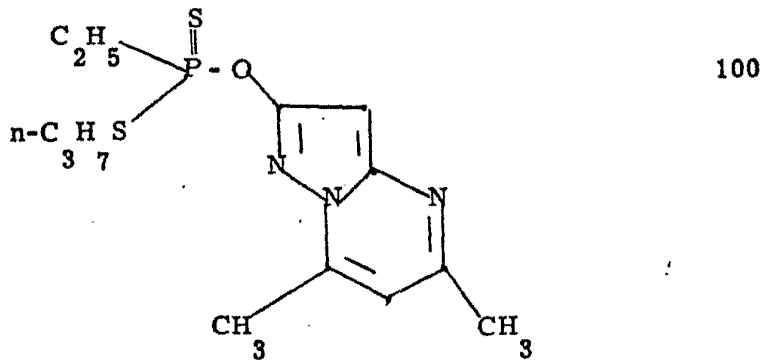
TABLA 5 (continuación)

Ensayo de concentración límite / nematodo

(Meloidogyne incognita).

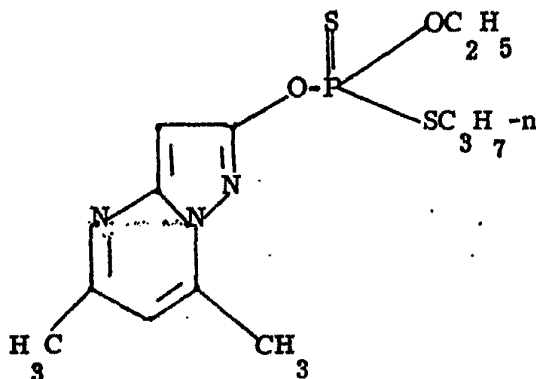
Substancia activa

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



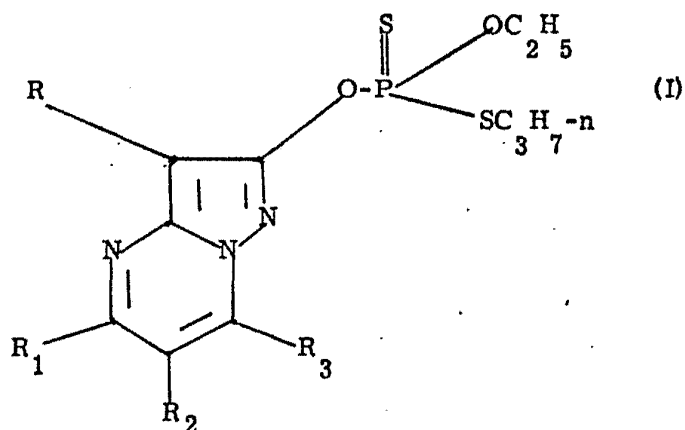
Ejemplos de Preparación

Ejemplo 1 :



En una mezcla de 16,3 g (0,1 mol) de  
 5 2-hidroxi-5,7-dimetil-pirazolo (1,5-a)-pirimidina, de 14,3 g  
 (0,105 moles) de carbonato de potasio y de 150 ml de dimetil-  
 formamida a 20°C, se instilan 21,4 g (0,1 mol) de cloruro - diés-  
 ter O-etílico, S-n-isopropílico del ácido tionotiofosfórico. Se  
 deja reaccionar la mezcla todavía durante 2 horas a 20°C y enton-  
 10 ces se la vierte en agua helada. La solución acuosa es extraída  
 tres veces, cada vez con 100 ml de tolueno, los extractos toluéni-  
 cos reunidos son deshidratados con sulfato de sodio y entonces son  
 concentrados. Se obtienen 26 g (75% de la teoría) de éster O-etílico,  
 S-n-propílico, -O-[5,7-dimetil-pirazolo (1,5-a)-pirimidin (2) ilico]  
 15 del ácido tionotiofosfórico de índice de refracción  $n_D^{25} : 1,5977$ .

En forma análoga se preparan los compues-  
 tos de fórmula:

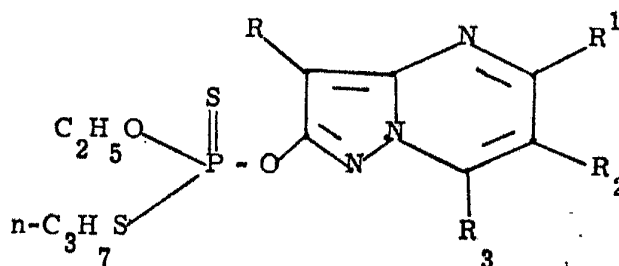


Ejemplo No.	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	rendimiento' (% de la teoría)	datos físicos (índice de refracción, punto de fusión °C)
2	H	H	CO-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	57	n <sub>D</sub> <sup>26</sup> : 1,5978
3	Br	H	CO-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	24	90-92
4	H	CH <sub>3</sub>	Cl	-CH <sub>3</sub>	60	n <sub>D</sub> <sup>21</sup> : 1,5863
5	H	ter-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	-CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	33	n <sub>D</sub> <sup>21</sup> : 1,5612
6	Cl	H	H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	94	60
7	H	H	H	-CH <sub>3</sub>	67	39
8	Cl	H	H	-CH <sub>3</sub>	70	63,5
9	H	H	H	-CH <sub>3</sub>	68	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1,5785
10	H	H	H	H	71	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5928
11	Cl	H	H	H	73	n <sub>D</sub> <sup>26</sup> : 1,5987

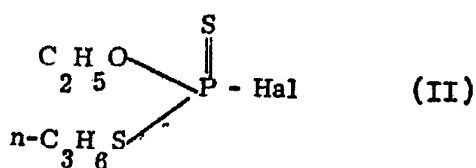
5            Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

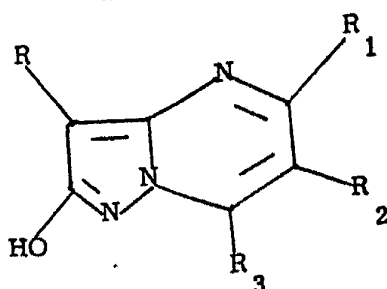
1.- Procedimiento para preparar ésteres de ácidos O-pirazolopirimidintionotiofosfóricos, de fórmula:



5 en la que R es hidrógeno o halógeno, R<sub>1</sub> es alquilo con 1 a 5 átomos de carbono o hidrógeno, R<sub>2</sub> es hidrógeno, halógeno o acetilo y R<sub>3</sub> es hidrógeno; alquilo o carbalcoxi cada uno con 1 a 4 átomos de carbono; caracterizado porque ha-  
 10 logenuros de diésteres O-etílico-S-n-propílicos del ácido tionotiofosfóricos de fórmula:



en la que Hal representa halógeno, preferiblemente cloro o bromo, se hacen reaccionar con derivados de la 2-hidroxipirazolopirimidina de fórmula



(III)

15

5 en la cual R a R<sub>3</sub> tienen los significados arriba indicados ,  
en presencia de un aceptor de ácido o en forma de las co-  
rrespondientes sales alcalinas, alcalinoterreas o de amonio,  
a temperaturas entre 0 y 100°C, con preferencia entre  
15 y 35°C.

2.- Procedimiento para preparar ésteres  
de ácidos O-pirazolopirimidintionotiofosfóricos, tal  
y como queda sustancialmente descrito en la presente Memo-  
ria.

10 Esta Memoria consta de 36 hojas escritas  
a máquina por una sola cara.

Madrid,

13 OCT. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

RODRÍGUEZ ACEVEDO Y INGUET  
Firmados L. García Fernández

