

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	10	A1
21			404005		
22			FECHA DE PRESENTACION		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	P 26 39 258.5		1.9.76		Rep. Federal Alemana

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07F//A01N		

54	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS TER-BUTILPIRAZOLILICOS.

71	SOLICITANTE (S)
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

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

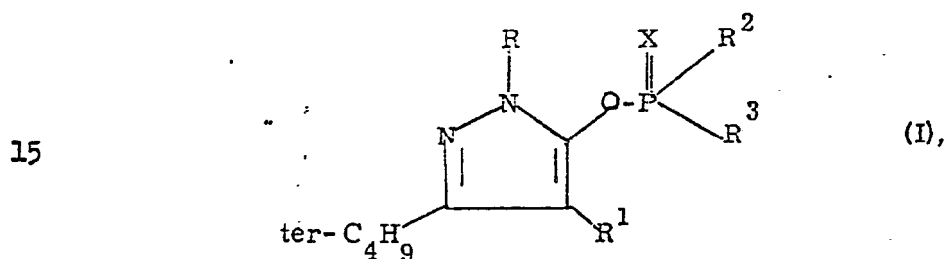
73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

La presente invención se refiere a nuevos ésteres y amidas-ésteres ter-butilpirazolílicos de los ácidos fosfórico; tiono-, tiol- y tionotiol-fosfórico, fosfónicos y tionofosfónicos, a un procedimiento para su producción y a su empleo como insecticidas, acaricidas y nematodocidas.

Ya es conocido que ésteres metilpirazolílicos del ácido tionofosfórico, por ejemplo el éster O,O-diethyl-O-[3-metil-pirazol(5)ílico]/del ácido tionofosfórico, tienen propiedades insecticidas y acaricidas (comparse con la patente estadounidense No. 2.754.244).

Ahora se ha encontrado que los nuevos ésteres y amidas-ésteres ter-butilpirazolílicos de los ácidos fosfórico, tiono-, tiol- y tionotiol-fosfórico, fosfónicos y tionofosfónicos de fórmula



en la cual representan

R hidrógeno, alquilo, cianoalquilo o fenilo, pudiendo el anillo fenilo estar eventualmente substituido una o varias veces con halógeno, haloalquilo, alquilo y/o alquiltio.

20 R¹ hidrógeno, halógeno, alquilo o alquiltio;

 R² alcoxi, alquilo o fenilo;

R³ alcoxi, alquiltio o monoalquilamino y

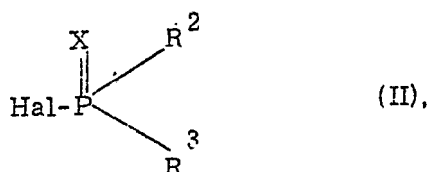
X oxígeno o azufre,

tienen excelentes propiedades insecticidas, acaricidas y nematocidas.

5

Además fué encontrado que los ésteres y amidas-ésteres ter-butilpirazolilicos de los ácidos fosfórico, tiono-, tiol- y tionotiol-fosfórico, fosfónicos y tionofosfónicos de fórmula (I) son obtenidos, si halogenuros ésteres y halogenuros amidas-ésteres de los ácidos fosfórico, tiono-, tiol- y tionotil-fosfórico, fosfónicos y tionofosfónicos, respectivamente, de fórmula

10



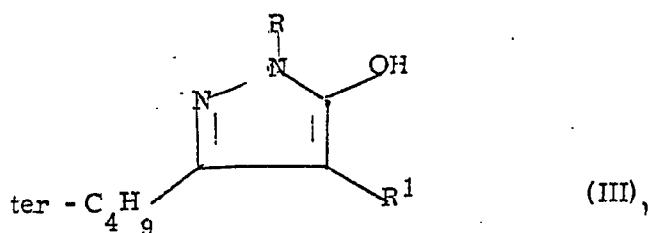
en la cual

R², R³ y X tienen los significados arriba indicados y

Hal representa halógeno. preferiblemente cloro, se hacen

15

reaccionar con 3-ter-butil-5-hidroxi-pirazoles de fórmula



en la cual

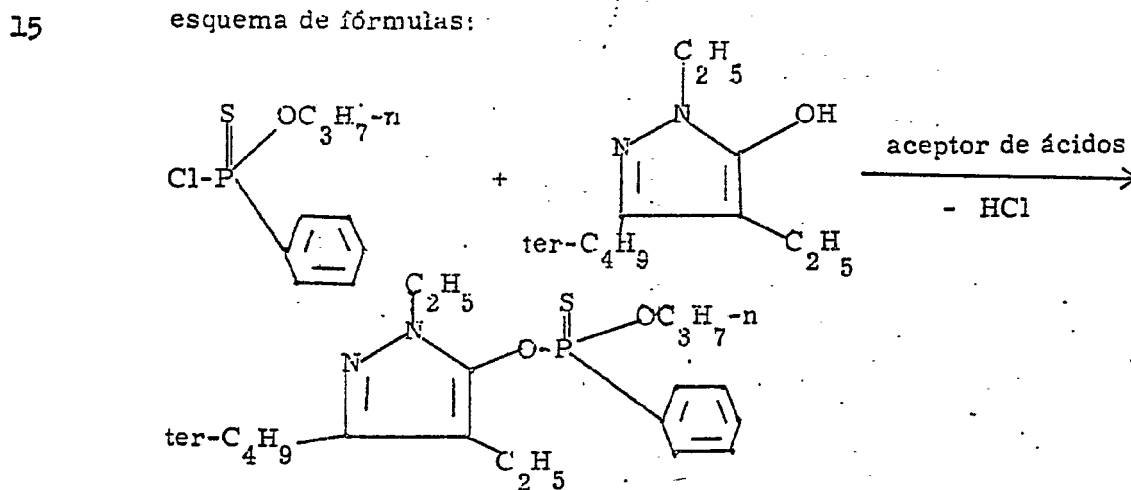
R y R¹ tienen los significados arriba indicados,

eventualmente en presencia de un aceptor de ácido, o

eventualmente en forma de las sales alcalinas, alcalinotérreas o de amonio, y eventualmente en presencia de un disolvente.

5 Sorprendentemente, los ésteres y amidas ésteres ter-butilpirazolilicos de los ácidos fosfórico, tiono-, tiol- y tionotiol-fosfórico, fosfónicos y tionofosfónicos muestran un efecto insecticida, acaricida y nematocida mejor que los ésteres metilpirazolilicos del ácido tionofosfórico anteriormente conocido, de constitución análoga y con igual orientación de actividad. Por consiguiente, los compuestos según la invención presentan un enriquecimiento verdadero de la técnica.

10 Si se emplean como sustancias de partida, a título de ejemplo, el cloruro éster O-n-propílico del ácido tionofenilfosfónico y el 1, 4-di-*tert*-butil-3-ter-butil-5-hidroxi-pirazol, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:



Los materiales de partida a emplear están definidos en forma general por las fórmulas (II) y (III). En las

mismas, sin embargo, representan preferiblemente.

- 5 R hidrógeno, alquilo o cianoalquilo lineales o ramificados, cada uno con 1 a 4, particularmente 1 ó 2 átomos de carbono, o fenilo eventualmente substituido 1 a 5 veces igual o diferentemente con cloro, metilo, etilo y/o trifluometilo;
- R¹ hidrógeno; cloro; bromo, o alquilo lineal o ramificado con 1 a 6, particularmente 1 a 4 átomos de carbono;
- R² alcoxi o alquilo lineales o ramificados, cada uno con 1 a 8, particularmente 1 a 5 átomos de carbono, o fenilo;
- 10 R³ alcoxi o alquiltio lineales o ramificados, o monoalquilamino, cada uno con 1 a 6, particularmente 1 a 4 átomos de carbono y.
- X azufre.

15 Los halogenuros ésteres y halogenuros amidas-ésteres de los ácidos fosfórico, tiono-, tiol- y tionotiol-fosfórico, fosfónicos y tionofosfónicos (II) son conocidos y también técnicamente bien producibles según procedimientos conocidos de la literatura. Como ejemplos de los mismos sean mencionados en detalle:

20 los cloruros diésteres O,O-dimetílico, O,O-dietílico, O,O-di-n-propílico, O,O-di-iso-propílico, O,O-di-n-butílico, O,O-di-iso-butílico, O,O-di-sec-butílico, O-metil-O-etílico, O-metil-O-n-propílico, O-metil-O-iso-propílico, O-metil-O-n-butílico, O-metil-O-iso-butílico, O-metil-O-sec-butílico, O-etil-O-n-propílico, O-etil-O-iso-propílico, O-etil-O-n-butílico,

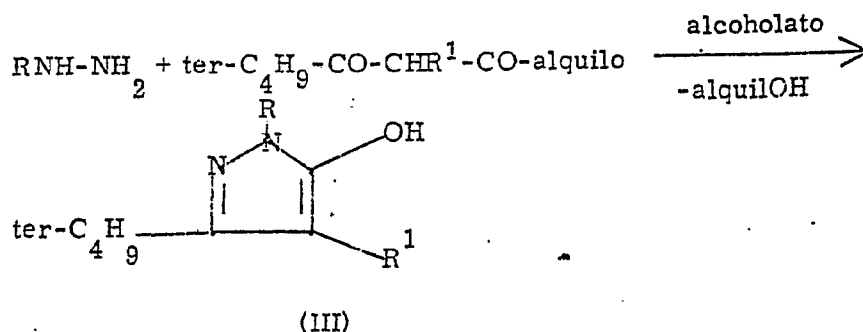
25

O-etil-O-sec-butílico, O-etil-O-iso-butílico,
O-n-propil-O-butílico, O-iso-propil-O-n-butílico, O-etil-O-
n-pentílico y O-n-propil-O-n-pentílico del ácido tionofosfórico;
además

- 5 los cloruros diésteres O, S-dimetílico, O, S-dietílico, O, S-di-
n-propílico, O, S-di-iso-propílico, O, S-di-n-butílico, O, S-di-
iso-butílico, O, S-di-n-pentílico, 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-
10 n-propílico y O-sec-butil-S-etílico del ácido tionotiofosfórico;
los cloruros ésteres O-metílico, O-etílico, O-n-propílico,
O-iso-propílico, O-n-butílico, O-iso-butílico, O-sec-butílico, y
O-n-pentílico de los ácidos metano-, etano-, n-propano-, iso-pro-
pano-, n-butano-, iso-butano-, sec-butano-, n-pentano y feniltiono-
15 fosfónico; además, los cloruros ésteres S-metílico, S-etílico, S-n-
propílico, S-iso-propílico, S-n-butílico, S-isobutílico-, S-sec-
butílico y S-n-pentílico de los ácidos metano, etano-, n-propano-,
iso-propano-, n-butano-, iso-butano-, sec-butano y feniltiono-
tiofosfónico, y
20 los cloruros ésteres amidas O-metil-N-metilica, O-metil-N-
etilica, O-metil-N-n-propilica, O-metil-N-iso-propilica,
O-etil-N-metilica, O-etil-N-etilica O-etil-N-n-propilica, O-
etil-N-iso-propilica, O-n-propil-N-metilica, O-n-propil-N-etilica,
O-n-propil-N-n-propilica, O-n-propil-N-iso-propilica, O-iso-propil-
25 N-metilica, O-iso-propil-N-etilica, O-iso-propil-N-n-propilica,

5 O-iso-propil-N-isopropilica, O-n-butil-N-metilica,
 O-n-butil-N-etilica, O-n-butil-N-n-propilica, O-n-butil-
 N-iso-propilica, O-iso-butil-N-metilica, O-iso-butil-N-etilica,
 O-iso-butil-N-n-propilica, O-iso-butil-N-iso-propilica, O-sec-
 butil-N-metilica; O-sec-butil-N-etilica, O-sec-butil-N-n-propi-
 lica, O-sec-butil-N-iso-propilica, O-metil-N-n-butilica,
 O-etil-N-n-butilica, O-n-propil-N-n-butilica, O-etil-N-sec-
 butilica, O-n-propil-N-sec-butilica y O-iso-propil-N-sec-butilica
 del ácido tionofosfórico.

10 Los 3-ter-butil-5-hidroxi-pirazoles
 (III) a emplear además como sustancias de partida pueden ser
 preparados según procedimientos conocidos de la literatura, hacien-
 do reaccionar derivados de ésteres alquílicos del ácido pivaloilacé-
 tico con derivados de hidrazina, eventualmente en presencia de un
 15 alcoholato, según el siguiente esquema



Como ejemplos de los mismos sean
 mencionados en detalle:

3-ter-butil-5-hidroxi-pirazol; además 1-metil-, 1-etil-, 1-(2-
 cianoetil)-, 1-fenil-, 1-(3-clorofenil)-, 1-(4-clorofenil)-,

1-(3-bromofenil)-, 1-(4-bromofenil)-, 1-(4,6-diclorofenil)-,
1-(4,6-dibromofenil)-, 1-(4-metilfenil)-, 1-(4-etilfenil)-, 1-(3-
trifluometilfenil)-, 1-metil-4-cloro-, 1-etil-4-cloro-, 1-(2-ciano-
etil)-4-cloro-, 1-fenil-4-cloro-, 1-(3-clorofenil)-4-cloro-, 1-(4-
5 clorofenil)-4-cloro-, 1-(3-bromofenil)-4-cloro-, 1-(4-bromofenil-
4-cloro-, 1-(4,6-diclorofenil)-4-cloro-, 1-(4-dibromofenil)-4-
cloro-, 1-(4-metilfenil)-4-cloro-, 1-(4-etilfenil)-4-cloro-, 1-(3-
trifluometilfenil)-4-cloro-, 1-metil-4-bromo-, 1-etil-4-bromo-,
1-(2-cianoetil)-4-bromo-, 1-fenil-4-bromo-, 1-(3-clorofenil)-4-
10 bromo-, 1-(3-bromofenil)-4-bromo-, 1-(4-bromofenil)-4-bromo-,
1-(4,6-diclorofenil)-4-bromo-, 1-(4,6-dibromofenil)-4-bromo-,
1-(4-metilfenil)-4-bromo-, 1-(4-etilfenil)-4-bromo-, 1-(3-trifluo-
metilfenil)-4-bromo-, 1,4-dimetil-, 1-etil-4-metil-, 1-(2-cianoetil)-
4-metil-, 1-fenil-4-metil-, 1-(3-clorofenil)-4-metil-, 1-(4-cloro-
15 fenil)-4-metil-, 1-(3-bromofenil)-4-metil-, 1-(4-bromofenil)-4-metil-,
1-(4,6-diclorofenil)-4-metil-, 1-(4,6-dibromofenil)-4-metil-, 1-(4-
metilfenil)-4-metil-, 1-(4-etilfenil)-4-metil-, 1-(3-trifluometilfenil)-
4-metil-, 1-metil-4-etil-, 1,4-dietil-, 1-(2-cianoetil)-4-etil-, 1-
fenil-4-etil-, 1-(3-clorofenil)-4-etil-, 1-(4-clorofenil)-4-etil-,
20 1-(3-bromofenil)-4-etil-, 1-(4-bromofenil)-4-etil-, 1-(4,6-dicloro-
fenil)-4-etil-, 1-(4,6-dibromofenil)-4-etil-, 1-(4-metilfenil)-4-
etil-, 1-(4-etilfenil)-4-etil-, 1-(3-trifluometilfenil)-4-etil-, 1-metil-
4-n-propil-, 1-etil-4-n-propil-, 1-(2-cianoetil)-4-n-propil-, 1-fenil-
4-n-propil-, 1-(3-clorofenil)-4-n-propil-, 1-(4-clorofenil)-4-n-propil-,

1-(3-bromofenil)-4-n-propil-, 1-(4-bromofenil)-4-n-propil-,
1-(4,6-triclorofenil)-4-n-propil-, 1-(4,6-dibromofenil)-4-n-propil-,
1-(4-metilfenil)-4-n-propil-, 1-(4-etilfenil)-4-n-propil-,
1-(3-trifluometilfenil)-4-n-propil-, 1-metil-4-iso-propil-,
5 1-etil-4-iso-propil-, 1-(2-cianoetil)-4-iso-propil-,
1-fenil-4-iso-propil-, 1-(3-clorofenil)-4-iso-propil-, 1-(4-clorofenil)-
4-iso-propil-, 1-(3-bromofenil)-4-iso-propil-, 1-(4-bromofenil)-
4-iso-propil-, 1-(4,6-diclorofenil)-4-iso-propil-, 1-(4,6-dibromo-
fenil)-4-iso-propil-, 1-(4-metilfenil)-4-iso-propil-, 1-(4-etilfenil)-
10 4-iso-propil-, 1-(3-trifluometilfenil)-4-iso-propil-, 1-metil-4-n-
butil-, 1-etil-4-n-butil-, 1-(2-cianoetil)-4-n-butil-, 1-fenil-
4-n-butil-, 1-(3-clorofenil)-4-n-butil-, 1-(4-clorofenil)-4-n-
butil-, 1-(3-bromofenil)-4-n-butil- 1-(4-bromofenil)-4-n-butil-,
1-(4,6-diclorofenil)-4-n-butil-, 1-(4,6-dibromofenil)-4-n-butil-,
15 1-(4-metilfenil)-4-n-butil-, 1-(4-etilfenil)-4-n-butil- y 1-(3-
trifluometilfenil)-4-n-butil-3-ter-butil-5-hidroxi-pirazol.

El procedimiento para la producción de los compuestos según la invención es realizado preferiblemente con el empleo concomitante de disolventes o diluyentes apropiados. Como
20 tales entran en consideración prácticamente todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen particularmente los hidrocarburos alifáticos y aromáticos eventualmente clorados, tales como benceno, tolueno, xileno, nafta, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno, los éteres, por ejemplo
25 éter dietílico y éter dibutílico, dioxano; las cetonas, por ejemplo

acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona y metilisobutilcetona, y además los nitrilos tales como acetonitrilo y propionitrilo.

5 Como aceptores de ácidos pueden encontrar aplicación todos los usuales agentes ligadores de ácidos. Comprobaron ser particularmente eficaces los carbonatos y alcoholatos de metales alcalinos tales como los carbonatos, metilatos y etilatos de sodio y de potasio, además las aminas alifáticas, aromáticas y heterocíclicas, por ejemplo trietilamina, trimetilamina, 10 dimetilanilina, dimetilbencilamina y piridina.

La temperatura de reacción puede ser variada entre márgenes amplios. Por lo general, se trabaja a temperaturas de entre 0 y 120°C, preferiblemente de 10 a 60°C.

15 Se lleva a cabo la reacción generalmente a la presión normal. Para la realización del procedimiento se aplican las sustancias de partida, en la mayoría de los casos, en proporciones equimolares. Un exceso de uno u otro de los componentes no aporta ninguna ventaja esencial. Los componentes de la reacción son reunidos, en la mayoría de los casos, en uno de los 20 disolventes arriba citados, y son agitados durante una o varias horas a una temperatura más elevada para completar la reacción. Después del enfriamiento de la mezcla, se la mezcla con un disolvente orgánico, por ejemplo tolueno, y se elabora la fase orgánica en forma usual por lavado, deshidratación y destilación del disolvente.

25

Los nuevos compuestos se presentan en forma de aceites que, en la mayoría de los casos, 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.

Como ya se ha mencionado varias veces los nuevos ésteres y amidas-ésteres ter-butilpirazolílicos de los ácidos fosfórico, tiono-, tiol-, y tionotiol-fosfórico, fosfónicos tionofosfónicos según la invención se distinguen por una eficacia insecticida, acaricida y nematocida sobresaliente. Ciertos compuestos muestran también propiedades fungicidas. Son eficaces no solamente contra parásitos de plantas antihigiénicos y de provisiones, sino también en el sector de la medicina veterinaria contra parásitos de animales (ectoparásitos).

Unido a una baja fitotoxicidad tienen un buen efecto contra insectos tanto chupadores como mordedores y también contra ácaros.

Por esta razón los compuestos de acuerdo con la invención pueden ser aplicados como parasiticidas con buen resultado para la protección de plantas, así como en los sectores de la higiene y de la protección de provisiones y de la veterinaria.

A una buena tolerabilidad por las plantas y a una favorable toxicidad para animales de sangre caliente, las subs-

spp.

Del orden de los tisanópteros, por ejemplo *Hercinotrrips femoralis*, *Thrips tabaci*.

Del orden de los heterópteros, por ejemplo *Eurygaster* spp.,

5 *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*,

10 *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*,

Macrosiphum avenae, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*,

Empoasca spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix*

cincticeps, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*,

Nilaparvata lugens, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*,

15 *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 chryorrhoea, *Lymatria* spp., *Bucculatrix thurberiella*,

20 *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*,

25 *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*,

Clysia ambigua, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.

Del orden de los coleópteros, por ejemplo *Anobium punctatum*,

Rhizopertha dominica, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides*

obtectus, *Hylotrupes fajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarse*

5 *decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes*

chrysocephala, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Orysaephilus*

surinamensis, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sul-*

catus, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypero-*

postica, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp.,

10 *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp.,

Niptus hololeucus, *Gibbium psylloides*, *Tribolium* spp., *Tenebrio*

molitor, *Agriotes* spp., *Conoderus* pp., *Melolontha melolontha*,

Amphimallon sastitialis, *Costelytra zealandica*.

Del orden de los himenópteros, por ejemplo *Diprion* spp.,

15 *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*

20 spp., *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.,

25 Del orden de los arácnidos, por ejemplo *Scorpio maurus*, *Lathrobium maurus*

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.*,
5 *Chorioptes spp.*, *Sarcoptes spp.*, *Tarsonemus spp.*, *Bryobia*
praetiosa, *Panonychus spp.*, *Tetranychus spp.*

A los nematodos parasitarios de plantas pertenecen:

Pratylenchus spp., *Radopholus similis*, *Ditylenchus dipsaci*,
Tylenchulus semipenetrans, *Heterodera spp.*, *Meloidogyne spp.*,
10 *Aphelenchoides spp.*, *Longidorus spp.*, *Xiphinema spp.*,
Trichodorus spp.

La aplicación de las sustancias activas
según el invento es efectuada en forma de sus formulaciones co-
rrientes en el comercio y/o de las formas de aplicación prepara-
das de estas formulaciones.
15

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 concen-
tración de la sustancia activa de las formas de aplicación puede es-
tar entre 0,0000001 y 100% en peso de sustancia activa, preferible-
mente entre 0,01 y 10% en peso.
20

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

En la aplicación contra parásitos antihigié-
nicos y de provisiones, las sustancias activas se distinguen por un
25

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

Las sustancias activas pueden ser elaboradas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, polvos para rociar, suspensiones, polvos, preparados de espolvorear, espumas, pastas, polvos solubles, granulados, aerosoles, concentrados de suspensión y de emulsión, polvos desinfectantes de semilla, sustancias naturales y sintéticas impregnadas con sustancias activas, en micro-capsulaciones 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.

Estas formulaciones son producidas en forma conocida, por ejemplo por mezclamiento de las sustancias activas con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos, gases licuados bajo presión y/o vehículos sólidos, eventualmente con el empleo de agentes tensioactivos, vale decir, emulgentes 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, los hidrocarburos aromáticos, tales como xileno, tolueno, benceno, o alquilnaftalenos, los hidrocarburos aromáticos o alifáticos clorados, tales como clorobenzenos, cloroetilenos

o cloruro de metileno; los hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano, o parafinas por ejemplo fracciones de petróleo los 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, entendiéndose como tales aquellos líquidos que a la temperatura normal y a la presión normal son gaseosos: 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, atapulguita, montmorillonita o 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, así como granulados sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas, así como granulados de material orgánico, tales como aserrines, cáscaras 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 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.

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.

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, y 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%.

Ejemplo A

Ensayo de dosis letal DL_{100}

Animales de ensayo: *Blatta orientalis*

Disolvente: acetona

2 partes en peso de la sustancia activa son recogidos en 1000 partes en volumen del disolvente. La solución así obtenida es diluida con solvente ulterior hasta la concentración deseada.

Con una pipeta se colocan 2,5 ml de la solución de sustancia activa en un platillo de Petri. Sobre el fondo del platillo de Petri se encuentra un papel para filtrar de un diámetro de unos 9,5 cm. El platillo de Petri permanece abierto hasta

que el disolvente se haya evaporado totalmente. Según la concentración de la solución de sustancia activa, resulta distinta la cantidad de sustancia activa por m² de papel para filtrar. Seguidamente se introducen unos 25 animales de ensayo en el plato de Petri y se lo cubre con una tapa de vidrio.

5

El estado de los animales de ensayo es controlado al cabo de 3 días a contar del comienzo del ensayo. Se determina la destrucción en %, significando 100% que fueron matados todos los animales de ensayo, mientras que 0% significa que no fué matado ningún animal de ensayo.

10

Las sustancias activas, sus concentraciones, los animales de ensayo y los resultados, constan en la siguiente tabla 1:

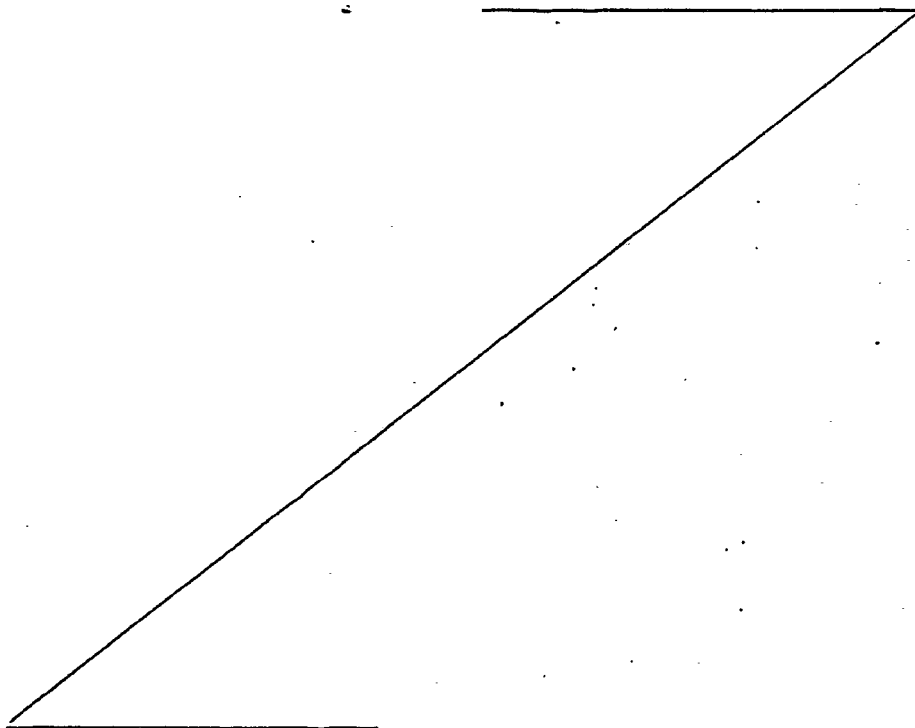


TABLA 1

Ensayo de dosis letal DL₁₀₀ (*Blatta orientalis*)

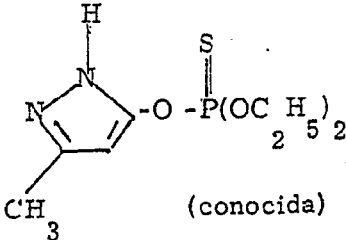
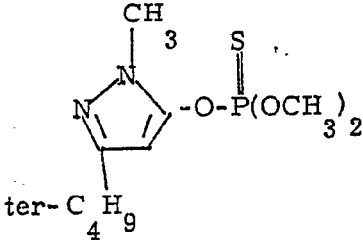
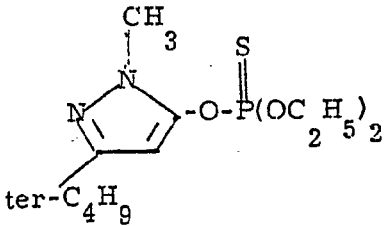
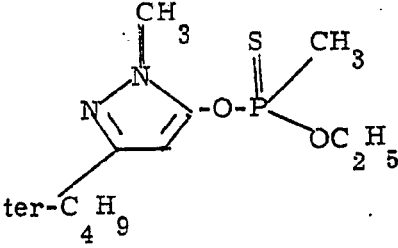
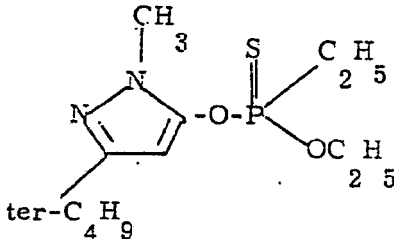
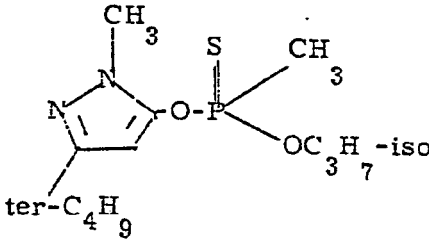
Substancia activa	concentración de la substancia activa en la solución en %	grado de destrucción en %
 <p>(conocida)</p>	0,02	0
 <p>ter-C₄H₉</p>	0,02	100
 <p>ter-C₄H₉</p>	0,02	100
 <p>ter-C₄H₉</p>	0,02	100

TABLA 1

Ensayo de dosis letal DL₁₀₀ (*Blatta orientalis*,

Substancia activa	concentración de la substancia activa en la solución en ‰	grado de destrucción en ‰
	0,02	100
	0,02	100

Ejemplo B

Ensayo de tiempo letal TL_{100} para dípteros

Animales de ensayo: *Aedes aegypti*

Disolvente: acetona.

5

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

10

Mediante una pipeta, se colocan 2,5 ml de la solución de sustancia activa en un platillo de Petri. Sobre el fondo del platillo de Petri se encuentra un papel para filtrar de un diámetro de aproximadamente 9,5 cm. El platillo de Petri permanece abierto, hasta que se haya evaporado totalmente el disolvente. Según la concentración de la solución de sustancia activa, resulta distinta la cantidad de sustancia activa por m^2 de papel para filtrar. Subsiguientemente se introducen unos 25 animales de ensayo en el platillo de Petri y se cubre éste con una tapa de vidrio.

15

20

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

25

Los animales de ensayo, las sustancias activas, sus concentraciones y los tiempos, dentro de los cuales se observa una destrucción al 100%, constan en la siguiente tabla 2.

TABLA 2

(Ensayo de tiempo letal TL₁₀₀ para dípteros/Aedes aegypti)

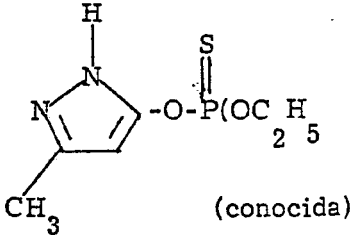
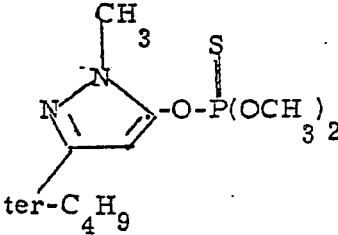
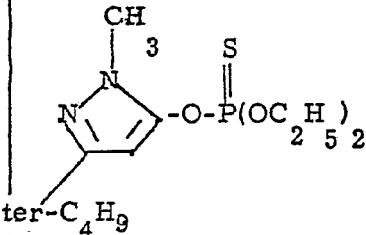
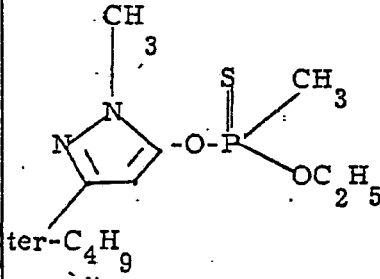
Substancia activa	concentración de la substancia activa en la solución en %	TL ₁₀₀ en minutos (')
 <p>(conocida)</p>	0,2	180'
 <p>ter-C₄H₉</p>	0,02	60'
 <p>ter-C₄H₉</p>	0,02	60'
 <p>ter-C₄H₉</p>	0,02	60'

TABLA 2 (continuación)

(Ensayo de tiempo letal TL₁₀₀ para dípteros /Aedes aegypti)

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

TABLA 2 (continuación)

(Ensayo de tiempo letal TL₁₀₀ para dípteros/Aedes aegypti)

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

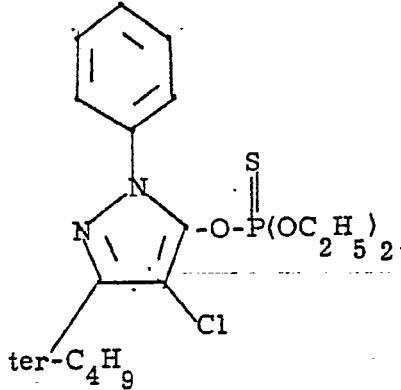
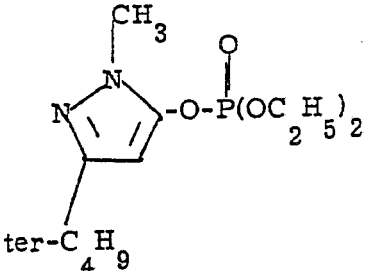
TABLA 2 (continuación)

(Ensayo de tiempo letal TL₁₀₀ para dípteros / Aedes aegypti)

Substancia activa	concentración de la substancia activa en la solución en %	TL ₁₀₀ en minutos (')
<p>CH₂-CH₂-CN ₂ ₂ ₂ S ₃ CH _{2 5} OC H _{4 9} ter-C H</p>	0,2	60'
<p>CH₂-CH₂-CN ₂ ₂ ₃ OCH _{2 5} C H _{4 9} ter-C H</p>	0,2	120'
<p>Cl _{2 5} OC H _{2 5} C H _{4 9} ter-C₄H₉</p>	0,2	120'
<p>CF₃ _{2 5} OC H _{2 5} C H _{4 9} ter-C H</p>	0,2	60'

TABLA 2 (continuación)

(Ensayo de tiempo letal TL₁₀₀ para dípteros / Aedes aegypti)

Substancia activa	concentración de la substancia activa en la solución en %	TL ₁₀₀ en minutos (')
 <p>Chemical structure of 1-phenyl-2-(tert-butyl)-4-chloro-5-(diethylphosphoryl)imidazole. The structure shows a benzene ring attached to the nitrogen of an imidazole ring. The imidazole ring has a tert-butyl group (ter-C₄H₉) at position 2, a chlorine atom (Cl) at position 4, and a diethylphosphoryl group (-O-P(=S)(OC₂H₅)₂) at position 5.</p>	0,2	60'
 <p>Chemical structure of 1-methyl-2-(tert-butyl)-5-(diethylphosphoryl)imidazole. The structure shows a methyl group (CH₃) attached to the nitrogen of an imidazole ring. The imidazole ring has a tert-butyl group (ter-C₄H₉) at position 2 and a diethylphosphoryl group (-O-P(=O)(OC₂H₅)₂) at position 5.</p>	0,2	60'

Ejemplo C

Ensayo con Myzus (efecto por contacto)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulgente: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico

5

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

10

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

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 sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados constan en la siguiente tabla 3:

TABLA 3
(Ensayo con Myzus)

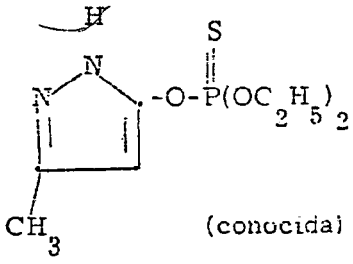
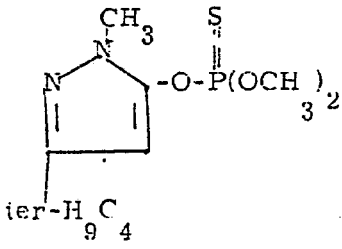
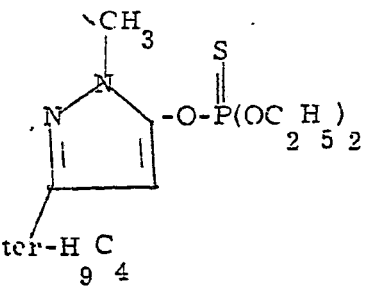
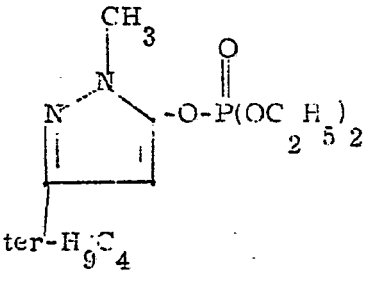
Substancia activa	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
 <p>(conocida)</p>	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>99 40 0</p>
 <p>ter-H C 9 4</p>	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 40</p>
 <p>ter-H C 9 4</p>	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 85</p>
 <p>ter-H C 9 4</p>	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 75</p>

TABLA 3 (continuación)

(Ensayo con Myzus)

Substancia activa	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 70</p>
	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 99</p>
	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 100</p>
	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 99</p>

TABLA 3 (continuación)

(Ensayo con Myzus)

Substancia activa	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 70</p>
	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 100</p>
	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 100</p>
	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 95</p>
	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 99</p>

TABLA 3 (continuación)

(Ensayo con Myzus)

Substancia activa	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 100</p>
	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 100</p>
	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 99</p>
	<p>0,1 0,01 0,01</p>	<p>100 100 100</p>

Ejemplo D

Ensayo con Tetranychus (resistente)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulgente: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico

5

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

10

Con la preparación de sustancia activa, una planta 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

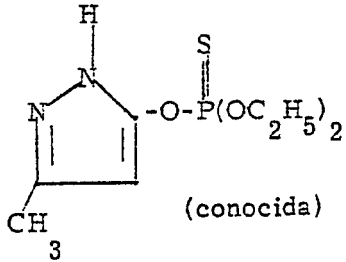
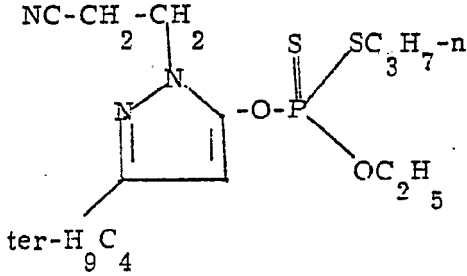
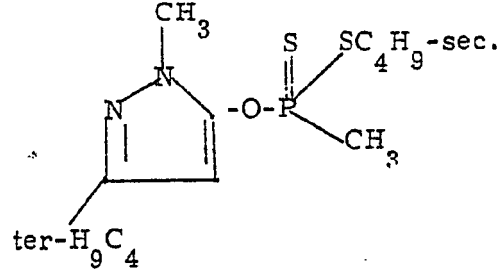
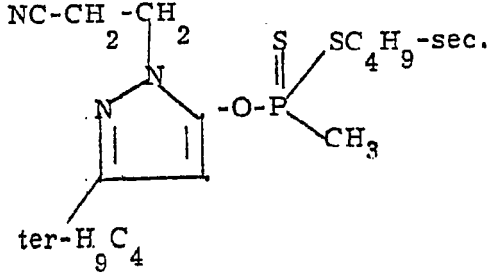
Al cabo de los tiempos indicados, la destrucción es determinada en %, significando 100% que fueron matados todos los ácaros hiladores; 0% significa que no fueron matados ningunos ácaros.

20

Las sustancias activas, las concentraciones de las sustancias activas, los tiempos de evaluación y los resultados constan en la siguiente tabla 4:

TABLA 4

(Ensayo con *Tetranychus* resistente)

Substancia activa	concentración de la substancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 2 días
 <p>(conocida)</p>	0,1 0,01	50 0
	0,1 0,01	100 95
	0,1 0,01	100 20
	0,1 0,01	100 99

Ejemplo E

Ensayo de concentración límite / insectos del suelo I

Insecto de ensayo : Cresas de Phorbia antiqua en el suelo

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

5 Emulgente: 1 parte en peso de éter alquilaril-policlicólico

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 emulgente y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

10 Se mezcla la preparación de sustancia activa intimamente 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 por unidad de volumen de la tierra, cuya cantidad se indica en ppm (=mg/litro). Se introduce la tierra en macetas y se dejan éstas en reposo a la temperatura ambiente.

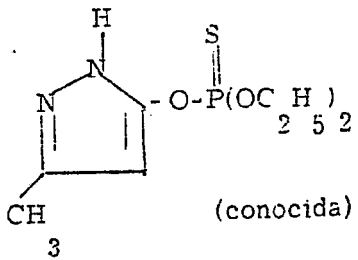
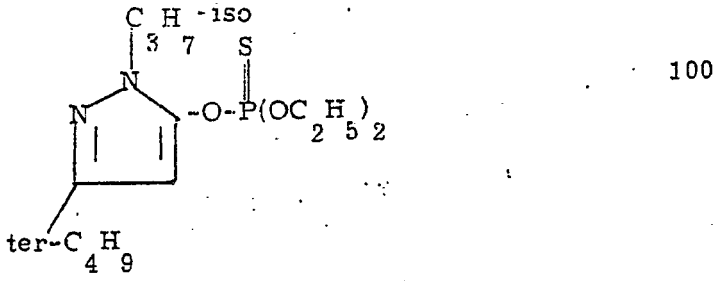
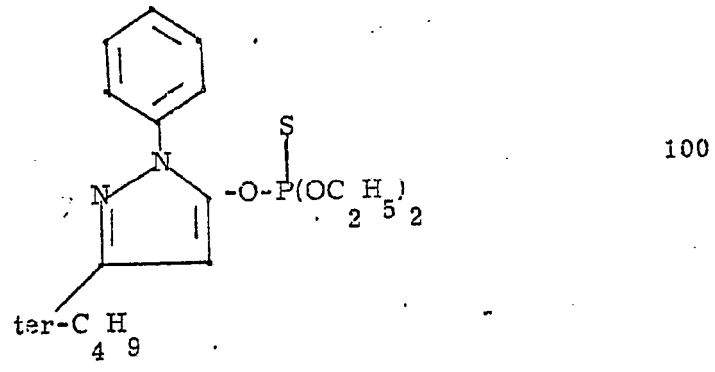
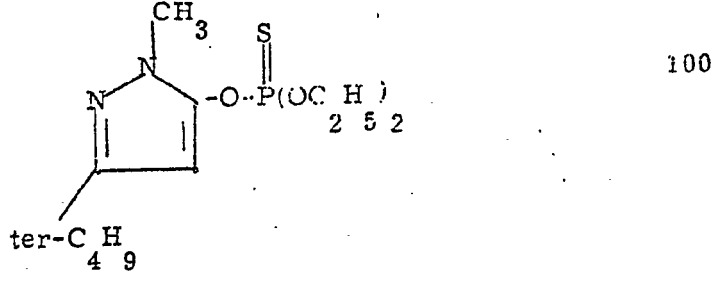
15 Al cabo de 24 horas, se introducen los animales de ensayo en la tierra tratada y, al cabo de otros 2 a 7 días, se determina en % el grado de efecto de la sustancia activa, contándose los insectos de ensayo muertos y vivos. El grado de efecto es de un 100%, si todos los insectos de ensayo fueron matados,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

25 Las sustancias activas, sus cantidades de aplicación y los resultados constan en la siguiente tabla 5:

TABLA 5

(Ensayo de concentración límite / insectos del suelo I)

(Cresas de *Phoebia antiqua* en el suelo)

Substancia activa	grado de destrucción en % a una concentración de la substancia activa de 5 ppm
 <p>(conocida)</p>	0
 <p>100</p>	100
 <p>100</p>	100
 <p>100</p>	100

POOR
QUALITY

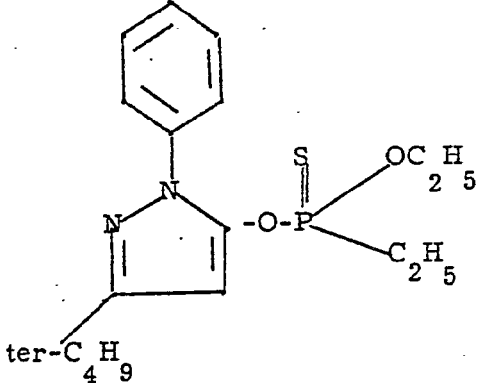
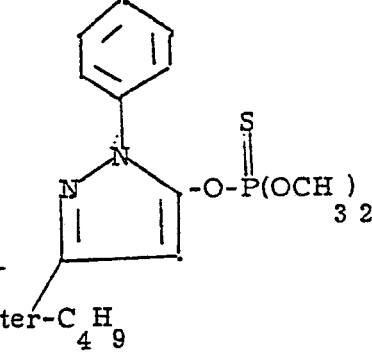
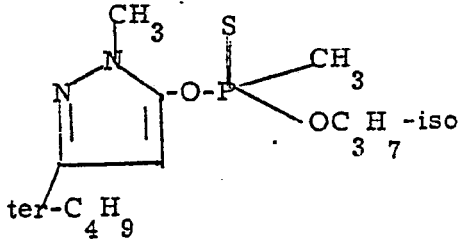
TABLA 5 (continuación)

(Ensayo de concentración límite / insectos del suelo I)

(Cresas de *Phoebia antiqua* en el suelo)

Substancia activa

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

 <chem>CC(C)(C)c1ccn(c1C2=CC=CC=C2)OP(=S)OCC</chem>	100
 <chem>CC(C)(C)c1ccn(c1C2=CC=CC=C2)OP(=S)(C)C</chem>	100
 <chem>CC1=CN(C)C=C1C(C)(C)OP(=S)C(C)C</chem>	100

TÁBLA 5 (continuación)
 (Ensayo de concentración límite /insectos del suelo I)
 (Cresas de Phorbia antiqua en el suelo)

Substancia activa	grado de destrucción en % a una concentración de la substancia activa de 5 ppm.
<p>CH₃ <chem>CN1C=CC=C1</chem> ter-C₄H₉</p>	100
<p>NC-CH₂-CH₂ <chem>CN1C=CC=C1</chem> ter-C₄H₉</p>	100
<p>NC-CH₂-CH₂ <chem>CN1C=CC=C1</chem> ter-C₄H₉</p>	100

Ejemplo F

Ensayo de concentración límite / Insectos del suelo II

Insecto de ensayo: larvas de Tenebrio molitor en el suelo

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

5 Emulgente: 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 de emulgente y se diluye el concentrado con
10 agua hasta la concentración deseada.

Se mezcla la preparación de sustancia activa intimamente 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
15 sustancia activa por unidad de volumen de la tierra, cuya cantidad se indica en ppm(=mg/litro). Se introduce la tierra en macetas y se dejan éstas en reposo a la temperatura ambiente.

Al cabo de 24 horas, se introducen los animales de ensayo en la tierra tratada y, al cabo de otros
20 2 a 7 días se determina en % el grado de efecto de la sustancia activa, contándose los insectos de ensayo muertos y vivos. El grado de efecto es de un 100%, si todos los insectos de ensayo fueron matados, y es de un 0%, si sigue viviendo todavía un número de insectos de ensayo exactamente igual que en la tierra testigo no tratada.

25 Las sustancias activas, sus cantidades de aplicación y los resultados constan en la tabla 6:

TABLA 6

(Ensayo de concentración límite / insectos del suelo II)

(Larvas de Tenebrio molitor en el suelo)

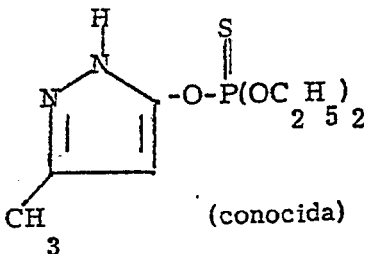
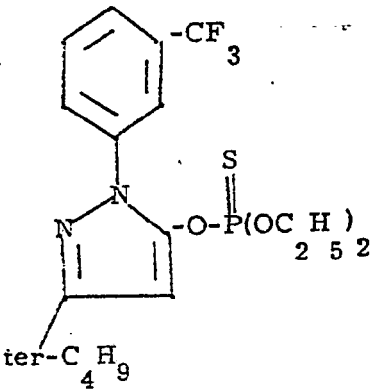
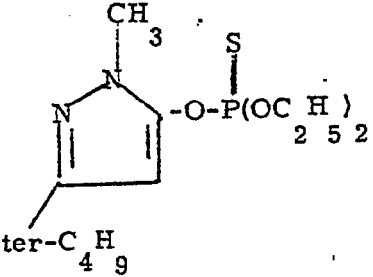
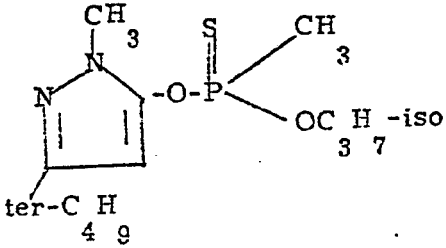
Substancia activa	grado de destrucción en % a una concentración de la substancia activa de 5 ppm.
 <p>(conocida)</p>	0
	100
	100
	100

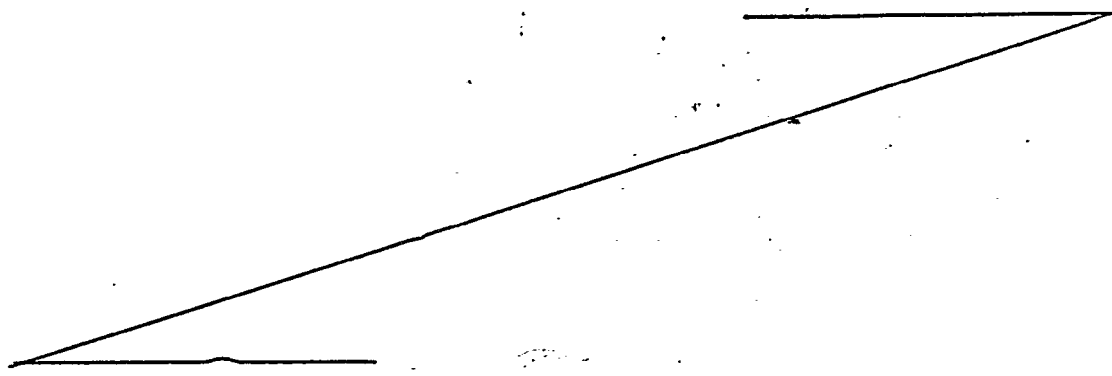
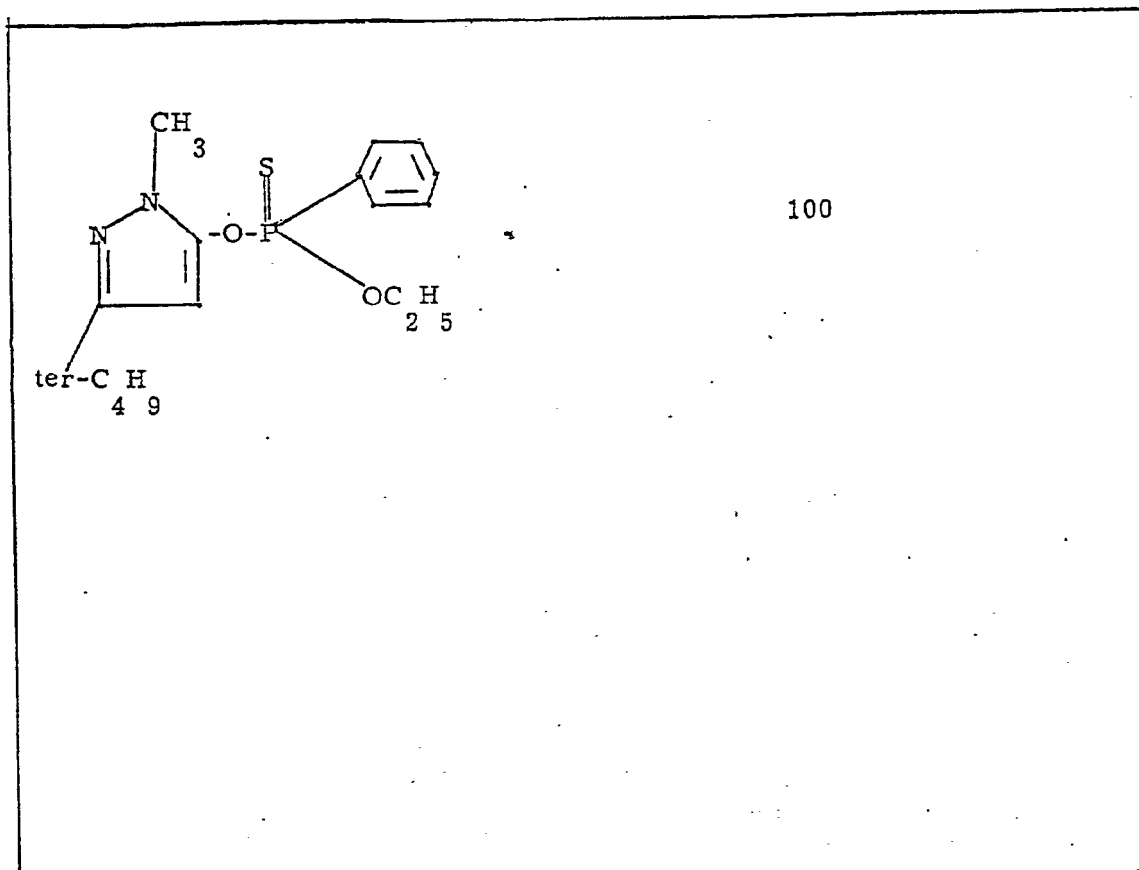
TABLA 6 (continuación)

(Ensayo de concentración límite / insectos del suelo II)

(Larvas de *Tenebrio molitor* en el suelo)

Substancia
activa

grado de destrucción en % a una concen-
tración de la substancia activa de 5 ppm



Ejemplo G

Ensayo de concentración límite / nematodos

Nematodo de ensayo: *Meloidogyne incognita*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

5 Emulgente: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico

Para obtener una preparación adecuada de
substancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa
con la cantidad indicada del disolvente, se agrega la cantidad indicada
de emulgente y se diluye la concentración con agua hasta la concentra-
10 ción deseada.

La preparación de sustancia activa es mez-
clada íntimamente con tierra fuertemente infestada con los nematodos
de ensayo. En esto, la concentración de la sustancia activa en la
preparación no tiene prácticamente ninguna importancia, decisiva
15 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.

Al cabo de cuatro semanas, se examinan
20 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 sustancia
activa. El grado de efecto es de un 100%, si es totalmente evitado
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-
25 tada de igual modo.

TABLA 7

(Ensayo de concentración límite / nematodos)

(*Meloidogyne incognita*)

Substancia
activa

grado de destrucción en % a una con-
centración de la substancia activa de
5 ppm

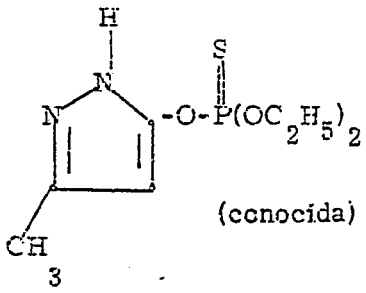
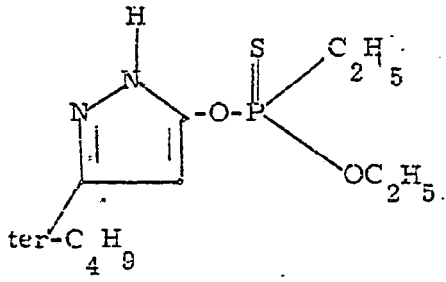
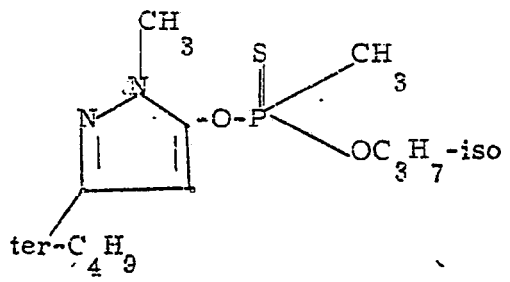
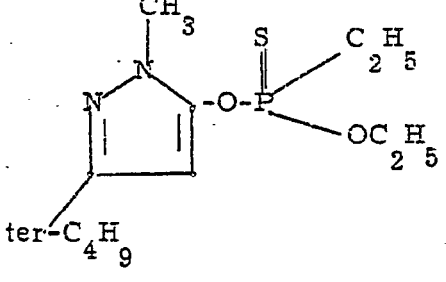
 <p>(conocida)</p>	0
 <p>ter-C₄H₉</p>	100
 <p>ter-C₄H₉</p>	100
 <p>ter-C₄H₉</p>	100

TABLA 7 (continuación)

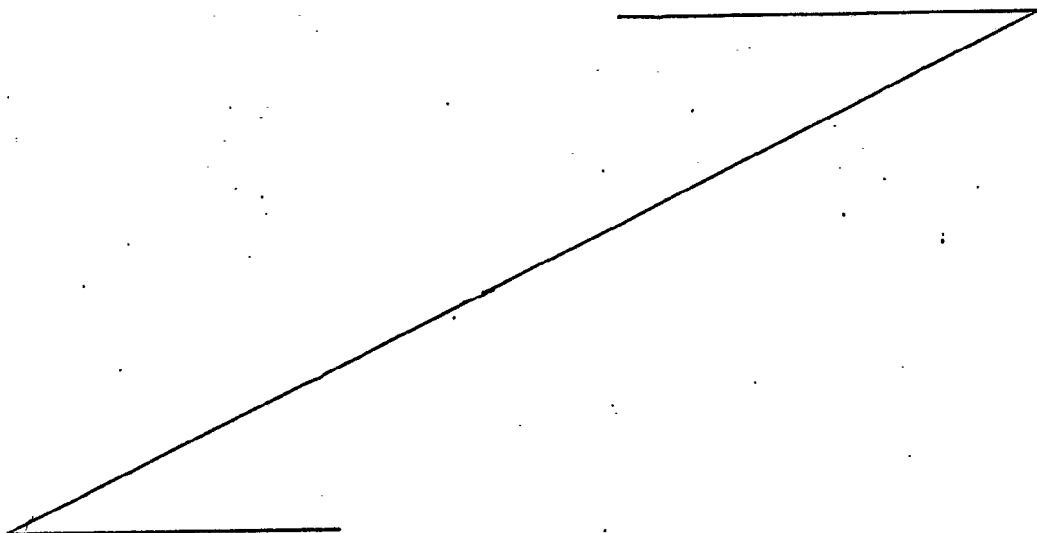
(Ensayo de concentración límite / nematodos)

(Meloidogyne incognita)

Substancia
activa

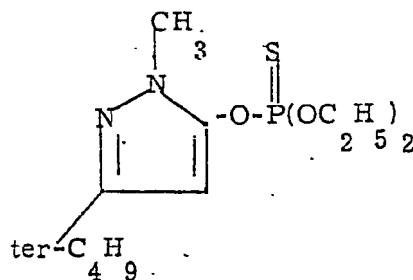
grado de destrucción en % a una con-
centración de la substancia activa de
5 ppm

<p>CH₃</p> <p>ter-C₄H₉</p> <p>S</p> <p>OC₂H₅</p> <p>NH-C₃H₇-iso</p>	100
--	-----



Ejemplos de Preparación:

Ejemplo 1 :

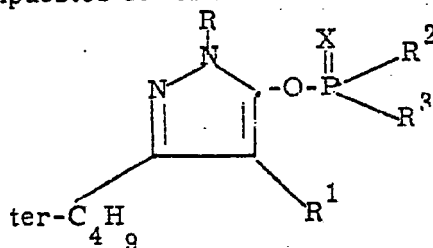












5 En una mezcla de 15,4 g (0,1 mol) de 1-metil-3-ter-butil-5-hidroxi-pirazol, 200 ml de acetonitrilo y 14,5 g (0,105 moles) de carbonato de potasio se instilan 18,8 g (0,1 mol) de cloruro diéster O,O-dietílico del ácido tionofosfórico. Se agita la mezcla durante 3 horas más a 40°C; entonces se enfría y se vierte la mezcla de reacción en 300 ml de tolueno. La solución toluénica es lavada con una solución saturada de bicarbonato de sodio y con agua, y es deshidratada con sulfato de sodio y concentrada por evaporación. Después de la destilación del disolvente se obtienen 24 g (78% de la teoría) del éster O,O-dietil-O-1-metil-3-ter-butil-pirazol (5) ilico del ácido tionofosfórico en forma de un aceite amarillo con índice de refracción $n_D^{22} = 1,4832$.











10

15



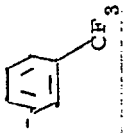
En forma análoga pueden prepararse los siguientes compuestos de fórmula



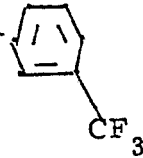


Ejemplo No.	R	R ¹	R ²	R ³	X	rendimiento (% de la teoría)	índice de refracción
2		H	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S	87	n _D ²³ = 1,5293
3		H	CH ₂	OC ₂ H ₅	S	82	n _D ²¹ = 1,5433
4		H	CH ₃	OC ₂ H ₅	S	74	n _D ²¹ = 1,5458
5		H	CH ₃	OC ₃ H ₇ -iso	S	74	n _D ²¹ = 1,5438
6		H	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	O	74	n _D ²¹ = 1,5105
7		H	OCH ₃	OCH ₃	S	67	n _D ²¹ = 1,5433
8		H		OC ₂ H ₅	S	50	n _D ²¹ = 1,5746
9		H	OC ₂ H ₅	NH-C ₃ H ₇ -iso	S	63	n _D ²¹ = 1,5442
10		Cl	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S	60	n _D ²¹ = 1,5395




Ejemplo No.	R	R ¹	R ²	R ³	X	rel (5.6)
2		H	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S	8
3		H	CH ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S	8
4		H	CH ₃	OC ₂ H ₅	S	7
5		H	CH ₃	OC ₃ H ₇ -iso	S	7
6		H	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	O	7
7		H	OCH ₃	OCH ₃	S	6
8		H		OC ₂ H ₅	S	
9		H	OC ₂ H ₅	NH-C ₃ H ₇ -iso	S	
10		Cl	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S	

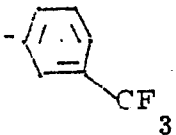
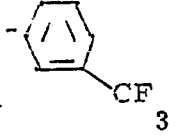

X	rendimiento (% de la teoría)	índice de refrac- ción
S	87	$n_D^{23} = 1,5299$
S	82	$n_D^{21} = 1,5429$
S	74	$n_D^{21} = 1,5458$
S	74	$n_D^{21} = 1,5438$
O	74	$n_D^{21} = 1,5105$
S	67	$n_D^{21} = 1,5433$
S	50	$n_D^{21} = 1,5746$
S	63	$n_D^{21} = 1,5442$
S	60	$n_D^{21} = 1,5395$

Ejemplo No.	R	R ¹	R ²	R ³	X	rendimiento (% de la teoría)	índice de refracción
11		Cl	OC ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ -n	S	56	n _D ²¹ = 1,5600
12	CH ₃	H	CH ₃	OC ₃ H ₇ -iso	S	65	n _D ²¹ = 1,4940
13	CH ₃	H	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	O	62	n _D ²¹ = 1,4590
14	CH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	S	47	n _D ²¹ = 1,4957
15	CH ₃	H	CH ₃	OC ₂ H ₅	S	51	n _D ²² = 1,5016
16	CH ₃	H	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S	62	n _D ²² = 1,4980
17	CH ₃	H		OC ₂ H ₅	S	52	n _D ²² = 1,5462
18	CH ₃	H	OC ₂ H ₅	NH-C ₃ H ₇ -iso	S	68	n _D ²² = 1,5068
19		H	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S	78	n _D ²³ = 1,4964


Ejemplo No.	R	R ¹	R ²	R ³	X
11		Cl	OC ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ -n	S
12	CH ₃	H	CH ₃	OC ₃ H ₇ -iso	S
13	CH ₃	H	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	O
14	CH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	S
15	CH ₃	H	CH ₃	OC ₂ H ₅	S
16	CH ₃	H	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S
17	CH ₃	H		OC ₂ H ₅	S
18	CH ₃	H	OC ₂ H ₅	NH-C ₃ H ₇ -iso	S
19		H	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S


X	rendimiento (% de la teoría)	índice de re- fracción
S	56	$n^{21} = 1,5600$ D
S	65	$n^{21} = 1,4940$ D
O	62	$n^{21} = 1,4590$ D
S	47	$n^{21} = 1,4957$ D
S	51	$n^{22} = 1,5016$ D
S	62	$n^{22} = 1,4980$ D
S	52	$n^{22} = 1,5462$ D
S	68	$n^{22} = 1,5068$ D
S	78	$n^{23} = 1,4964$ D

Ejemplo No.	R	R ¹	R ²	R ³	X	rendimiento (% de la teoría)	índice de refracción
20		H	OC ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ -n	S	77	$n_D^{28} = 1,5148$
21		H	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S	77	$n_D^{23} = 1,5027$
22	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	S		
23	CH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S		
24	CH ₃	CH ₃		OC ₂ H ₅	S		
25	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	S		
26	CH ₃	CH ₃	CH ₃ OC ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ -n	S		
27	CH ₃	C ₃ H ₇ -iso	OCH ₃	OCH ₃	S		
28	CH ₃	C ₃ H ₇ -iso	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S		


Ejemplo No.	R	R ¹	R ²	R ³	X
20		H	OC ₂ H ₅	SC ₃ H _{7-n}	S
21		H	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S
22	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	S
23	CH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S
24	CH ₃	CH ₃		OC ₂ H ₅	S
25	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	S
26	CH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	SC ₃ H _{7-n}	S
27	CH ₃	C ₃ H _{7-iso}	OCH ₃	OCH ₃	S
28	CH ₃	C ₃ H _{7-iso}	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S


	X	rendimiento (% de la teoría)	índice de refracción
n	S	77	$n_D^{23} = 1,5148$
	S	77	$n_D^{23} = 1,5027$
	S		
	S		
	S		
n	S		
	S		
	S		

Ejemplo No.	R	R ¹	R ²	R ³	X	rendimiento (% de la teoría)	índice de refracción
29	CH ₃	Br	OCH ₃	OCH ₃	S		
30	CH ₃	Br	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S		
31	CH ₃	Br		OC ₂ H ₅	S		
32	CH ₃	Br	CH ₃	OC ₂ H ₅	S		
33	CH ₃	Br	OC ₂ H ₅	SC ₂ H ₄ -n	S		
34	CH ₃	H	CH ₃	SC ₄ H ₉ -sec.	S	95	n _D ²³ = 1,5231
35	CH ₃	H	CH ₃	SC ₃ H ₇ -n	S	95	n _D ²³ = 1,5326
36	CH ₃	H	C ₂ H ₅	SC ₄ H ₉ -sec	S	82	n _D ²³ = 1,5221
37	CH ₃	Cl	C ₂ H ₅	SC ₄ H ₉ -sec	S	61	n _S ²³ = 1,5085
38	CH ₃	Cl	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S	99	n _D ²⁷ = 1,4892
39	CH ₃	Cl	OCH ₃	OCH ₃	S	72	n _D ²³ = 1,5098


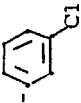
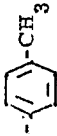
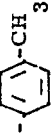
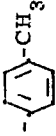
Ejemplo No.	R	R ¹	R ²	R ³	X
29	CH ₃	Br	OCH ₃	OCH ₃	S
30	CH ₃	Br	OC H _{2 5}	OC H _{2 5}	S
31	CH ₃	Br		OC H _{2 5}	S
32	CH ₃	Br	CH ₃	OC H _{2 5}	S
33	CH ₃	Br	OC H _{2 5}	SC H _{3 7} -n	S
34	CH ₃	H	CH ₃	SC H _{4 9} -sec.	S
35	CH ₃	H	CH ₃	SC H _{3 7} -n	S
36	CH ₃	H	C H _{2 5}	SC H _{4 9} -sec	S
37	CH ₃	Cl	C H _{2 5}	SC H _{4 9} -sec	S
38	CH ₃	Cl	OC H _{2 5}	OC H _{2 5}	S
39	CH ₃	Cl	OCH ₃	OCH ₃	S


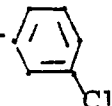
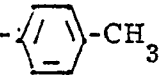
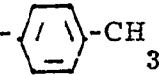
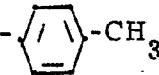
X	rendimiento (% de la teoría)	índice de refrac- ción
3		
3		
3		
3		
3		
3	95	$n_D^{23} = 1,5231$
3	95	$n_D^{23} = 1,5326$
3	82	$n_D^{23} = 1,5221$
3	61	$n_S^{23} = 1,5085$
3	99	$n_D^{27} = 1,4892$
3	72	$n_D^{23} = 1,5098$

Ejemplo No.	R	R ¹	R ²	R ³	X	rendimiento (% de la teoría)	índice de refracción
40	CH ₃	Cl	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S	93	n _D ²³ = 1,4905
41	CH ₃	Cl	OC ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ -n	S	94	n _D ²³ = 1,5207
42	CH ₃	Cl		OC ₂ H ₅	S	95	n _D ²³ = 1,5419
43	CH ₃	Cl	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	O	94	n _D ²³ = 1,4730
44	CH ₃	Cl	CH ₃	OC ₂ H ₅	S	89	n _D ²³ = 1,5168
45	(CH ₂) ₂ CN	H	OCH ₃	OCH ₃	S	76	n _D ²² = 1,4930
46	(CH ₂) ₂ CN	H	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S	91	n _D ²² = 1,4908
47	(CH ₂) ₂ CN	H	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S	92	n _D ²² = 1,5032
48	(CH ₂) ₂ CN	H	OC ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ -n	S	93	n _D ²² = 1,5177
49	(CH ₂) ₂ CN	H	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	O	91	n _D ²² = 1,4669
50	(CH ₂) ₂ CN	H	CH ₃	OC ₃ H ₇ -iso	S	84	n _D ²² = 1,5018
51	(CH ₂) ₂ CN	H	CH ₃	SC ₄ H ₉ -sec	S	82	n _D ²² = 1,5292

Ejemplo No.	R	R ¹	R ²	R ³	X
40	CH ₃	Cl	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S
41	CH ₃	Cl	OC ₂ H ₅	SC ₃ H _{7-n}	S
42	CH ₃	Cl		OC ₂ H ₅	S
43	CH ₃	Cl	OC ₂ H ₅	OCH ₂ H ₅	O
44	CH ₃	Cl	CH ₃	OC ₂ H ₅	S
45	(CH ₂) ₂ CN	H	OCH ₃	OCH ₃	S
46	(CH ₂) ₂ CN	H	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S
47	(CH ₂) ₂ CN	H	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S
48	(CH ₂) ₂ CN	H	OC ₂ H ₅	SC ₃ H _{7-n}	S
49	(CH ₂) ₂ CN	H	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	O
50	(CH ₂) ₂ CN	H	CH ₃	OC ₃ H _{7-iso}	S
51	(CH ₂) ₂ CN	H	CH ₃	SC ₄ H _{9-sec}	S

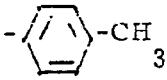
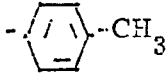
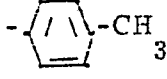

X	rendimiento (% de la teoría)	índice de refrac- ción
S	93	$n_D^{23} = 1,4905$
S	94	$n_D^{23} = 1,5207$
S	95	$n_D^{23} = 1,5419$
O	94	$n_D^{23} = 1,4730$
S	89	$n_D^{23} = 1,5168$
S	76	$n_D^{22} = 1,4930$
S	91	$n_D^{22} = 1,4908$
S	92	$n_D^{22} = 1,5032$
S	93	$n_D^{22} = 1,5177$
O	91	$n_D^{22} = 1,4669$
S	84	$n_D^{22} = 1,5018$
S	82	$n_D^{22} = 1,5292$

Ejemplo No.	R	R ¹	R ²	R ³	X	rendimiento (% de la teoría)	índice de refracción
52	(CH ₂) ₂ CN	H		OC ₂ H ₅	S	92	n _D ²² = 1,5393
53	(CH ₂) ₂ CN	H	CH ₃	OC ₂ H ₅	S	71	n _D ²² = 1,5051
54	(CH ₂) ₂ CN	H	C ₂ H ₅	OCH ₃	S	86	n _D ²² = 1,5050
55	(CH ₂) ₂ CN	H	OC ₂ H ₅	OC ₃ H _{7-n}	S	81	n _D ²² = 1,4892
56	(CH ₂) ₂ CN	H	C ₄ H _{9-sec}	OC ₂ H ₅	S	84	n _D ²² = 1,4990
57		H	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S	69	n _D ²³ = 1,5440
58	C ₃ H _{7-iso}	H	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S	65	n _D ²³ = 1,4740
59		H	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S	89	n _D ²³ = 1,5290
60		H	OC ₂ H ₅	OC ₃ H _{7-n}	S	81	n _D ²³ = 1,5260
61		H	OC ₂ H ₅	NH-C ₃ H _{7-iso}	O	74	n _D ²³ = 1,5060

Ejemplo No.	R	R ¹	R ²	R ³	X	rendi (% de)
52	(CH ₂) ₂ CN	H		OC ₂ H ₅	S	
53	(CH ₂) ₂ CN	H	CH ₃	OC ₂ H ₅	S	
54	(CH ₂) ₂ CN	H	C ₂ H ₅	OCH ₃	S	
55	(CH ₂) ₂ CN	H	OC ₂ H ₅	OC ₃ H ₇ -n	S	
56	(CH ₂) ₂ CN	H	C ₄ H ₉ -sec	OC ₂ H ₅	S	
57		H	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S	
58	C ₃ H ₇ -iso	H	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S	
59		H	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S	
60		H	OC ₂ H ₅	OC ₃ H ₇ -n	S	
61		H	OC ₂ H ₅	NH-C ₃ H ₇ -iso	O	

rendimiento (% de la teoría)	índice de refrac- ción
92	$n_D^{22} = 1,5393$
71	$n_D^{22} = 1,5051$
86	$n_D^{22} = 1,5050$
81	$n_D^{22} = 1,4892$
84	$n_D^{22} = 1,4990$
69	$n_D^{23} = 1,5440$
65	$n_D^{23} = 1,4740$
89	$n_D^{23} = 1,5290$
81	$n_D^{23} = 1,5260$
74	$n_D^{23} = 1,5060$

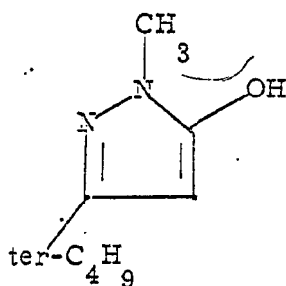
Ejemplo No	R	R ¹	R ²	R ³	N	Disminuto (%) de la teoría)	índice de refracción
62		H	OC ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ -n	S	75	$n_D^{23} = 1,5490$
63		H	OC ₂ H ₅	NH-C ₃ H ₇ -iso	S	68	$n_D^{23} = 1,5390$
64		H	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S	81	$n_D^{23} = 1,5400$
65		H	C ₂ H ₅	OC ₃ H ₇ -n	S	89	$n_D^{23} = 1,5370$
66	H	H	OCH ₃	OCH ₃	S	75	$n_D^{25} = 1,5283$
67	H	H	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S	98	$n_D^{27} = 1,5083$
68	H	H	OC ₂ H ₅	OC ₃ H ₇ -n	S	64	$n_D^{27} = 1,4938$

Ejemplo No	R	R ¹	R ²	R ³	N
62		H	OC ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ -n	S
63		H	OC ₂ H ₅	NH-C ₃ H ₇ -iso	S
64		H	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S
65		H	C ₂ H ₅	OC ₃ H ₇ -n	S
66	H	H	OCH ₃	OCH ₃	S
67	H	H	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S
68	H	H	OC ₂ H ₅	OC ₃ H ₇ -n	S

N	rendimiento (% de la teoría)	índice de refrac- ción	
S	75	$n_D^{23} = 1,5490$	
-iso	S	68	$n_D^{23} = 1,5390$
S	81	$n_D^{23} = 1,5400$	
S	89	$n_D^{23} = 1,5370$	
S	75	$n_D^{25} = 1,5283$	
S	98	$n_D^{27} = 1,5083$	
S	64	$n_D^{27} = 1,4938$	

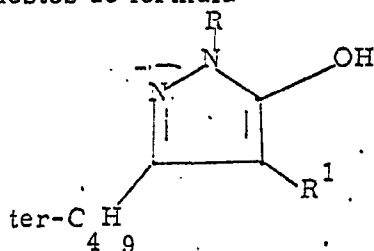
Los 3-ter-butil-5-hidroxi-pirazoles



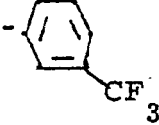
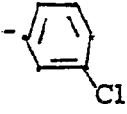
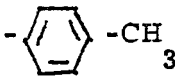
(III) requeridos como materiales de partida, pueden ser preparados, por ejemplo como a continuación se describe:



En una mezcla de 34,4 g (0,2 moles) de éster etílico del ácido pivaloilacético, 10,8 g (0,2 moles) de metilato de sodio y 100 ml de metanol se instilan a 20°C, 9,2 g (0,2 moles) de metilhidrazina. Después del decrecimiento de la reacción exotérmica, la mezcla de reacción es calentada durante 2 horas con reflujo y luego concentrada; el residuo es recogido en 200 ml de agua y esta solución es acidificada con ácido clorhídrico concentrado hasta un $\text{pH} \approx 6$. El precipitado formado es filtrado por succión, secado y recristalizado en isopropanol. Se obtienen 27 g (87% de la teoría) de 1-metil-3-ter-butil-5-hidroxi-pirazol en forma de cristales incoloros de punto de fusión 150°C.

En forma análoga pueden sintetizarse los siguientes compuestos de fórmula



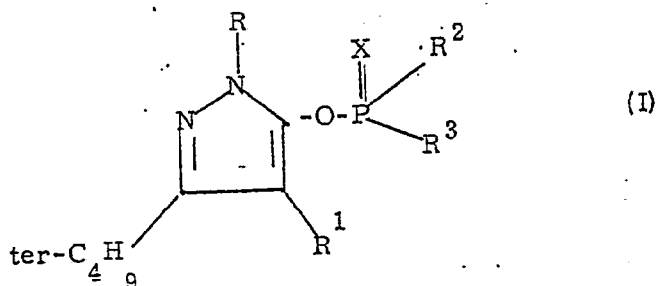
R	R ¹	rendimiento (% de la teoría)	punto de fusión (°C)
	H	76	111
	Cl	48	
	H	28	81
CH ₃	CH ₃	35	152
CH ₃	C ₃ H ₇ -iso		
CH ₃	Br		
CH ₃	Cl	49	140
-CH ₂ -CH ₂ -C≡N	H	61	107
	H	36	56
	H	41	163
H	H	71	202

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

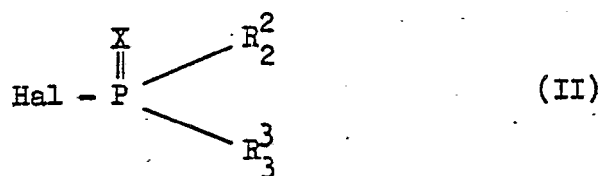
5

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de derivados ter-butilpirazolicos, en particular los ésteres y amidas ésteres ter-butilpirazolicos de los ácidos fosfórico, tiono-
5 tiol- y tionotiol-fosfórico, fosfónicos y tionofosfónicos de fórmula

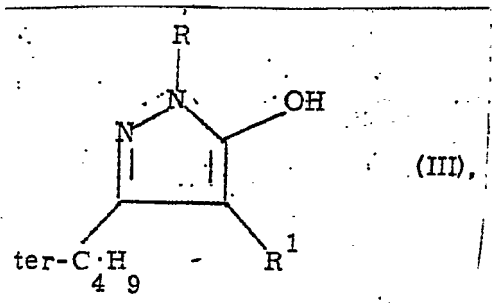


en la cual representan: R hidrógeno, alquilo, cianoalquilo o fenilo, eventualmente sustituido una o varias veces con
10 halógeno, haloalquilo, alquilo y/o alquiltio; R¹ hidrógeno, halógeno, alquilo o alquiltio; R² alcoxi, alquilo o fenilo; R³ alcoxi, alquiltio o monoalquilamino, y X oxígeno o
azufre, caracterizado porque halogenuros ésteres y halogenu-
ros-amidas-ésteres de los ácidos fosfórico, tiono-, tiol-,
15 y tionofosfórico, fosfónicos y tionofosfónicos, respectiva-
mente de fórmula



en la cual R² y R³ y X tienen los significados indicados anteriormente y Hal representa halógeno, preferiblemente
20 cloro, se hacen reaccionar con 3-ter-butil-5-hidroxi-pirazole de fórmula:

Handwritten mark



5 en la cual R y R¹ tienen los significados indicados anteriormente, eventualmente en presencia de un aceptor de ácido, o eventualmente en forma de las respectivas sales alcalinas, alcalinotérreas, o de amonio, y eventualmente en presencia de un disolvente, disolventes o diluyentes.

10 2.- Procedimiento para la obtención de derivados ter-butilpirazolilicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 55 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 31 AGO. 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

[Handwritten signature]
M. GOMEZ ACEBO Y POMBO
p. p. Firmado: Alejandro Calle López

[Handwritten mark]