



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO 452-780	10 A 1
21	22 FECHA DE PRESENTACION 27 OCT. 1976	

**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO P 25 48 183.8	32 FECHA 28 de octubre de 1,975	33 PAIS Rep. Federal Alemana
---	------------------------------------	---------------------------------

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

64 TITULO DE LA INVENCION  
Procedimiento para la obtención de pirazoles difosforilados.

71 SOLICITANTE (S)  
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

75 INVENTOR (ES)  
Prof. Dr. Hellmut Hoffmann, Dr. Ingeborg Hahmann.

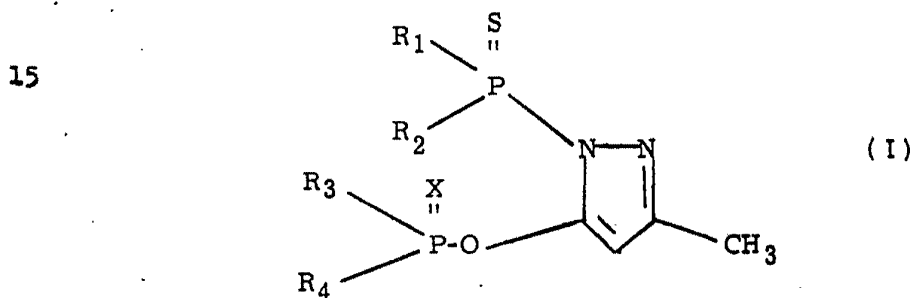
73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE  
GOMEZ-ACEBO

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos pirazoles difosforilados útiles como insecticidas y acaricidas.

Ya es conocido que pirazoles difosforilados, por ejemplo los ésteres O, O-dimetil (o O, O-dietil)-O-[3-metil-1-dimetoxi-tionofosforilpirazol(5)ílico] del ácido fosfórico y del ácido tionofosfórico, y los ésteres O-etil-O-[3-metil-1-dimetoxitionofosforilpirazol(5)ílico] o el éster O-etil-O-[3-metil-1-dietoxitionofosforilpirazol(5)ílico] del ácido etanotionofosfónico y del ácido feniltionofosfónico, tienen propiedades insecticidas y acaricidas (compárese: Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. de Alemania No. 1,917.741).

Ahora se ha encontrado que los nuevos pirazoles difosforilados de fórmula



en la cual representan

R<sub>1</sub> alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono,

R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> radicales alcoxi o alquiltio iguales o diferentes con 1 a 6 átomos de carbono cada uno,

20 R<sub>4</sub> alcoxi, alquiltio, alquilamino o alquillo con cada vez 1 a 5 átomos

átomos de carbono,

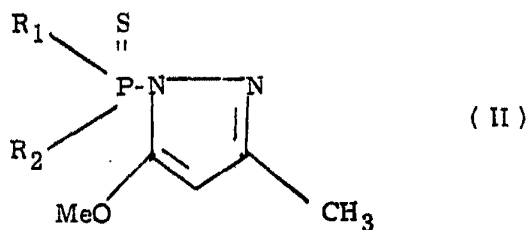
significando por lo menos uno de los radicales  $R_2$ ,  $R_3$  y/o  $R_4$

alquiltio, y

X oxígeno o azufre,

5 se distinguen por fuertes propiedades insecticidas y acaricidas.

Ademas se ha encontrado que los pirazoles difosforilados de la constitución ( I ) son obtenidos cuando las sales alcalinas de pirazoles monofosforilados de fórmula



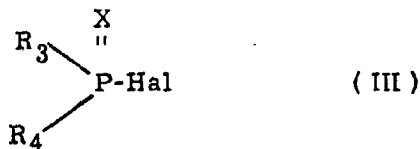
10 en la cual

$R_1$  y  $R_2$  tienen los significados arriba indicados y

Me representa un metal alcalino, preferiblemente sodio,

se hacen reaccionar con halogenuros-ésteres o halogenuros-amidas-ésteres de los ácidos fosfórico, tionofosfórico, tiolfosfórico, tionotio-

15 fosfórico, fosfónicos, tionofosfónicos, tiolfosfónicos y tionotiofosfónicos respectivamente, de fórmula



en la cual

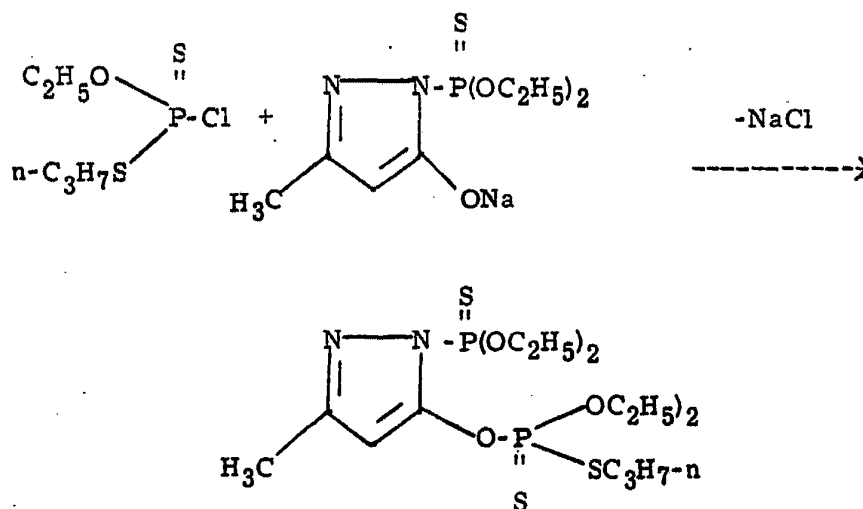
$R_3$ ,  $R_4$  y X tienen los significados arriba indicados y

20 Hal representa halógeno, preferiblemente cloro,

eventualmente en presencia de disolventes.

Sorprendentemente, los pirazoles difosforilados según la invención tienen un efecto insecticida y acaricida mejor que las correspondientes sustancias activas conocidas de una constitución parecida 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 se emplean, a título de ejemplo, cloruro-éster del ácido O-etílico-S-n-propílico tioniofosfórico y la sal sódica del 1-dietoxitionofosforil-3-metil-5-hidroxi-pirazol, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:



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

R<sub>1</sub> alcoxi lineal o ramificado con 1 a 3 átomos de carbono,

R<sub>2</sub> alcoxi lineal o ramificado con 1 a 3 o alquiltio con 1 a 4 átomos de carbono,

R<sub>3</sub> alcoxi lineal o ramificado con 1 a 3, o alquiltio con 1 a 5 átomos de carbono

5 R<sub>4</sub> alquilo lineal o ramificado con 1 a 3 átomos de carbono o alcoxi, alquiltio y alquilamino cada uno con 1 a 4 átomos de carbono por radical alquilo y

X azufre.

10 En cada caso, por lo menos uno de los radicales R<sub>2</sub> a R<sub>4</sub> representa alquiltio, particularmente n-propiltio.

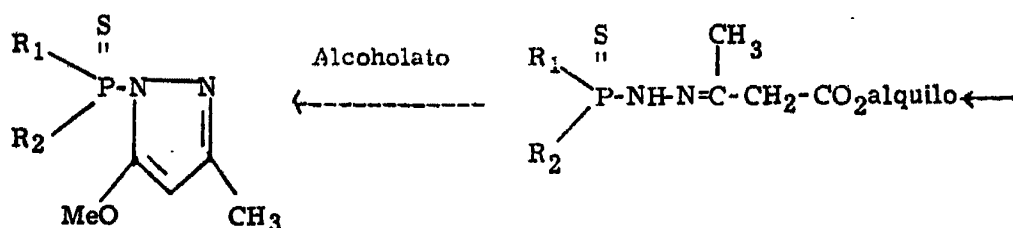
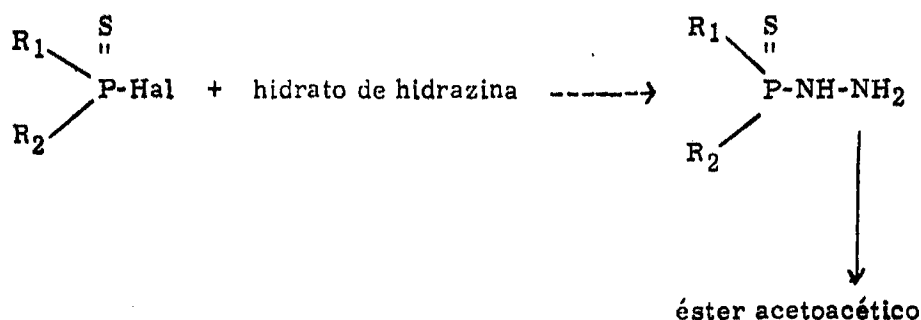
Los halogenuros-ésteres o halogenuros-amidas-ésteres de los ácidos fosforico, tionofosfórico, tiolfosfórico, tionotiofosfórico, fosfónicos, tionofosfónicos, tiolfosfónicos y tionotiofosfónicos de la fórmula ( III ) a emplear como sustancias de partida,  
15 son conocidos y preparables según procedimientos usuales .

Como ejemplos sean mencionados en detalle:  
los cloruros-diésteres O, O-dimetílico, O, O-dietílico, O, O-di-n-propílico, O, O-diisopropílico, O, O-dibutílico, O, O-di-sec-butílico, O-metílico-O-etílico, O-etílico-O-n-propílico del ácido fosfórico y  
20 los correspondientes tioanálogos; además los halogenuros-diésteres O, S-dimetílico, O, S-dietílico, O, S-di-n-propílico, O, S-diisopropílico, O, S-di-n-butílico, O, S-di-iso-butílico, O, S-di-ter-butílico, O, S-di-n-pentílico, O-etílico-S-n-propílico, O-etílico-S-isopropílico, O-etílico-S-n-butílico, O-etílico-S-sec-butílico, O-n-propílico-S-etílico,  
25 lico, O-n-propílico-S-isopropílico, O-n-butílico-S-n-propílico,

O-sec-butílico-S-etílico del ácido tiolfosfórico y los correspondientes tioanálogos; además los halogenuros-ésteres O-metílico, O-etílico, O-n-propílico, O-isopropílico, O-n-butílico, O-isobutílico, O-sec-butílico, O-ter-butílico, O-n-pentílico de los ácidos metano-, etano-n-propano-, isopropano-, n-butano-, isobutano-, ter-butano- y sec-butano-fosfónico y los correspondientes tioanálogos; además los halogenuros-diésteres S, S-dimetílico, S, S-dietílico, S, S-di-n-propílico, S-S-diisopropílico, S, S-di-butílico del ácido ditiolfosfórico y los correspondientes tioanálogos, y los halogenuros-amidas-ésteres N-metil-O-metílico, N-etil-O-metílico, N-n-propil-O-metílico, N-isopropil-O-metílico, N-metil-O-etílico, N-etil-O-etílico, N-n-propil-O-etílico, N-isopropil-O-etílico, N-metil-O-n-propílico, N-etil-O-n-propílico, N-n-propil-O-n-propílico, N-isopropil-O-n-propílico, N-metil-O-isopropílico, N-etil-O-isopropílico, N-n-propil-O-isopropílico, N-isopropil-O-isopropílico, N-metil-O-n-butílico, N-etil-O-n-butílico, N-n-propil-O-n-butílico, N-metil-O-ter-butílico, N-etil-O-ter-butílico, N-n-propil-O-ter-butílico, N-isopropil-O-ter-butílico, N-metil-O-isobutílico, N-etil-O-isobutílico, N-metil-O-sec-butílico, N-etil-O-sec-butílico del ácido fosfórico y los correspondientes tioanálogos.

Las sales alcalinas, preferiblemente las sales só-  
dicas, de los pirazoles sustituidos ( II ) a emplear además como sus-  
tancias de partida, están descritas en su mayor parte y son prepara-  
bles según procedimientos conocidos de la literatura (compárese:  
Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. Alemana No. 1.917.741),

por ejemplo haciendo reaccionar halogenuros-ésteres de ácidos tionofosfóricos con hidrato de hidrazina para formar la hidrazida fosforilada y ésta se hace reaccionar ulteriormente con éster acetoacético para formar el correspondiente derivado fosforilado del éster del ácido hidrazono-carboxílico que es ciclizado bajo la acción de alcoholatos de álcali.



teniendo en estas fórmulas

10  $R_1$ ,  $R_2$ , Hal y Me los significados arriba indicados y significando Alkyl alquilo de bajo peso molecular.

Como ejemplos de los pirazoles ( II ) a hacerse

reaccionar según el procedimiento, pueden mencionarse en detalle:

las sales alcalinas, preferiblemente las sales de sodio de los

15 1-(dimetiloxi-tionofosforil)-, 1-(dietoxitiofosforil)-,

1-(di-n-propoxitiofosforil)-, 1-(di-iso-propoxitiofosforil)-,



Los pirazoles difosforilados según la invención se presentan en forma de aceites incoloros hasta debilmente amarillos que no pueden ser destilados sin descomposición, pero pueden ser liberados de los últimos componentes volátiles y así purificados por la llamada "destilación incipiente", vale decir, por un calentamiento prolongado bajo presión reducida a temperaturas moderadamente elevadas. Para su caracterización sirve sobre todo el índice de refracción.

Como ya se ha mencionado varias veces los productos de acuerdo con la presente invención se distinguen por una eficacia insecticida y acaricida sobresaliente. Son eficaces contraparasitos de plantas, antihigienicos y de provisiones. A una baja fitotoxicidad tienen un buen efecto contra insectos tanto chupadores como también mordedores y contra ácaros.

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

Con una buena tolerabilidad por las plantas y con una favorable toxicidad para los animales de sangre caliente las sustancias activas son apropiadas para combatir parásitos animales, particularmente insectos y arácnidos que ocurren en la agricultura, en montes de silvicultura, en el sector de la protección de provisiones y de materiales, así como en el sector de la higiene. Son eficaces contra tipos normalmente sensibles y contra los resistentes, así como contra todos o algunos estados de desarrollo. A los parásitos arriba

mencionados pertenecen:

- del orden de isópodos, por ejemplo *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcello scaber*,
- 5 del orden de diplópodos, por ejemplo *Blaniulus guttulatus*,
- del orden de Chilopoda, por ejemplo *Geophilus carpophagus*,  
*Scutigera spec.*
- del orden de Symphyla, por ejemplo *Scutigereilla immaculata*,
- del orden de Thysanura, por ejemplo *Lepisma saccharina*,
- del orden de Collembola, por ejemplo *Onychiurus armatus*,
- 10 del orden de ortópteros, por ejemplo *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Glyptotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*,  
*Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*
- del orden de dermápteros, por ejemplo *Forficula auricularia*
- 15 del orden de isópteros, por ejemplo *Reticulitermes spp.*,
- del orden de Anoplura, por ejemplo *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus spp.*, *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*
- del orden de Mallophaga, por ejemplo *Trichodectes spp.*, *Damulina*
- 20 *spp.*
- del orden de tisanópteros, por ejemplo *Hercinothrips femoralis*,  
*Thrips tabaci*
- del orden de heterópteros, por ejemplo *Eurygaster spp.*, *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*,
- 25 *Triatoma spp.*

- del orden de los homópteros, por ejemplo *Aleurodes brassicae*,  
*Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*,  
*Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis*  
*pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum*  
5 *avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empo-*  
*asca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*,  
*Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aoni-*  
*diella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp.  
del orden de los lepidópteros, por ejemplo *Pectinophora gossypiella*,  
10 *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*,  
*Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*,  
*Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*,  
*Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias*  
*insulana*, *Heliothis* spp., *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*,  
15 *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*,  
*Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*,  
*Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Cacoecia podana*, *Capua re-*  
*ticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona mag-*  
*nanima*, *Tortrix viridana*,  
20 del orden de los coleópteros, por ejemplo *Anobium punctatum*,  
*Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*,  
*Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*,  
*Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*,  
*Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*,  
25 *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopo-*

- lites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis,
- 5 Costelytra zealandica
- del orden de los himenópteros, por ejemplo Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.,
- del orden de los dípteros, por ejemplo Aedes spp., Anopheles spp.,
- 10 Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami,
- 15 Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa
- del orden de los sifonápteros, por ejemplo Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp.,
- del orden de los arácnidos, por ejemplo Scorpio maurus, Latrodectus mactans,
- 20 del orden de los ácaros, por ejemplo Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptura oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus
- 25 spp., Tetranychus spp.,

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

5 El contenido de sustancia activa de las formas de aplicación preparadas de las formulaciones corrientes en el comercio puede variar dentro de margenes 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.

10 La aplicación es efectuada en una forma usual adaptada a las formas de aplicación.

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

15 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, en-  
20 capsulaciones finísimas en 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 frio y en caliente de volumen  
25 ultrabajo.

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.

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; como diluyentes o vehículos gaseosos licuados: tales líquidos que 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 dióxido de carbono; como vehículos sólidos: minerales naturales molidos, tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulguita, montmorillonita o tierra de diatomeas, o minerales sintéticos molidos, tales como ácido sílicico altamente disperso, óxido de

aluminio y silicatos; como vehículos sólidos para granulados: piedras naturales quebradas y fraccionadas, tales como calcita, mármol, piedra pómez, sépiolita, dolomita, así como granulados sintéticos hechos de harinas inorgánicas y orgánicas, así como granulados hechos de material orgánico, tal como aserrines, cáscaras de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco; como emulsionantes y agentes espumantes: 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 arílicos, así como hidrolizados de albúmina; como agentes dispersantes: por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

En las formulaciones pueden emplearse agentes adsorbentes, tales como carboximetilcelulosa, polímeros pulverulentos, granulares o en forma de látex, naturales y sintéticos, tales como goma arábiga, alcohol polivinílico, acetato polivinílico.

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 azóicos de ftalocianina metálica, así como sustancias micronutrientes, tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.

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

Ejemplo A.

Ensayo con *Plutella*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico

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*).

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.

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

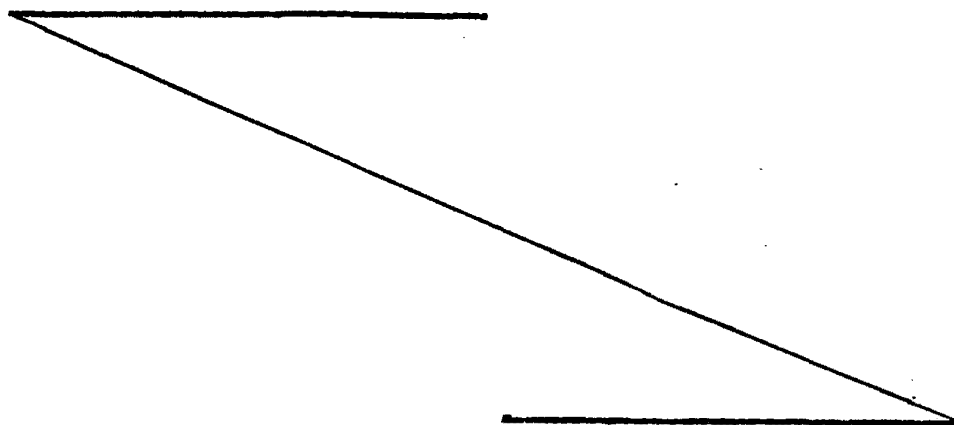


Tabla 1.

(Insectos nocivos para plantas)

(Ensayo con Plutella)

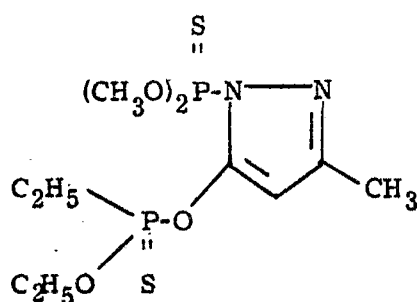
Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
$  \begin{array}{c}  \text{S} \\  \parallel \\  (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{N} \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{C}_5\text{H}_3\text{N} \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{P}(\text{O})(\text{CH}_3)_2 \\  \text{S}  \end{array}  $	0,1	100
	0,01	100
	0,001	0
(conocida)		
$  \begin{array}{c}  \text{S} \\  \parallel \\  (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{N} \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{C}_5\text{H}_3\text{N} \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{P}(\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\  \text{S}  \end{array}  $	0,1	100
	0,01	30
	0,001	0
(conocida)		
$  \begin{array}{c}  \text{S} \\  \parallel \\  (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{N} \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{C}_5\text{H}_3\text{N} \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{P}(\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\  \text{O}  \end{array}  $	0,1	100
	0,01	100
	0,001	0
(conocida)		

T a b l a 1. (continuación)

(Insectos nocivos para plantas)

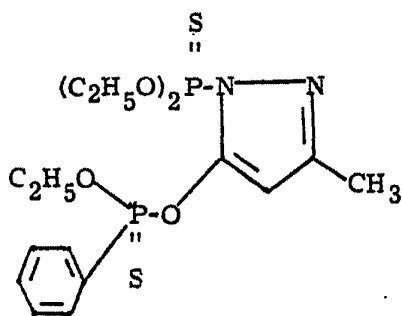
(Ensayo con Plutella)

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
------------------	---	---



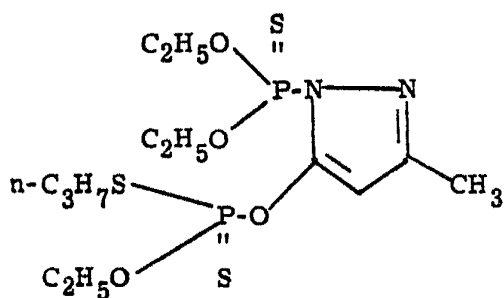
0,1	100
0,01	85
0,001	0

(conocida)



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

(conocida)



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

Tabla 1. (continuación)

(Insectos nocivos para plantas)

(Ensayo con *Plutella*)

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
------------------	---	---

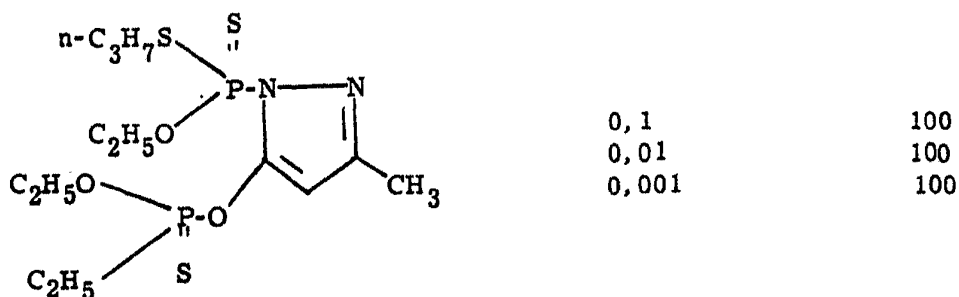
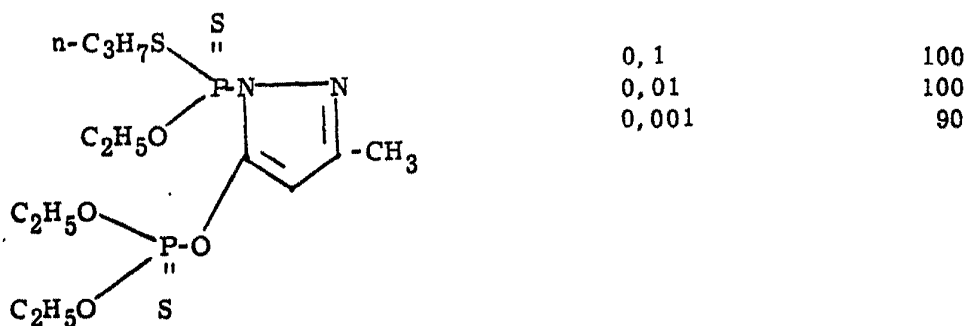
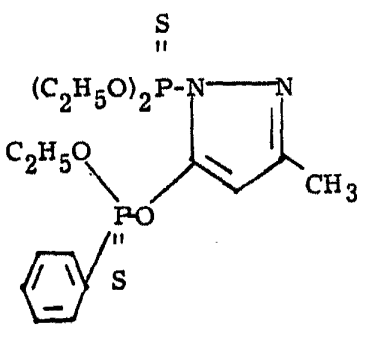
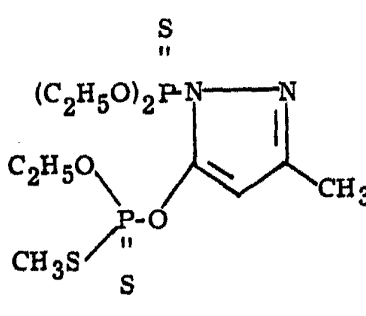
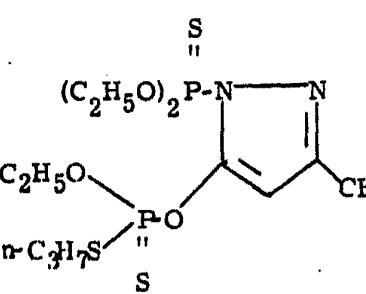




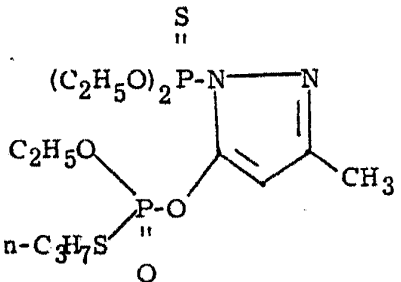
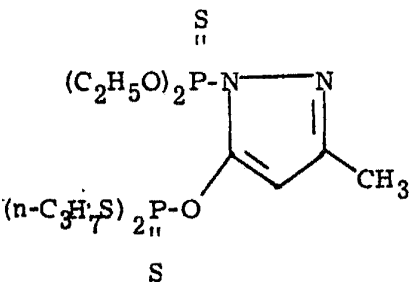
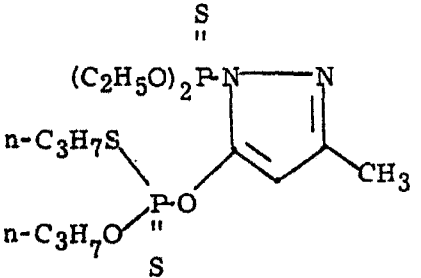
Tabla 2.

(Insectos nocivos para plantas)

(Ensayo con Myzus)

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
 <p>(conocida)</p>	0,1 0,01	40 0
	0,1 0,01	100 60
	0,1 0,01	100 99

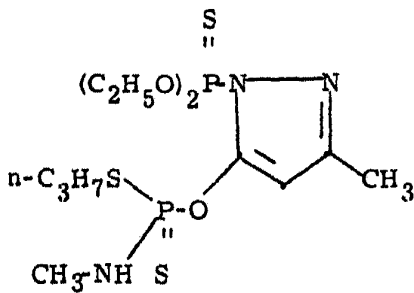
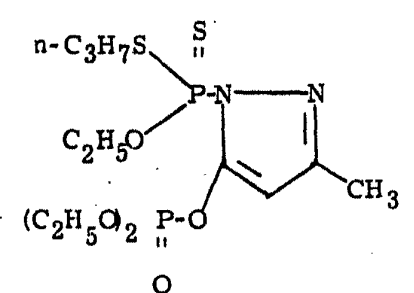
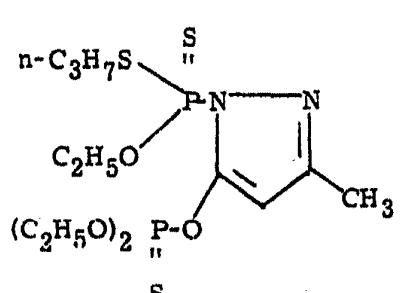
T a b l a 2. (continuación)

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 75
	0,1 0,01	100 90

T a b l a 2. (continuación)

(Insectos nocivos para plantas)

(Ensayo con Myzus)

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
	0,1 0,01	100 98
	0,1 0,01	100 100
	0,1 0,01	100 99

T a b l a 2. (continuación)

(Insectos nocivos para plantas)

(Ensayo con Myzus)

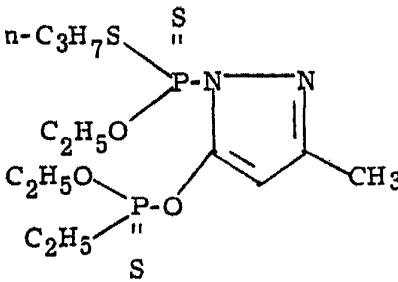
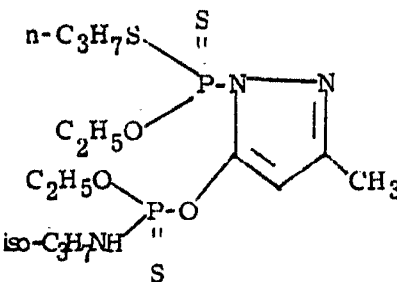
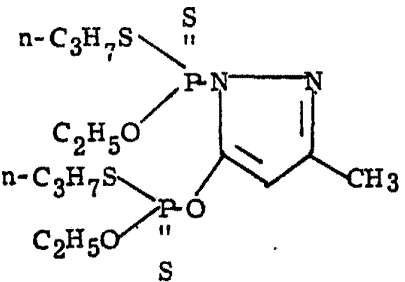
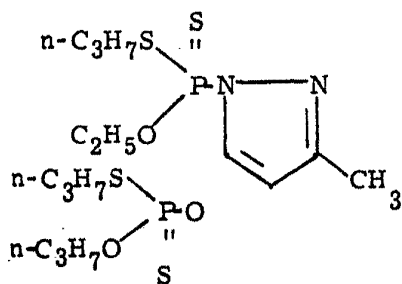
Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
	0,1	100
	0,01	100
	0,1	100
	0,01	50
	0,1	100
	0,01	100

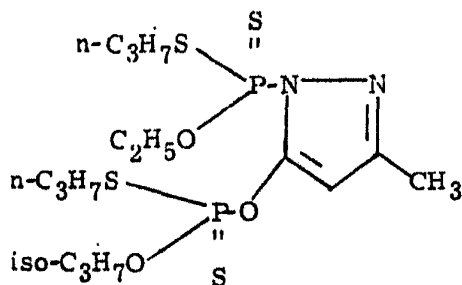
Tabla 2. (continuación)

(Insectos nocivos para plantas)

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
------------------	---	--



0,1	100
0,01	50



0,1	100
0,01	60



Tabla 3.

(Acaros nocivos para plantas)

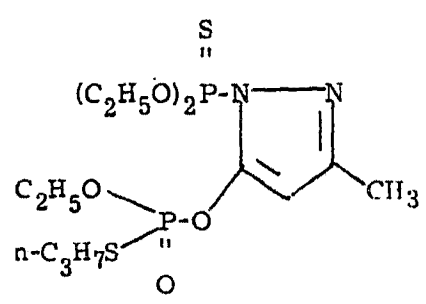
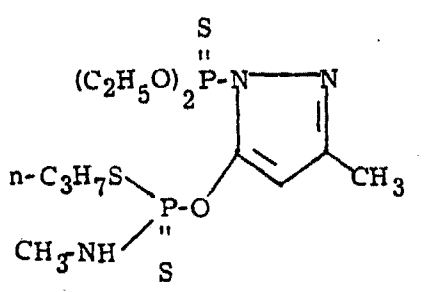
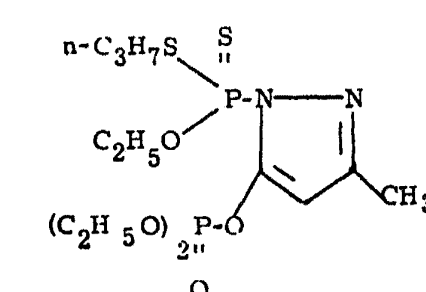
(Ensayo con Tetranychus)

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 2 días
<p>S</p> <p>"</p> <chem>COP(=S)(OC)c1c(C)cn(C)c1</chem> <p>S</p> <p>(conocida)</p>	0,1	0
<p>S</p> <p>"</p> <chem>CCOP(=S)(OC)c1c(C)cn(C)c1</chem> <p>S</p> <p>(conocida)</p>	0,1	0
<p>S</p> <p>"</p> <chem>CCOP(=S)(SCC)c1c(C)cn(C)c1</chem> <p>S</p>	0,1	99

T a b l a 3. (continuación)

(Acaros nocivos para plantas)

(Ensayo con Tetranychus)

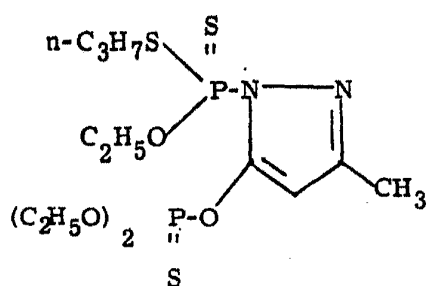
Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 2 días
	0,1	100
	0,1	98
	0,1	98

T a b l a 3. (continuación)

(Acaros nocivos para plantas)

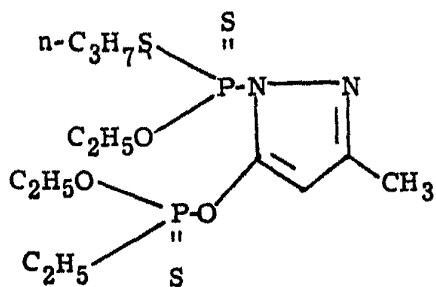
(Ensayo con Tetranychus)

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 2 días
------------------	---	---



0, 1

98



0, 1

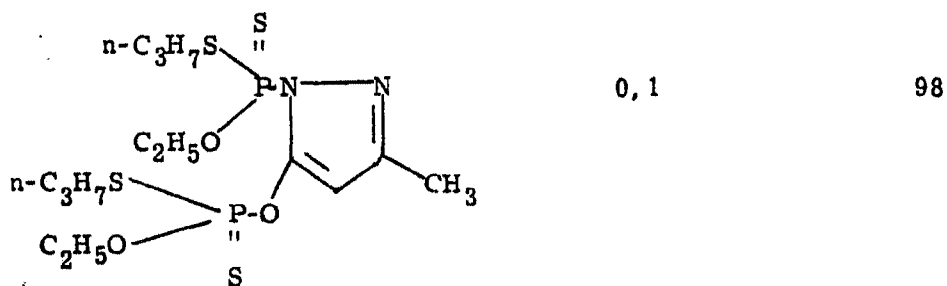
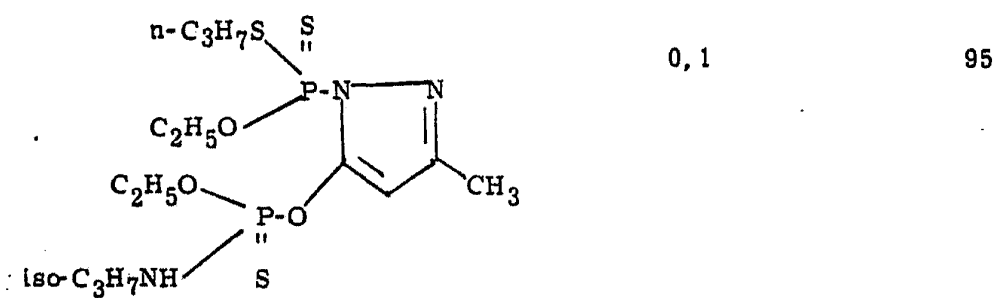
98

Tabla 3. (continuación)

(Acaros nocivos para plantas)

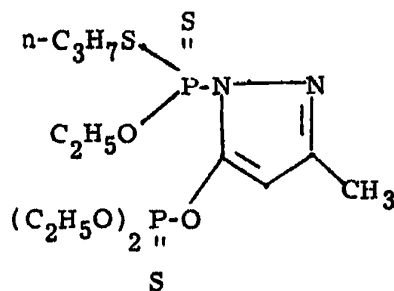
(Ensayo con Tetranychus)

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 2 días
------------------	---	---



Ejemplos de Preparación

Ejemplo 1:

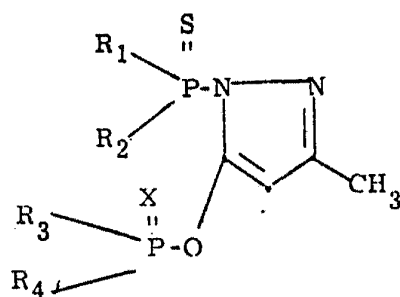


5 En una solución de 30 g (0,1 mol) de la sal sódica de 1-(etoxi-n-propiltio-tionofosforil)-3-metil-5-hidroxi-pirazol en 200 ml de acetonitrilo, se instilan 19 g (0,1 mol) de cloruro-diéster O,O-dietílico del ácido tionofosfórico. Subsiguientemente se agita la mezcla de reacción durante 3 horas a 60°C y, después del enfriamiento, se la vierte en agua. Después de la extracción de la solución acuosa con cloruro de metileno, se lava la fase orgánica dos veces con agua, se la deshidrata, se elimina el disolvente bajo presión reducida y se somete el residuo a la "destilación incipiente". Se obtienen 40 g

10 (93 % de la teoría) del éster O,O-dietílico-O-[1-(etoxi-n-propiltio-tionofosforil-3-metil-pirazol(5)ilico del ácido tionofosforico con un índice de refracción  $n_D^{25} : 1,5319$ .

15

Análogamente al Ejemplo 1, pueden prepararse los siguientes compuestos de fórmula general ( I )

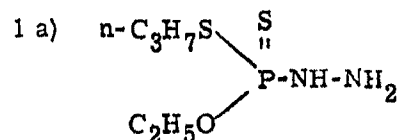


Ejemplo No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	X	rendimiento (% del teórico)	datos físicos (punto de fusión °C; índice de refracción)
2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> S-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	S	87	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> : 1,5338
3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> S-	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> S-	S	89	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,5570
4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S-	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O-	S	83	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5330
5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	CH <sub>3</sub> S-	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O-	S	86	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5370
6	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	CH <sub>3</sub> S-	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O-	S	86	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5341
7	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> S-	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O-	S	92	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5294
8	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	CH <sub>3</sub> S-	S	84	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5341
9	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> S-	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O-	S	82	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5304
10	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> S-	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O-	S	92	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5364
11	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> S-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> S-	S	69	n <sub>D</sub> <sup>29</sup> : 1,5460
12	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> S-	CH <sub>3</sub> -NH-	S	79	n <sub>D</sub> <sup>28</sup> : 1,5491
13	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> S-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	S	84	n <sub>D</sub> <sup>28</sup> : 1,5439
14	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> S-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	O	84	n <sub>D</sub> <sup>30</sup> : 1,5135
15	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> S-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	O	89	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> : 1,5096
16	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> S-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -NH-	S	83	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5418
17	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> S-	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> S-	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O-	S	78	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5572

Ejemplo No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	X	rendimien- to (% del teórico) .	datos fi- sicos (pun- to de fusión °C; índice de refracción
18	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> S-	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> S-	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O-	S	78	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5538
19	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> S-	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> S-	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O-	S	80	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5510

5

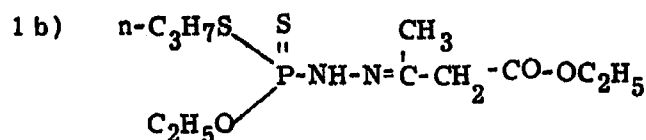
La sal sódica del 1-(etoxi-n-propiltio-tionofos- foril)-3-metil-5-hidroxi-pirazol, necesaria como sustancia de partida y hasta ahora no descrita en la literatura, puede ser preparada, por ejemplo como sigue:



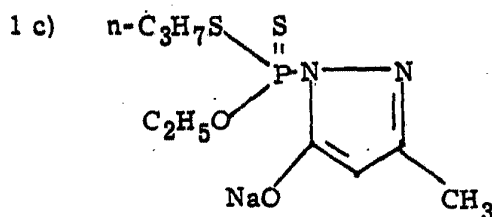
10

A la temperatura de 5 a 10°C, a 180 ml de hi- drato de hidrazina se agregan 219 g de cloruro-diéster O-etílico-S- n-propílico del ácido tionotiofosfórico y se agita la mezcla durante una hora para agregar seguidamente 800 ml de cloroformo. Se separa la fase orgánica, se la lava dos veces con agua, se la deshidrata y se elimina el disolvente por destilación. Después de la 'destilación incipiente' del residuo, se obtienen 184 g (86 % de la teoría) de hidra- zida -diéster O-etílico-S-n-propílico del ácido tionotiofosfórico con un índice de refracción n<sub>D</sub><sup>23</sup>: 1,5492.

15



214 g del producto preparado según 1 a) disueltos en 600 ml de tolueno son mezclados en el transcurso de una hora con 130 g de éster acetoacético, subiendo la temperatura de la mezcla hasta 45°C. El agua que se forma puede ser ligada por adición de sulfato de sodio. Se agita la mezcla de reacción todavía durante 3 horas, se la filtra y subsiguientemente se elimina el disolvente por evaporación. El residuo que queda, es sometido a la "destilación incipiente". Así se obtienen 242 g (93 % de la teoría) de la O-etil-S-n-propil-tionotiofosforilhidrazona del acetoacetato de etilo con un índice de refracción  $n_D^{23}$  : 1,5260.

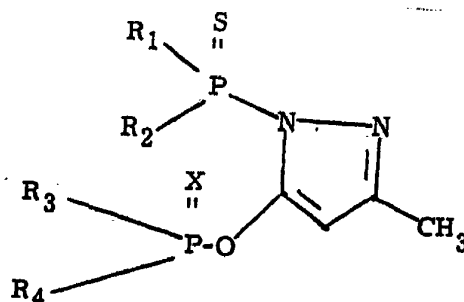


A 326 g (1 mol) de la sustancia obtenida según 1 b), en 1000 ml de éter, se agrega una solución de etilato de sodio 1-molar, subiendo la temperatura de la mezcla en 15°C. Se agita la mezcla de reacción durante 24 horas, se recoge por succión el precipitado formado, se lava éste con éter y se lo seca sobre arcilla. Se obtienen 200 g (73 % de la teoría) del compuesto deseado de la fórmula arriba indicada con un punto de fusión de 168°C.

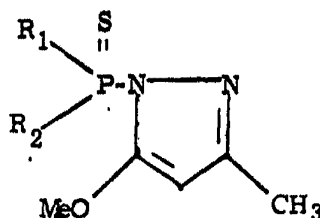
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

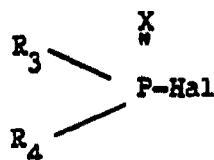
1.- Procedimiento para la obtención de pirazoles difosforilados, de fórmula



5 en la que  $R_1$  es alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono,  $R_2$  y  $R_3$  son radicales alcoxi o alquiltio iguales o diferentes con 1 a 6 átomos de carbono cada uno,  $R_4$  es alcoxi, alquiltio, alquil-amino o alquilo con cada vez 1 a 5 átomos de carbono, significando por lo menos uno de los radicales  $R_2$ ,  $R_3$  y/o  $R_4$  alquiltio, y X es oxígeno o azufre; caracterizado porque sales alcali-  
 10 nas de pirazoles monofosforilados de fórmula



15 en la cual  $R_1$  y  $R_2$  tienen los significados arriba definidos y Me representa un metal alcalino, preferiblemente sodio, se hacen reaccionar con halogenuros de ésteres o halogenuros de amidas de ésteres de ácidos (tiono)(tiol)fosfóricos(fosfónicos), de fórmula



20 en la cual  $R_3$ ,  $R_4$  y X tienen los significados arriba indicados

y Hal representa halógeno, preferiblemente cloro, eventualmen-  
te en presencia de disolventes, a temperaturas entre 0 y 100°C,  
con preferencia entre 40 y 70°C.

5 2.- Procedimiento para la obtención de pirazoles  
difosforilados, tal y como queda sustancialmente descrito en  
la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 35 hojas escritas a máquina  
por una sola cara.

Madrid, 27 OCT. 1976

10 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GOMEZ ACEBO Y MODEY

o.p. Firmados L. Goeta Forasté

