



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	459804	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	15 JUN. 1977		

PATENTE DE INVENCION

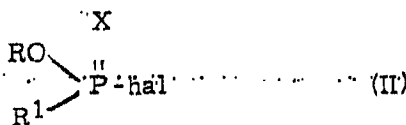
30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 26 27 075.7	16 de junio de 1.976	República Federal Alemana
37 FECHA DE PUBLICIDAD	38 CLASIFICACION INTERNACIONAL	39 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07F   A01N	
34 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DERIVADOS SUSTITUIDOS DE ESTERES PIRIDAZINILICOS DE ACIDOS (TIONO)(TIOL)-FOSFORICOS(FOSFONICOS).		
35 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
36 INVENTOR (ES)		
Fritz Maurer, Reiner Alois Fuchs, Ingeborg Hammann y Wolfgang Behrenz		
37 TITULAR (ES)		
38 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO		

POOR  
QUALITY



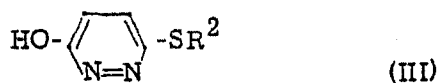
tienen un excelente efecto insecticida y acaricida.

Además se ha encontrado que se obtienen los derivados  
substituidos de ésteres piridazínicos de los ácidos fosfórico, tior-  
tiono- y tionotiofosfórico, fosfónicos y tionofosfónicos de fórmula (I),  
5 si halogenuros-ésteres y halogenuros-amidas-ésteres de los ácidos  
fosfórico, tior , tiono-, tionotiofosfórico, fosfónicos y tionofosfónicos,  
respectivamente de fórmula



en la cual

10 R, R<sup>1</sup> y X tienen los significados arriba indicados y  
Hal representa halógeno, preferiblemente cloro,  
se hacen reaccionar con 3-hidroxi-piridazinas de fórmula



en la cual

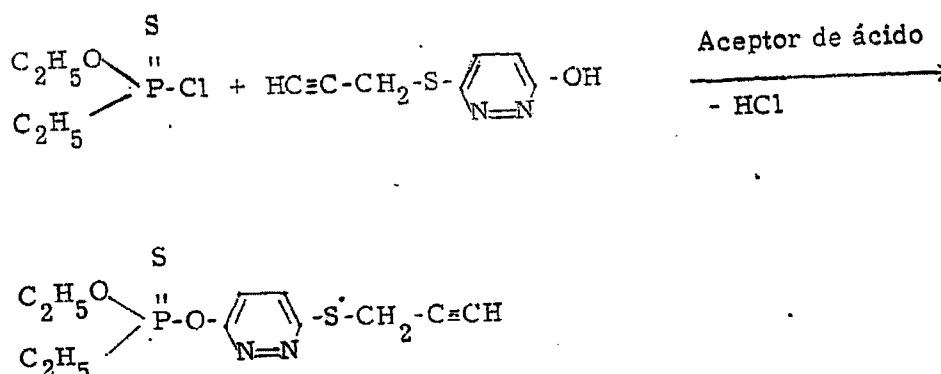
15 R<sup>2</sup> tiene el significado arriba indicado  
eventualmente en presencia de un aceptor de ácido o en forma de las  
sales alcalinas, alcalinotérreas o de amonio eventualmente en presencia  
de un disolvente o diluyente.

Sorprendentemente, los derivados substituidos de ésteres  
20 piridazínicos de los ácidos fosfórico, tior-, tiono- y tionotiofosfórico,  
fosfónicos y tionofosfónicos según la invención muestran un efecto insec-

5. tícida y acaricida mejor que los correspondientes ésteres O-piridazínílicos de los ácidos tionofosfórico y tionofosfónico de una constitución análoga y de igual orientación de actividad. Por consiguiente, los productos de acuerdo con la presente invención representan un enriquecimiento real de la técnica.

Si, como materiales de partida, a título de ejemplo, se emplean el cloruro diéster O,S-dietílico del ácido tionotiolfosfórico y 3-hidroxi-6-propargiltio-piridazina, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema

10 de fórmulas:



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

- 15 R alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono,  
R<sup>1</sup> alquilo lineal o ramificado con 1 a 3 átomos de carbono,  
alquiltio o monoalquilamino con 1 a 4 átomos de carbono por cadena alquílica lineal o ramificada,  
R<sup>2</sup> alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos o alquenilo

de carbono en el radical alquiltio y

X azufre.

Los halogenuros-ésteres y halogenuros-amidas-ésteres de los ácidos fosfórico, tiol-, tiono-, tionotiol fosfórico, fosfónicos y tionofosfónicos (II) están descriptos en la literatura y son preparables según procedimientos generalmente usuales.

Como ejemplos de los mismos, en detalle sean mencionados:

- los cloruros diésteres O,S-dimetílico, O,S-dietílico, O,S-di-n-
- 10 propílico, O,S-di-iso-propílico, O,S-di-n-butílico, O,S-di-iso-butílico, O-etil-S-n-propílico, O-etil S-iso-propílico, O-etil-S-n-butílico, O-etil-S-sec-butílico, O-n-propil-S-etílico, O-n-propil-S-iso-propílico, O-n-butil-S-n-propílico y O-sec-butil-S-etílico del ácido tionotiol-fosfórico, además
- 15 los cloruros ésteres O-metílico, O-etílico, O-n-propílico, O-iso-propílico, O-n-butílico, O-iso-butílico, O-sec-butílico y O-ter-butílico de los ácidos metano-, etano-n-propano- e iso-propano-tionofosfónicos; además los cloruros-ésteres-amidas O,N-dimetílico, O,N-dietílico, O,N-di-n-propílico, O,N-di-iso-propílico, O,N-di-n-butílico,
- 20 O,N-di-iso-butílico, O,N-di-sec-butílico, O-metil-N-etílico, O-etil-N-n-propílico, O-etil N-iso-propílico, O-etil-N-n-butílico, O-n-propil-N-etílico, O-n-propil-N-iso-propílico, O-n-propil-N-sec-butílico, O-iso-propil-N-etílico, O-iso-propil-N-n-propílico, O-iso-propil-N-n-
- 25 butílico, O-n-butil-N-etílico, O-n-butil-N-n-propílico, O-n-butil-N-iso-butílico, O-sec-butil-N-etílico, O-sec-butil-N-n-

propílico y O-ter-butil N etílico del ácido tionofosfórico.

Las 3-hidroxi-piridazinas (III) además empleadas como materiales de partida son conocidas y preparables según procedimientos generalmente usuales.

5                    Como ejemplos de las mismas, en detalle sean mencionadas:

las 6-metiltio-, 6-etiltio-, 6-n-propiltio-, 6-iso-propiltio-, 6-n-butiltio-, 6-sec-butiltio, 6-ter-butiltio, 6-iso-butiltio, 6-aliltio-, 6-buten

(2)iltio, 6-buten(3)iltio-, 6-feniltio-, 6-(4-metilfeniltio)-, 6-(4-etiltio-

10                    feniltio)-, 6-(4-n-propiltiofeniltio)- y 6-(4-iso-propiltiofeniltio)-3-hidroxi-piridazinas.

El procedimiento para la producción de los compuestos según la invención es realizado preferiblemente con el empleo concomitante de disolventes o diluyentes apropiados. Como tales entran en consi-

15                    deración prácticamente todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen particularmente los hidrocarburos alifáticos y aromáticos

eventualmente clorados, tales como benceno, tolueno, xileno, nafta,

cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno,

los éteres, por ejemplo éter dietílico y éter dibutílico, dioxano, además

20                    las cetonas, por ejemplo acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona y metilisobutilcetona, además los nitrilos, tales como acetonitrilo y

propionitrilo.

Como aceptores de ácido pueden encontrar empleo todos los usuales agentes ligadores de ácido. Comprobaron ser particularmente

25                    eficaces los carbonatos y alcoholatos alcalinos, tales como los carbonatos de sodio y de potasio y los metilatos o etilatos de sodio y de potasio,

además las aminas alifáticas, aromáticas o heterocíclicas, por ejemplo trietilamina, trimetilamina, dimetil anilina, dietilbencilamina y piri-  
dina.

5 La temperatura de reacción puede ser variada dentro de márgenes amplios. Por lo general se trabaja entre 0 y 120°C, preferiblemente entre 20 y 60°C.

Por lo general se deja desarrollar la reacción a la presión normal.

10 Para la realización del procedimiento se aplican los productos de partida preferiblemente en proporción equimolar. Un exceso de uno u otro de los componentes no aporta ninguna ventaja esencial. Los componentes de la reacción son reunidos generalmente en uno de los precitados disolventes, eventualmente en presencia de un aceptor de ácido y, en la mayoría de los casos, son agitados durante varias horas a una temperatura mas elevada para completar la reacción.

15 Luego se vierte la mezcla de reacción en un disolvente orgánico, por ejemplo tolueno, y se elabora la fase orgánica como usualmente por lavado, secado y eliminación del disolvente para destilación.

20 En la mayoría de los casos los nuevos compuestos se presentan en forma de aceites que en parte no pueden ser destilados sin descomposición, pero que pueden ser 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. Para su caracterización sirve el índice de refracción. Algunos compuestos son cristalinos y tienen un punto de fusión neto.

5 Como ya se ha mencionado varias veces, los derivados sustituidos de ésteres piridazínicos de los ácidos fosfórico, tol-, tiono- y tionotiofosfórico, fosfónicos y tionofosfónicos, según la invención, se distinguen por una eficacia insecticida y acaricida sobresaliente.

10 Son eficaces no solamente contra parásitos de plantas, sino también contra parásitos antihigiénicos y de provisiones y, con baja fitotoxicidad, tienen un buen efecto contra insectos tanto chupadores como también mordedores y contra ácaros.

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

15 A una buena tolerabilidad por las plantas y a una favorable toxicidad para animales de sangre caliente, las sustancias activas se prestan para combatir parásitos animales, particularmente insectos, arácnidos y nematodos que ocurren en la agricultura, en la silvicultura, en el sector de la protección de provisiones y materiales, así como en  
20 el sector de la higiene. Son eficaces contra especies normalmente sensibles y resistentes, así como contra todos los estados o estados individuales de desarrollo.

A los parásitos arriba mencionados pertenecen:

25 Del orden de los isópodos, por ejemplo *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcelio scaber*.

Del orden de diplópodos, por ejemplo *Blaniulus guttulatus*.

- Del orden de quilópodos, por ejemplo *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*
- Del orden de Symphyla, por ejemplo *Scutigera immaculata*,
- Del orden de los tisanuros, por ejemplo *Lepisma saccharina*,
- 5 Del orden de Collembola, por ejemplo *Onychiuros armatus*.
- Del orden de ortópteros, por ejemplo *Blatta orientalis*, *Feriplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Grylotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.
- 10 Del orden de dermápteros, por ejemplo *Forficula auricularia*.
- Del orden de los 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.*, *Damalinea spp.*
- 15 Del orden de los tisanópteros, por ejemplo *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.
- Del orden de los heterópteros, por ejemplo *Eurygaster spp.*, *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma spp.*
- 20 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 avenae*, *Myzus spp.*, *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca spp.*, *Euscelis*
- 25 *bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederiae*, *Pseudococcus spp.*, *Psylla spp.*

- Del orden de los lepidópteros, por ejemplo *Pectinophora gossypiella*,  
*Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*,  
*Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*,  
*Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp. , *Bucculatrix thurberiella*,  
5 *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp. , *Euxoa* spp. , *Feltia* spp. ,  
*Earis 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*, *Cacoecia podana*, *Capua*  
10 *reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona*  
*magnanima*, *Tortrix viridana*.
- Del orden de los coleópteros, por ejemplo *Anobium punctatum*, *Rhizo-*  
*pertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*,  
*Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon*  
15 *cochleariae*, *Diabrotica* spp. , *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna*  
*varivesti*, *Atomaria* spp. , *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp.  
*Sitophilus* spp. , *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*,  
*Ceuthorrhynchus assisimilis*, *Hypero postica*, *Dermestes* spp. , *Trogoder-*  
*ma* spp. , *Anthrenus* spp. , *Attagenus* spp. , *Lyctus* spp. , *Meligethes*  
20 *aeneus*, *Ptinus* spp. , *Niptus hololeucus*, *Gibbium psylloides*, *Tribolium*  
spp. , *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp. , *Conoderus* spp. , *Melolontha melo-*  
*lontha*, *Amphimallon solstitialis*, *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. ,  
*Culex* spp. , *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp. , *Fannia* spp. ,  
*Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp. , *Chrysomyia* spp. ,  
*Cuterebra* spp. , *Gastrophilus* spp. , *Hyppobosca* spp. , *Stomoxys*  
5 spp. , *Oestrus* spp. , *Hypoderma* spp. , *Tabanus* spp. , *Tannia* spp. ,  
*Biblio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp. , *Pegomyia hypscyami*,  
*Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*.

Del orden de los sifonápteros, por ejemplo *Xenopsylla cheopis*, *Cera-*  
tophyllus spp. ,

10 Del orden de los arácnidos, por ejemplo *Scorpio maurus*, *Latrodectus*  
*mactans*.

Del orden de los ácaros, por ejemplo *Acarus siro*, *Argas* spp. ,  
*Ornithodoros* spp. , *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllo-*  
*coptruta pleivera*, *Boophilus* spp. , *Rhipicephalus* spp. ; *Amblyomma*  
15 spp. , *Hyalomma* spp. , *Ixodes* spp. , *Psoroptes* spp. , *Chorioptes* spp. ,  
*Sarcoptes* spp. , *Tarsonemus* spp. , *Bryobia praetiosa*, *Panonychus*  
spp. , *Tetranychus* spp. .

La aplicación de las sustancias activas según el  
invento es efectuada en forma de sus formulaciones corrientes en el  
20 comercio y/o de las formas de aplicación preparadas de estas formula-  
ciones.

El contenido de sustancia activa de las formas de  
aplicación preparadas, de las formulaciones corrientes en el comercio,  
puede variar dentro de límites amplios. La concentración de la substan-  
25 cia activa de las formas de aplicación puede estar entre 0,0000001 y

100 % en peso de sustancia activa, preferiblemente entre 0,01 y 10% en peso.

La aplicación procede en una forma usual adaptada a las formas de aplicación.

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

10 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 semilla, sustancias naturales y sintéticas impregnadas con sustancias activas, encapsulaciones  
15 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 frío y en caliente de volumen ultrabajo.

20 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  
25 se 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

5 por ejemplo fracciones de aceite mineral; alcoholes, tales como butanol o glicol, así como éteres y ésteres; cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutylcetona o ciclohexanona; disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo, así como agua; como diluyentes o vehículos gaseosos licuados:

10 líquidos que a la temperatura normal y a la presión normal son gaseosos, por ejemplo gases propelentes 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, atapulguita, montmorillonita o

15 tierra de diatomeas, y 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 como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita,

20 así como granulados sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas, así como granulados de material orgánico, tales como aserrines, cáscara de nueces de coco, mazorcas y tallos de tabaco; como agentes emulsionantes y/o espumantes: emulsivos no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo éteres alquilarilpoliglicólicos, sulfonatos

25

de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de arilo, así como hidrolizados de proteínas como agentes dispersantes, por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

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

10                   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, y micronutrientes, tales como sales de hierro, magnesio, 15                   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

20                   Ensayo con *Plutella*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

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

25                   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 emulsionante, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

30                   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 fue matada ninguna oruga.

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

TABLA A (Ensayo con Plutella)

Substancia activa	Concentración de la subs. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 3 días
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2=\text{O} \\ \text{H} \end{array}$	0,1	100
(conocido)	0,01	0
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{P}-\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{SCH}_3 \\ \diagup \\ \text{iso-C}_3\text{H}_7\text{O} \end{array}$	0,1	100
	0,01	100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{P}-\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{SC}_3\text{H}_7\text{-iso} \\ \diagup \\ \text{iso-C}_3\text{H}_7\text{O} \end{array}$	0,1	100
	0,01	100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{SCH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	0,1	100
	0,01	100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{SC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	0,1	100
	0,01	100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{SC}_3\text{H}_7\text{-iso} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	0,1	100
	0,01	100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{SCH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	0,1	100
	0,01	100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{SC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	0,1	100
	0,01	100

Tabla A (Continuación)  
(Ensayo con Plutella)

Substancia activa	Concentración de la subs. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 3 días
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{P}-\text{O}-\text{pyridine ring}-\text{SC}_3\text{H}_7\text{-iso}$	0,1	100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{P}-\text{O}-\text{pyridine ring}-\text{SC}_3\text{H}_7\text{-iso}$	0,01	100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{P}-\text{O}-\text{pyridine ring}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	0,1	100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{P}-\text{O}-\text{pyridine ring}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$	0,1	100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{P}-\text{O}-\text{pyridine ring}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$	0,01	100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{P}-\text{O}-\text{pyridine ring}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SCH}_3$	0,1	100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{P}-\text{O}-\text{pyridine ring}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SCH}_3$	0,01	100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{P}-\text{O}-\text{pyridine ring}-\text{SCH}_3$	0,1	100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{P}-\text{O}-\text{pyridine ring}-\text{SCH}_3$	0,01	100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{P}-\text{O}-\text{pyridine ring}-\text{SC}_2\text{H}_5$	0,1	100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{P}-\text{O}-\text{pyridine ring}-\text{SC}_2\text{H}_5$	0,01	100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{P}-\text{O}-\text{pyridine ring}-\text{SC}_3\text{H}_7\text{-iso}$	0,1	100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{P}-\text{O}-\text{pyridine ring}-\text{SC}_3\text{H}_7\text{-iso}$	0,01	100

Tabla A (Continuación)

(Ensayo con Plutella)

Substancia activa	Concentración de lasubs. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 3 días
$\begin{array}{l} \text{S} \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{O} \quad \text{"} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{P-O-} \end{array} \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2 \text{-S-CH}_2\text{-CH=CH}_2$	0,1	100
$\begin{array}{l} \text{S} \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{O} \quad \text{"} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{P-O-} \end{array} \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2 \text{-S-CH}_2\text{-CH=CH}_2$	0,01	100
$\begin{array}{l} \text{S} \\ \text{iso-C}_3\text{H}_7\text{O} \quad \text{"} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{P-O-} \end{array} \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2 \text{-SCH}_3$	0,1	100
$\begin{array}{l} \text{S} \\ \text{iso-C}_3\text{H}_7\text{O} \quad \text{"} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{P-O-} \end{array} \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2 \text{-SCH}_3$	0,01	100
$\begin{array}{l} \text{S} \\ \text{iso-C}_3\text{H}_7\text{O} \quad \text{"} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{P-O-} \end{array} \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2 \text{-SC}_3\text{H}_7\text{-iso}$	0,1	100
$\begin{array}{l} \text{S} \\ \text{iso-C}_3\text{H}_7\text{O} \quad \text{"} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{P-O-} \end{array} \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2 \text{-SC}_3\text{H}_7\text{-iso}$	0,01	100
$\begin{array}{l} \text{S} \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{S} \quad \text{"} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{P-O-} \end{array} \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2 \text{-SCH}_3$	0,1	100
$\begin{array}{l} \text{S} \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{S} \quad \text{"} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{P-O-} \end{array} \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2 \text{-SCH}_3$	0,01	100

Ejemplo B

Ensayo con *Tetranychus* (resistente)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

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

5

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

10

Con la preparación de substancia activa, unas plantas de habichuelas (*Phaseolus vulgaris*) fuertemente atacadas por todos los estados de desarrollo del ácaro hilador común o ácaro hilador de habichuelas (*Tetranychus urticae*), son rociadas hasta su grado de mojadura de formación de gotas.

15

Al cabo de los tiempos indicados, la destrucción es determinada en %, significando 100% que fueron matados todos los ácaros hiladores; 0% significa que no fueron matados ningunos ácaros.

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

TABLA B  
(Ensayo con *Tetranychus*)

Substancia activa	Concentración de la subs. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 2 días
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{CH}_3 \diagdown \\ \text{P}=\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \diagup \end{array} \text{O} \text{---} \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2 \text{---} \text{O}$ <p>(conocido)</p>	0,1 0,01	95 0
$\begin{array}{c} \text{S} \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 \text{P}=\text{O} \end{array} \text{O} \text{---} \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2 \text{---} \text{O}$ <p>(conocido)</p>	0,1 0,01	95 0
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{CH}_3 \diagdown \\ \text{P}=\text{O} \\ \text{iso-C}_3\text{H}_7\text{O} \diagup \end{array} \text{O} \text{---} \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2 \text{---} \text{SCH}_3$	0,1 0,01	99 99
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{CH}_3 \diagdown \\ \text{P}=\text{O} \\ \text{iso-C}_3\text{H}_7\text{O} \diagup \end{array} \text{O} \text{---} \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2 \text{---} \text{SC}_3\text{H}_7\text{-iso}$	0,1 0,01	100 100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{CH}_3\text{O} \diagdown \\ \text{P}=\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \diagup \end{array} \text{O} \text{---} \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2 \text{---} \text{SCH}_3$	0,1 0,01	98 95
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{CH}_3\text{O} \diagdown \\ \text{P}=\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \diagup \end{array} \text{O} \text{---} \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2 \text{---} \text{SC}_2\text{H}_5$	0,1 0,01	100 100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{CH}_3\text{O} \diagdown \\ \text{P}=\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \diagup \end{array} \text{O} \text{---} \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2 \text{---} \text{SC}_3\text{H}_7\text{-iso}$	0,1 0,01	100 100

Tabla B (Continuación)  
(Ensayo con Tetranychus)

Substancia activa	Concentración de la subs. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 2 días
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \text{ " } \\ \text{C}_2\text{H}_5 \text{ } \end{array} \text{P-O-} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N-N} \text{-SCH}_3$	0,1	98
	0,01	98
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \text{ " } \\ \text{C}_2\text{H}_5 \text{ } \end{array} \text{P-O-} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N-N} \text{-SC}_2\text{H}_5$	0,1	100
	0,01	100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \text{ " } \\ \text{C}_2\text{H}_5 \text{ } \end{array} \text{P-O-} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N-N} \text{-SC}_3\text{H}_7 \text{-iso}$	0,1	100
	0,01	100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \text{ " } \\ \text{C}_2\text{H}_5 \text{ } \end{array} \text{P-O-} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N-N} \text{-S-CH}_2\text{-CH=CH}_2$	0,1	100
	0,01	99
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{O} \text{ " } \\ \text{C}_2\text{H}_5 \text{ } \end{array} \text{P-O-} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N-N} \text{-SCH}_3$	0,1	100
	0,01	100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{O} \text{ " } \\ \text{C}_2\text{H}_5 \text{ } \end{array} \text{P-O-} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N-N} \text{-SC}_2\text{H}_5$	0,1	100
	0,01	100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{O} \text{ " } \\ \text{C}_2\text{H}_5 \text{ } \end{array} \text{P-O-} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N-N} \text{-SC}_3\text{H}_7 \text{-iso}$	0,1	100
	0,01	100

Tabla B (Continuación)  
(Ensayo con Tetranychus)

Substancia activa	Concentración de la subs. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 2 días
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{O} \quad \text{''} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{P-O-} \end{array} \text{---} \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2 \text{---S-CH}_2\text{-CH=CH}_2$	0,1	100
	0,01	100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{O} \quad \text{''} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{P-O-} \end{array} \text{---} \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2 \text{---SCH}_3$	0,1	100
	0,01	90
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{iso-C}_3\text{H}_7\text{O} \quad \text{''} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{P-} \end{array} \text{---} \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2 \text{---SC}_3\text{H}_7\text{-iso}$	0,1	100
	0,01	100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{''} \\ \text{iso-C}_3\text{H}_7\text{-NH} \quad \text{P-O-} \end{array} \text{---} \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2 \text{---SCH}_3$	0,1	99
	0,01	95





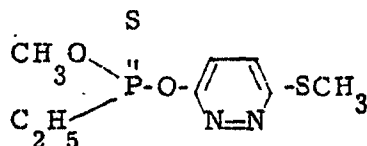
Tabla C (Continuación)

Ensayo de tiempo letal TL<sub>100</sub> para dípteros (*Aedes aegypti*)

Substancia activa	Concentración de la subs. activa en la solución en %	TL <sub>100</sub> en minutos (') horas (h)
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{P-O-} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2 \text{-SC}_2\text{H}_5$	0,02	180'
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{CH}_3\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{P-O-} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2 \text{-SC}_3\text{H}_7\text{-iso}$	0,02	180'
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{P-O-} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2 \text{-SC}_3\text{H}_7\text{-iso}$	0,02	180'
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{iso-C}_3\text{H}_7\text{O} \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{P-O-} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2 \text{-SC}_3\text{H}_7\text{-iso}$	0,02	120'
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{CH}_3\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{P-O-} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2 \text{-S-CH}_2\text{-CH=CH}_2$	0,02	180'
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{P-O-} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2 \text{-S-CH}_2\text{-CH=CH}_2$	0,02	180'
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{P-O-} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2 \text{-S-CH}_2\text{-CH=CH}_2$	0,2	60'
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{P-O-} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2 \text{-S-} \text{C}_6\text{H}_5$	0,02	180'
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{P-O-} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2 \text{-S-} \text{C}_6\text{H}_5 \text{-SCH}_3$	0,02	180'

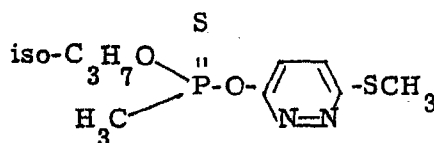
Ejemplos de Preparación:

Ejemplo 1:



Una mezcla de 13 g (0,09 moles) de 3-hidroxi-6-metiltio-  
 5 piridazina, 18,6 g (0,135 moles) de carbonato de potasio, 250 ml de  
 acetonitrilo y 14,3 g (0,09 moles) de cloruro éster O-metílico del ácido  
 etanotionofosfónico, es agitada durante 4 horas a 45°C. Entonces se vierte  
 la mezcla de reacción en 400 ml de tolueno y se la lava dos veces, cada  
 vez con 300 ml de agua. La solución toluénica es deshidratada con sulfa-  
 10 to de sodio y concentrada por evaporación en vacío. Se frota el residuo  
 con éter de petróleo y, después de la cristalización se recoge el pro-  
 ducto por succión. De esta manera se obtienen 13,5 g (57% de la teoría)  
 del éster O-metil-O-[6-metiltiopiridazin(3)ílico] del ácido etanotiono-  
 fosfónico en forma de un polvo de color beige con un punto de fusión de  
 15 58°C.

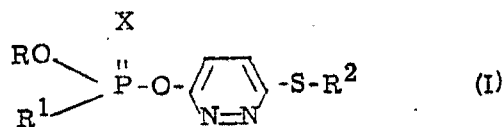
Ejemplo 2:



En una suspensión de 18 g (0,1 mol) de la sal sódica  
 de la 3-hidroxi-6-metiltiopiridazina en 250 ml de acetonitrilo se instilan  
 20 a temperatura ambiente 17,3 g (0,1 mol) de cloruro éster O-iso-propílico  
 del ácido metanotionofosfónico. Entonces la mezcla es agitada durante



6 horas a 45<sup>o</sup> C, enfriada y mezclada con 400 ml de tolueno. Se extrae dos veces por agitación, cada vez con 300 ml de agua, se deshidrata la solución toluénica con sulfato de sodio y se elimina el disolvente por destilación en vacío. Se frota el residuo con éter de petróleo y, después de la cristalización, se recoge el producto por succión. Así se obtienen 17 g (61 % de la teoría) del éster O-iso propil-O-[6-metilpiridazin(3)ílico] del ácido metanotionofosfónico en forma de un polvo de color beige con un punto de fusión de 51 C.

Análogamente a uno de los Ejemplos 1 ó 2, pueden prepararse los siguientes compuestos de fórmula

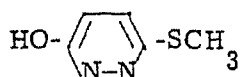


15

Ejem- plo No.	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	Rendimiento (% de la teoría)	Datos físicos (punto de fusión <sup>o</sup> C índice de refracción)
3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	S	44	49
4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -NH-	CH <sub>3</sub>	S	49	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5498
5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> S	CH <sub>3</sub>	S	53	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> : 1,5743
6	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	58	n <sub>D</sub> <sup>21</sup> : 1,5531
7	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	S	59	n <sub>D</sub> <sup>21</sup> : 1,5520
8	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	S	25	129

Ejem- plo No.	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	Rendimiento (% de la teo- ría)	Datos físicos (punto de fu- sión °C índice de refracción)
9	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH	S	25	105
10	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	43	51
11	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	52	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> :1,5472
12	CH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	S	31	57
13	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	S	56	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> :1,5440
14	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	S	59	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> :1,5465
15	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	S	20	91
16	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -S		43	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> :1,5775
17	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -S		54	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> :1,5594
18	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -S		48	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> :1,5815
19	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> -S-  -S		62	74
20	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	 -S		70	n <sub>D</sub> <sup>26</sup> :1,6040 FCR 1117

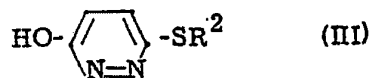
Las 3-hidroxipiridazinas (III) que encuentran empleo como productos de partida, pueden ser preparadas, por ejemplo de la manera a continuación descrita:





Una solución de 96 g (0,6 moles) de 3-cloro-6-metil-  
 tiopiridazina y de 98,4 g (1,2 moles) de acetato de sodio en 500 ml  
 de ácido acético glacial es calentado durante 2 horas a la temperatura  
 de ebullición con reflujo. Entonces se elimina el disolvente por destila-  
 ción en vacío, se frota el residuo con agua y se recoge por succión el  
 producto de reacción. De esta manera se obtienen 55,8 g (65 % de la  
 teoría) de 3-hidroxi-6-metil-  
 tiopiridazina en forma de un polvo de color  
 beige con un punto de fusión de 119 °C.

En forma análoga pueden prepararse los siguientes

compuestos de fórmula



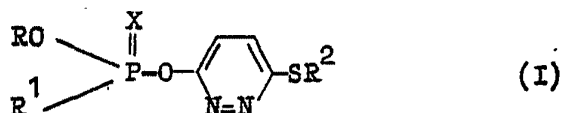
Ejem- plo No.	R <sup>2</sup>	Rendimiento (% de la teoría)	Datos físicos (índice de refrac- ción, punto de fusión, °C)
b	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	69	83
c	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	85	108
d	CH <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -	38	157
e	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -	67	89
f	CH <sub>3</sub> S- 	90	168
g		62	n <sub>D</sub> <sup>27</sup> : 1,6655

Descrita suficientemente la naturaleza del in-  
 vento, 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 derivados sustituidos de ésteres piridazínlicos de ácidos (tiono)(tiol)-fosfóricos(fosfónicos), de fórmula:

5



en la que R es alquilo, R<sup>1</sup> es alquilo, alquiltio o alquilamino, R<sub>2</sub> es alquilo, alqueno, alquino o fenilo eventualmente sustituido una o varias veces y X es oxígeno o azufre; caracterizado porque halogenuros-ésteres y halogenuros-amidas-ésteres de ácidos (tiono)(tiol)-fosfóricos(fosfónicos), de fórmula:

10



en la cual R, R<sup>1</sup> y X tienen los significados arriba indicados y Hal representa halógeno, preferiblemente cloro, se hacen reaccionar con 3-hidroxi-piridazinas de fórmula:

15



en la cual R<sup>2</sup> tiene el significado arriba indicado en la reivindicación 1, eventualmente en presencia de aceptores de ácido o en forma de las sales respectivas alcalinas, alcalinotérreas o de amonio, eventualmente en presencia de disolventes o diluyentes, a temperaturas entre 0 y 120°C, con prefe-

20

llc

rencia entre 20 y 60°C.

2.- Procedimiento para preparar derivados sustituidos de ésteres piridazínicos de ácidos (tio) (tiol)-fosfóricos (fosfónicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5

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

Madrid, 15 JUN. 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GÓMEZ ACERO Y POMBO

p. p. firmado: J. Suarez Diaz

to