



PATENTE DE INVENCION

Le A 9510-Span.

32 3458

Memoria Descriptiva

sobre

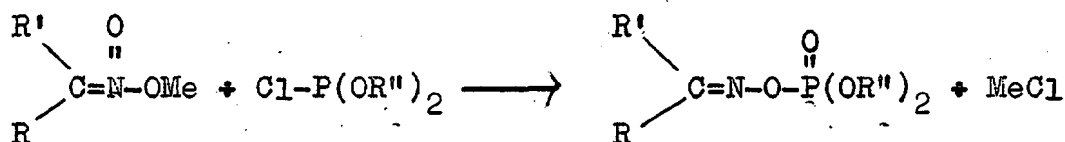
"Procedimiento para la obtención de ésteres del ácido fosfórico, fosfónico o bien tionofosfórico ó tionofosfónico".

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk,
Alemania.

La presente invención se refiere a los ésteres del ácido fosfórico, fosfónico, ó bien tionofosfórico y tionofosfónico de fórmula general

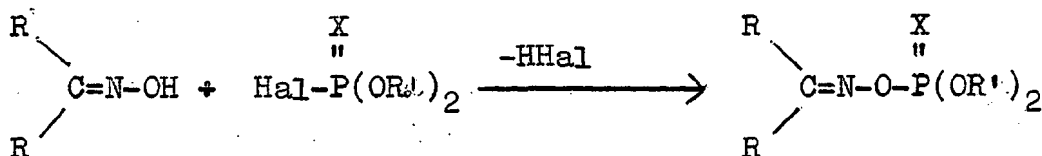


yama y H. Nambu en J.Org. Chem. Tomo 27 (1962), págs. 2201, la reacción de las sales alcalinas de los nitroalcanos, que contienen el radical nitro en un átomo de carbono secundario, con los cloruros del éster del ácido 0,0-dialquilfosforoso a los 0,0-dialquilfosforiloximino-alcanos. La reacción transcurre según el esquema siguiente:



En la ecuación mencionada significan R, R' y R'' lo indicado más arriba, mientras Me significa un átomo de metal alcalino.

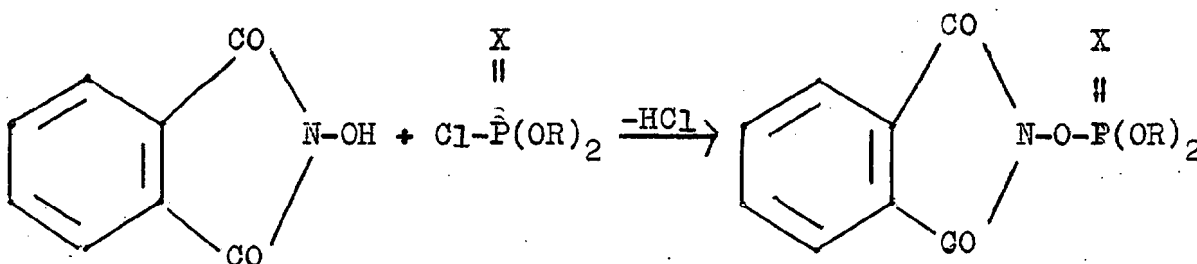
Además, por la patente alemana 1.052.981, entre otros, ya se conoce la reacción de los halogenuros del éster del ácido 0,0-dialquilfosfórico ó -tiónofosfórico con las oximas, preferentemente las cetoximas, tales como acetoxima, 4-cloroacetofenon- ó ciclohexanonoxima en forma de sus sales alcalinas o en presencia de medios ligadores de haluro de hidrógeno que conduce a las 0,0-dialquil-(tiono)-fosforiloximas de acuerdo con la siguiente ecuación:



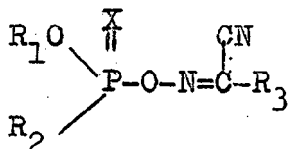
Finalmente se pueden reaccionar según las indicaciones de la patente alemana 962.608 también las hidroximidas del ácido dicarboxílico, cíclicas, en for-



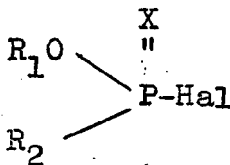
- ma de sus sales alcalinas o en presencia de medios aceptores de ácido, tales como las oximas de las cetonas con cloruros del éster del ácido O,O-dialquilfosfórico ó bien -tionofosfórico a las correspondientes N-(O,O-dialquil-fosforil- ó bien -tionofosforil)-diacilimidas, por ej.



- Ninguno de los procedimientos de fabricación conocidos por la literatura conduce a los fosforil- ó bien tionofosforil- α -oximinoaril-acétonitrilo de las constitución arriba indicada.



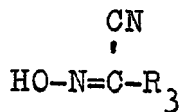
Se ha descubierto ahora que los compuestos de esta estructura se obtienen llanamente y con buenos rendimientos, si los halogenuros de fosforilo, fosfónilo o bien tionofosfónilo o tiofosfónilo de fórmula general



se hacen reaccionar con α -oximino-arilacetonitrilos de la constitución

323458

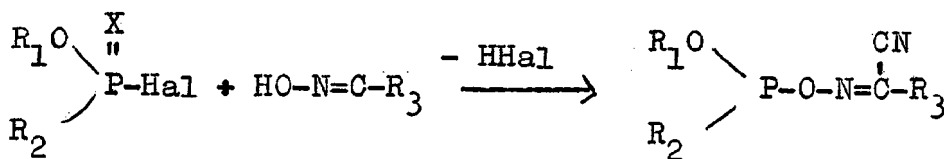
-5-



en forma de sus sales o bien en presencia de aceptores de ácido.

El desarrollo del procedimiento según la presente invención sea explicado con más detalle a base

5. del siguiente esquema de reacción:



En esta última ecuación tienen los símbolos R_1 , R_2 , R_3 y X el significado indicado más arriba, mientras que Hal significa un átomo de halógeno.

10. Preferentemente R_1 significa, sin embargo, un resto de metilo, etilo, cloroetilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, butilo secundario ó n-hexilo; R_2 significa preferentemente un radical metoxi, etoxi, cloroetoxi, n-propoxi, isopropoxi, fenoxi, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, isobutilo, fenilo, metilamino, etilamino, n-propilamino ó isopropilamino, mientras R_3 significa un resto fenilo, mono-, di- y triclorofenilo, tolilo, metoxifenilo, metilmercaptofenilo, nitrofenilo, α - y β -naftilo ó piridilo.

20. Los compuestos α -oximino, necesarios como materiales de partida para la realización del procedimiento según la presente invención, por ej. el nitrilo del ácido α -oximinofenilacético y sus derivados sustituidos en el núcleo fenílico, así como las sales de

323458

-6-



5. estos compuestos, están en parte descritos en la literatura. Siempre que esto no sea el caso se pueden obtener según métodos conocidos. La presencia de los ácido α -oximinoarilacetonitrilos en dos isómeros palpables y estables (forma simétrica y antisimétrica) no tiene importancia para la realización de la reacción según la presente invención.
10. La reacción se efectúa preferentemente en presencia de disolventes o diluyentes. Como tales se han acreditado ante todo las cetonas alifáticas de bajo punto de ebullición y los nitrilos, tales como la acetona, la cetona metilética, metilisopropílica, metilisobutílica, el acetonitrilo y propionitrilo, pero también los hidrocarburos aromáticos o alifáticos, en caso dado clorados, por ej. el benceno, tolueno, xilol, clorobenceno, cloruro metilénico, cloroformo, tetraclorocarbono, el mono-, di- y tricloroetileno. Finalmente se puede efectuar la reacción - siempre que la capacidad de reacción de los correspondientes halogenuros del éster del ácido (20. tiono)-fosfórico (-fosfónico) lo permita - también con agua como disolvente.
25. Además, el procedimiento de la presente invención se efectúa - como más arriba indicado - empleando sales de los nitrilos del ácido α -oximinoarilacético. Para ello entran ante todo en consideración las sales de metal alcalino y alcalino-térreo, pero también las sales de metales pesados (por ej. de la plata). En lugar de partir de estas sales se puede, con igual resultado, emplear como materiales de
30. partida los correspondientes compuestos de α -oximino



libres y reaccionar estos, en el sentido de la presente invención, en presencia de medios aceptores de ácido. Como aceptores de ácido son especialmente adecuados los carbonatos y alcoholatos alcalinos, tales como el carbonato y metilato o etilato potásico o sódico, pero también las bases terciarias, por ej. la trietilamina, dietilanilina ó piridina.

La realización del procedimiento según la presente invención es posible entre un amplio margen de temperatura. Por lo general se trabaja a temperatura ambiente o temperatura ligera hasta moderadamente más elevada y preferentemente a 20 hasta 30°C. Como la reacción según el presente procedimiento transcurre, sin embargo, bajo un desarrollo de calor más ó menos fuerte es, especialmente al comienzo de la reacción, frecuentemente necesario enfriar la mezcla desde el exterior. Finalmente ha demostrado ser conveniente agitar esta última después de reunir los componentes de partida, para completar la reacción, durante cierto tiempo (1 hasta 3 horas o durante la noche), en caso dado calentando ligeramente.

Los productos de la presente invención son en la mayoría de los casos unos aceites insolubles en agua, incoloros hasta ligeramente teñidos de amarillo, que también bajo presión fuertemente reducida solo se pueden destilar en cantidades pequeñas, ya que son sensibles a un efecto de larga duración de temperaturas más elevadas; en parte se obtienen los nuevos materiales también en forma de compuestos cristalinos incoloros, que, mediante recristalización en los disolventes



usuales o mezclas de disolventes, se pueden fácilmente seguir limpiando.

- Los ésteres del ácido (tiono)fosfórico, -(fosfónico), que se obtienen según el presente procedimiento, poseen, con una toxicidad extremadamente reducida para los animales de sangre caliente, una eficacia biocida destacada, de rápida iniciación, especialmente insecticida y acaricida. Los productos se emplean por lo tanto con éxito en la protección de las plantas para combatir los perjudiciales insectos chupadores y masticadores, dípteros y ácaros.
5.
10.

- Entre los insectos chupadores se encuentran principalmente los pulgones (afidios) tales como *Myzus persicae*, *Doralis fabae*, *Rhopalosiphum padi.*, *Macrosiphum pisi*, *Macrosiphum solanifolii*, además *Cryptomyzus korschelti*, *Sappaphis mali*, *Hyalopterus arundinis* y *Myzus cerasi*, también *Coccina*, por ej. *Aspidiotus hederæ* y *Lecanium hesperidum*, así como *Pseudococcus maritimus*; los tisanópteros, tales como *Hercinothrips femoralis* y las chinches, por ej. *Piesma quadrata*, *Dysdercus intermedius*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus* y *Triatoma infestans*, además las cigarras, tal como *Euscelis bilobatus* y *Nephotettix bipunctatus*.
15.
20.

- Entre los insectos masticadores son de mencionar ante todo las orugas de mariposas (*Lepidopteras*) tales como *Plutella maculipennis*, *Lymantria dispar*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Malacosoma neustria*, además *Mamestra brassicae* y *Agrotis segetum*, *Pieris brassicae*, *Cheimatobia brumata*, *Tortrix viridana*, *Laphygma frugiperda* y *Prodenia litura*, *Hyponomeuta padella*, *Ephestia*
25.
30.



Kühniella y Galleria mellonella.

- Entre los insectos masticadores se encuentran además los coleópteros, por ejemplo *Sitophilus granarius* = *Calanda granaria*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Gastrophysa viridula*, *Phaedon cochleariae*, *Meligethes aeneus*, *Byturus tomentosus*, *Bruchidius* = *Acanthoscelides abtectus*, *Dermestes frischi*, *Trogoderma granarium*, *Tribolium castaneum*, *Calanda* ó *Sitophilus zeamais*, *Stegibium paniceum*, *Tenebrio molitor* y *Oxizaepphilus surinamensis*, pero también las clases que viven en el suelo, tales como *Agriotes spec.* y *Melolontha melolontha*; las cucarachas tales como *Blatella germánica*, *Periplaneta americana*, *Laucophaea* ó *Rhyparobia medeirae*, *Blatta orientalis*, *Blaberus giganteus* y *Blaberus fuscus*, así como *Henschoutedenia flexivitta*; además los ortópteros por ej. *Gryllus domesticus*, las termitas tales como *Reticulitermes flavipes* y los himenópteros tales como las hormigas, por ej. *Lasius niger*.

- Los dípteros comprenden esencialmente las moscas tales como *Drosophila melanogaster*, *Ceratitis capitata*, *Musca doméstica*, *Fannia canicularis*, *Phormia aegina* y *Calliphora erythrocephala* así como *Stomoxys calcitrans*, además los mosquitos, por ej. *Aedes aegypti*, *Culex pipiens* y *Anopheles stephensi*.

- Entre los ácaros se encuentran especialmente las Tetranychidae, tales como *Tetranychus telarius* = *Tetranychus althaeae* o *Tetranychus urticae* y el *Paratetranychus pilosus* = *Panonychus ulmi*, los Eriophyes *ribis* y los tarsonemidos tales como *Hemitarsonemus latus* y *Tarsonemus pallidus*; finalmente las garrapatas



tales como *Ornithodoros moubata*.

5. En la aplicación contra los insectos antihigiénicos y perjudiciales de las cosechas, especialmente las moscas y mosquitos, se destacan los productos del presente procedimiento además por un destacado efecto residual sobre madera y arcilla así como una buena estabilidad alcalina sobre bases encaladas.

10. En el sector médico-veterinario se emplean los productos, obtenidos según el procedimiento de la presente invención, con éxito contra numerosos animales parásitos perjudiciales (ecto- y endoparásitos) tales como arácnidos, insectos y gusanos.

15. Como ectoparásitos en el animal sean mencionados de la clase de los arácnidos, los ixodidae, por ej. *Boophilus microplus* (las clases resistentes y normal sensibles a los ésteres del ácido fosfórico) y *Rhipicephalus bursa*, las Gamasidae, por ej. *Dermanyssus gallinae*, las Sarcoptidae por ej. *Sarcoptes bovis*, *Sarcoptes canis*, *Psoroptes ovis*, *Psoroptes cuniculi* y
20. *Myobia musculi*.

25. Como ectoparásitos de la clase de los insectos sean mencionados: La Mallophaga, por ej. *Trichodectes canis*, *Damalinea bovis* y *Eomenacanthus stramineus*, la Anoplura, tal como por ej. *Haematopinus euristernus*, los dípteros tal como *Melophagus ovinus* y las larvas de los dípteros parásitas en los animales de sangre caliente, tal como por ej. *Lucilia sericata*, *Lucilia cuprima*, *Chrysomya chloropyga* y las larvas de los tábanos, tal como *Hypoderma bovis*, los afanípteros, tal
30. como por ej. *Ctenocephalides canis*.

323458

-11-



- Como endoparásitos en el animal, de la familia de los nematodos, sean mencionados: Strongylidae, tal como por ej. Oesophagostomum columbianum; Ancylostomatidae, tal como por ej. Uncinaria stenocephala y Ancylostoma caninum; Ascarididae, tal como por ej. Toxocara canis y Toxascaris leonina; Trichostrongylidae, tal como por ej. Haemonchus contortus y Trichostrongylus colubriformis; Trichuridae, tal como por ej. Capillaria obsignata.
- 5.
10. Según su finalidad de empleo se pueden transformar los nuevos materiales activos en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas se preparan en forma conocida, por ejemplo mezclando los materiales activos con materiales de carga, es decir con disolventes líquidos y/o materiales vehículo sólidos, en caso dado empleando medios tensio-activos de superficie, es decir medios de emulsión y/o dispersión, pudiéndose por ej. en el caso de utilizar agua como medio de carga, en caso dado emplear disolventes orgánicos como medios auxiliares de solución. Como disolventes líquidos entran esencialmente en consideración: los aromatos (por ej. el xilol, el benceno), los aromatos clorados (por ej. los clorobencenos), las parafinas (por ej. las fracciones de petróleo crudo), los alcoholes (por ej. el metanol, el butanol), los disolventes fuertemente polares, tales como la dimetilformamida y el dimetilsulfóxido, así como agua; como materiales de carga sólidos: las harinas de rocas naturales (por ej. las caolinas, las arcillas, el talco, la creta) y las harinas de rocas
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- sintéticas (por ej. el ácido silícico altamente disperso, los silicatos); como medios de emulsión: los emulsionadores no ionógenos y aniónicos, tales como el éster polioxietilénico del ácido graso, el éter polioxietilénico del alcohol graso, (por ej. el éter alquilarilpoliglicólico, los sulfonatos alquílicos y los sulfonatos arílicos), como medios de dispersión por ej. la lignina, las deslixiviaciones sulfíticas y la celulosa metilica.
- 5.
10. Los materiales activos según la presente invención se pueden encontrar en las formulaciones en mezcla con otros materiales activos conocidos.
- Las formulaciones contienen por lo general entre 0,1 u 95% en peso de material activo, preferentemente entre 0,5 y 90%.
15. Las concentraciones de material activo pueden variar entre un amplio margen.
- Por lo general se emplean concentraciones de 0,00001% hasta 20%, preferentemente de 0,01% hasta 5%.
20. Los materiales activos se pueden emplear como tales o en forma de sus formulaciones o en las formas de aplicación preparadas de ellas, tales como soluciones listas para su empleo, concentrados emulsionables, emulsiones, suspensiones, polvos rociables, pastas, polvos solubles, medios espolvoreables y granulados. La aplicación se efectúa en la forma usual, por ej. mediante riego, aspersión, vaporizado, gasificado, en forma de humo, esparción, espolvoreado, etc.
25. La aplicación de los productos del presente procedimiento en el sector veterinario se efectúa en la forma usual, por ejemplo mediante administración oral
- 30.



en forma de tabletas, cápsulas, imbibiciones, granúla-
dos, mediante aplicación dermal por ej. mediante inmer-
sión, rociado, riego o empolvado o mediante administra-
ción parenteral, por ej. en forma de inyección.

5. Sorprendentemente se destacan los produc-
tos de la presente invención, en comparación con los
materiales activos de constitución análoga conocidos
por la literatura y de igual dirección de eficacia, por
una actividad considerablemente superior con toxicidad
considerablemente inferior para los animales de sangre
10. caliente. Representan por lo tanto un verdadero enrique-
cimiento de la técnica. Esta superioridad inesperada,
así como el excelente efecto de los compuestos que se
obtienen según el presente procedimiento al emplearse
15. contra un gran número de insectos perjudiciales y pará-
sitos animales se desprenden los siguientes resultados
de ensayos:

Ejemplo A1-

Ensayo con Drosophila

20. Disolvente: 3 partes en peso de acetona
Emulsionador: 1 parte en peso de éter alquilarilpoli-
glicólico

25. Para la obtención de un preparado de mate-
rial activo conveniente de mezcla 1 parte en peso de ma-
terial activo con la cantidad de disolvente indicada que
contiene la cantidad de emulsionador mencionada, y el
concentrado se diluye con agua a la concentración de-
seada.

30. 1 cc del preparado de material activo se
aplica con una pipeta sobre un disco de papel filtrante

323458

-14-

22



de 7 cm de diámetro. Se coloca húmeda sobre un recipiente de cristal en el que se encuentran 50 moscas. *Drosophila melanogaster* y se cubre con una placa de cristal.

5. Después de los tiempos indicados se determina el grado de muertes en %. Aquí significa 100% que se mataron todas las moscas, 0% significa que no se mató ninguna mosca.

10. Los materiales activos, las concentraciones de material activo, los tiempos de evaluación y el grado de muertes se desprende de la tabla a continuación:

323458

-15-

23 FEB 1964



T A B L A

(Insectos perjudiciales a las plantas)

Concentración del Grado de muertes en
material activo en % % después de 24 h.

Materiales activos

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{S})(\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)$	0,1	100
	0,01	0
(Preparado comparativo según DAS 1.052.981)		
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(=\text{S})(\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,0001	20
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{S})(\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	90
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(=\text{S})(\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{CN})$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	85
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{S})(\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{CN})$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	30
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{O})(\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})$	0,1	100
	0,01	100
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(=\text{S})(\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})$	0,1	100
	0,01	90

323458

23



-16-

T A B L A

(Insectos perjudiciales a las plantas)

Concentración del Grado de muertes en
 Materiales activos material activo en % % después de 24 h.

<chem>CCOP(=S)(OCC)OC(=N)C1=CC=CC=C1C#N</chem>	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,0001	40
<chem>CC(C)OP(=S)(OC)OC(=N)C1=CC=CC=C1C#N</chem>	0,1	100
	0,01	100
	0,001	20
<chem>CC(C)OP(=S)(OC)OC(=N)C1=CC=C(Cl)C=C1C#N</chem>	0,1	100
	0,01	100
	0,001	70
<chem>CC(C)OP(=S)(OCC)OC(=N)C1=CC=CC=C1C#N</chem>	0,1	100
	0,01	100
	0,001	85
<chem>CC(C)OP(=S)(OC)OC(=N)C1=CC=CC=C1C#N</chem>	0,1	100
	0,01	100
	0,001	20
<chem>CCOP(=S)(OCC)OCC(=N)C1=CC=CC=C1C#N</chem>	0,1	100
	0,01	100
	0,001	98

323458



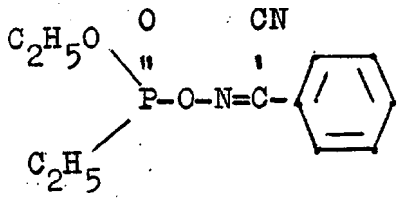
23 FEB 1950

-17-

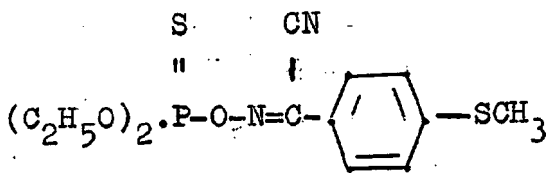
T A B L A

(Insectos perjudiciales a las plantas)

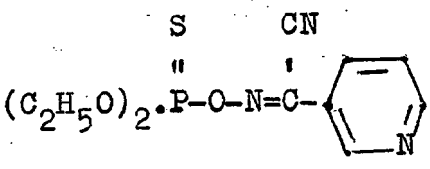
Materiales activos Concentración del Grado de muertes en material activo en % después de 24 h.



0,1	100
0,01	100
0,001	20



0,1	100
0,01	100



0,1	100
0,01	90

323458

-18-

23



Ejemplo A₂

Ensayo con Lymantria

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsionador: 1 parte en peso de éter alquilarilpoli-
glicólico

5.

Para la obtención de un preparado de material activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de material activo con la cantidad de disolvente indicada que contiene la cantidad de emulsionador mencionada, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

10.

Con el preparado de material activo se rocían húmedas como de rocío, ramas de oxiacanta (*Crataegus monogyna*) y se infesta con orugas del *Lymantria dispar*.

15.

Después de los tiempos indicados se determina el grado de muertes en %. Aquí significa 100% que se mataron todas las orugas mientras que 0% indica que no se mató ninguna oruga.

20.

Los materiales activos, las concentraciones de material activo, los tiempos de evaluación y los resultados se desprenden de la tabla a continuación:

323458

-19-

23



T A B L A

(Insectos perjudiciales a las plantas)

Materiales activos	Concentración del material activo en %	Grado de muertes, en % después de 3 días
$(C_2H_5O)_2P(=S)(O)N=C(c1ccccc1)C$	0,1	80
(Preparado comparativo según DAS 1 052 981)		
$(C_2H_5O)_2P(=S)(O)N=C(c1ccccc1)C#N$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
$(C_2H_5O)_2P(=S)(O)N=C(c1ccc(Cl)cc1)C#N$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
$(CH_3O)(C_2H_5O)P(=S)(O)N=C(c1ccccc1)C#N$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	90
$(CH_3O)(iso-C_3H_7O)P(=S)(O)N=C(c1ccc(Cl)cc1)C#N$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	80
$(CH_3O)(sec-C_4H_9O)P(=S)(O)N=C(c1ccccc1)C#N$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100

323458

-20-



T A B L A

(Insectos perjudiciales a las plantas)

Materiales activos	Concentración del material activo en %	Grado de muertes en % después de 3 días
	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 100</p>
	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 85</p>
	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 60</p>

323458

-21-

23



Ejemplo B -

Ensayo con Plutella

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsionador: 1 parte en peso de éter alquilarilpoli-
glicólico.

5.

Para la obtención de un preparado de material activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de material activo con la cantidad de disolvente indicada que contiene la cantidad de emulsionador mencionada, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

10.

Con el preparado de material activo se rocían hojas de repollo (Brassica oleracea) húmedas como de rocío y se infestan con orugas de Plutella maculipennis.

15.

Después de los tiempos indicados se determina el grado de muertes. Aquí significa 100% que se mataron todas las orugas mientras que 0% indica que no se mató ninguna oruga.

20.

Los materiales activos, las concentraciones de material activo, los tiempos de evaluación y los resultados se desprenden de la tabla a continuación:

323458



-22-

T A B L A

(Insectos perjudiciales a las plantas)

Materiales activos Concentración del material activo en % Grado de muertes en % después de 4 días

$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{CN} \\ \parallel \quad \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	0,001	100
	0,0001	100
$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{CN} \\ \parallel \quad \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	0,001	100
	0,0001	60
$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{CN} \\ \parallel \quad \\ (\text{C}_3\text{H}_7\text{O-iso})_2\text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	0,001	100
	0,0001	50
$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{CN} \\ \parallel \quad \\ (\text{C}_3\text{H}_7\text{O-n})_2\text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	0,001	100
	0,0001	40
$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{CN} \\ \parallel \quad \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} \end{array}$	0,001	100
	0,0001	100
	0,00001	20

323458

-23-

T A B L A

(Insectos perjudiciales a las plantas)



Materiales activos	Concentración del material activo en %	Grado de muertes en % después de 4 días
	0,001	
	0,001	100
C ₂ H ₅	0,0001	50
	0,001	100
iso-C ₃ H ₇ O	0,0001	100
	0,001	100
iso-C ₃ H ₇ O	0,0001	100
	0,001	100

Ejemplo C -

Ensayo con termitas

Disolvente: acetona

5. Primeramente se obtiene un preparado de material activo recibiendo en el disolvente arriba indicado la cantidad de material activo necesaria para la concentración de material activo deseada.
10. 2 cc de este preparado de material activo se aplican con una pipeta sobre un disco de papel filtrante con un diámetro de 9 cm. Después de evaporar durante 4 días se colocan 30 trabajadoras de la termita Reticulitermes flavipes sobre el disco de filtro.
15. Después de los tiempos indicados se determina en % el grado de muertes. Aquí significan 100% que se mataron todas las termitas, mientras que 0% indica que no se mató ningún animal.
20. Los materiales activos, las concentraciones de material activo, los tiempos de evaluación y los resultados se desprenden de la tabla a continuación:

323458

-25-

T A B L A

(Insectos perjudiciales a las plantas)

Materiales activos Concentración del material activo en % Grado de muertes en % después de 3 días

$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{CN} \\ \text{"} \quad \text{"} \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	0,005	100
	0,0005	100
$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{CN} \\ \text{"} \quad \text{"} \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	0,005	100
	0,0005	100
$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{CN} \\ \text{"} \quad \text{"} \\ \text{CH}_3\text{O} \quad \text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{i.C}_3\text{H}_7\text{O} \end{array}$	0,005	100
	0,0005	100
$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{CN} \\ \text{"} \quad \text{"} \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \end{array}$	0,005	100
	0,0005	100

EJEMPLO D -

Ensayo con Myzus (Efecto por contacto)

Disolvente : 3 partes en peso de acetona:

Emulsionador: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico

5.

Para la obtención de un preparado de material activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de material activo con la cantidad de disolvente indicada que contiene la cantidad de emulsionador mencionada; y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

10.

Con el preparado de material activo se rocian húmedas hasta gotear plantas de repollo (Brassica oleracea) que están fuertemente infestadas con pulgones Myzus persicae.

15.

Después de los tiempos indicados se determina en % el grado de muertes. Aquí significan 100% que se mataron todos los pulgones, 0% significa que no se mató ningún pulgón.

20.

Los materiales activos, las concentraciones de material activo, los tiempos de evaluación y los resultados se desprenden de la tabla a continuación:

323458

-27-



T A B L A

(Insectos perjudiciales a las plantas)

Materiales activos	Concentración del material activo en %	Grado de muertes en % después de 24 h
$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	0,1	60
(Preparado comparativo según DAS 1 052 981)		
$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{CN} \\ \parallel \quad \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	0,1	100
	0,01	80
$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{CN} \\ \parallel \quad \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	90
$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{CN} \\ \parallel \quad \\ (\text{C}_3\text{H}_7\text{O}-n)_2\text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	0,1	100
	0,01	95
$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{CN} \\ \parallel \quad \\ (\text{C}_3\text{H}_7\text{O}-\text{iso})_2\text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	0,1	100
	0,01	100
$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{CN} \\ \parallel \quad \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} \end{array}$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	85

323458

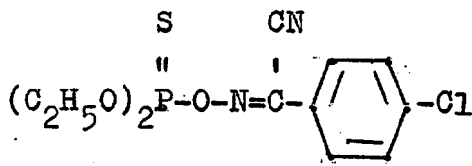


-28-

T A B L A

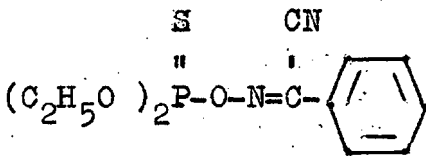
(Insectos perjudiciales a las plantas)

Material es activos Concentración del Grado de muertes en
material activo en % % después de 24 h



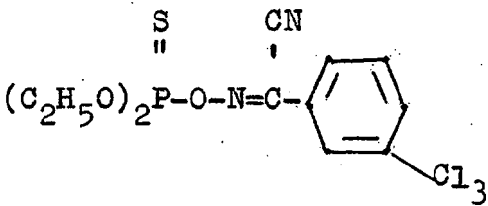
0,1
0,01
0,001

100
100
70



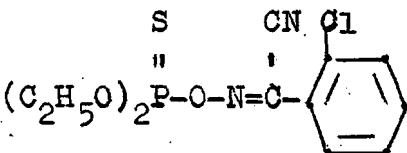
0,1
0,01
0,001

100
100
20



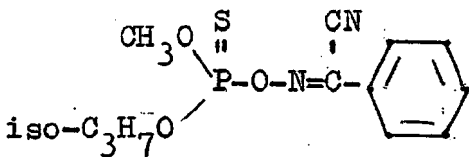
0,1
0,01
0,001

99
90
20



0,1
0,01
0,001
0,0001

100
100
95
40



0,1
0,01
0,001
0,0001

100
100
95
50

323458

-29-



T A B L A

(Insectos perjudiciales a las plantas)

Materiales activos	Concentración del material activo en %	Grado de muerte en % después de 24 h
	0,1 0,01	95 90
	0,1 0,01 0,001 0,0001	100 100 99 40
	0,1 0,01 0,001	100 100 99
	0,1 0,01 0,001	100 100 100
	0,1 0,01 0,001	100 100 70

EJEMPLO E -

Ensayo con tetranychus

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsionador 1 parte en peso de éter alquilarilpoli-
glicólico

5.

Para la obtención de un preparado de material activo conveniente se mezcla 1 parte en peso de material activo con la cantidad de disolvente indicada que contiene la cantidad de emulsionador mencionada, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

10.

Con el preparado de material activo se rocían húmedas goteando plantas de judías (*Phaseolus vulgaris*) que tienen una altura de 10 - 30 cm. Estas plantas de judías están fuertemente infestadas con ácaros de araña *Tetranychus urticae* en todos los estados de desarrollo.

15.

Después de los tiempos indicados se determina la eficacia del preparado de material activo contando los animales muertos. El grado de muertes así obtenido se expresa en %. 100 % significa que se mataron todos los ácaros, 0% significa que no se mató ningún ácaro de araña.

20.

Los materiales activos, las concentraciones de material activo, los tiempos de evaluación y los resultados se desprenden de la tabla a continuación:

25.

T A B L A

(Acaros perjudiciales a las plantas)

Materiales activos	Concentración del material activo en %	Grado de muertes en % después de 48 horas
$(C_2H_5O)_2 \overset{S}{\underset{ }{P}} - O - N = \overset{CN}{\underset{ }{C}} - \text{C}_6\text{H}_5$	0,1	50
(Conocido del DAS 1 052 981)		
$(CH_3O)_2 \overset{S}{\underset{ }{P}} - O - N = \overset{CN}{\underset{ }{C}} - \text{C}_6\text{H}_5$	0,1	100
$(C_2H_5O)_2 \overset{S}{\underset{ }{P}} - O - N = \overset{CN}{\underset{ }{C}} -$	0,1	100
$(C_2H_5O)_2 \overset{S}{\underset{ }{P}} - O - N = \overset{CN}{\underset{ }{C}} - \text{C}_6\text{H}_4$	0,1	100
$(C_2H_5O)_2 \overset{S}{\underset{ }{P}} - O - N = \overset{CN}{\underset{ }{C}} - \text{C}_6\text{H}_4 - Cl$	0,1	100
$(C_2H_5O)_2 \overset{S}{\underset{ }{P}} - O - N = \overset{CN}{\underset{ }{C}} - \text{C}_6\text{H}_3 - Cl_3$	0,1	100
$(C_2H_5O)_2 \overset{S}{\underset{ }{P}} - O - N = \overset{CN}{\underset{ }{C}} - \text{C}_6\text{H}_4 - Cl$	0,1	100

323458

-33-

23



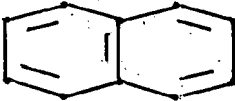
T A B L A

(Acaros perjudiciales a las plantas)

Materiales activos	Concentración del material activo en %	Grado de muertes en % después de 48 horas
	0,1	100
	0,1	100
	0,1	100
	0,1	100
	0,1 0,01	100 95
	0,1	100

T A B L A

(Acaros perjudiciales a las plantas)

<u>Materiales activos</u>	<u>Concentración del material activo en %</u>	<u>Grado de muerte en % después de 48 horas</u>
$(C_2H_5O)_2 \cdot \overset{\overset{S}{\parallel}}{P} - O - N = \overset{\overset{CN}{ }}{C} - \text{C}_6H_4 - SCH_3$	0,1	100
$(C_2H_5O)_2 \cdot \overset{\overset{S}{\parallel}}{P} - O - N = \overset{\overset{CN}{ }}{C} - \text{C}_6H_4 - OCH_3$	0,1	100
$(C_2H_5O)_2 \cdot \overset{\overset{S}{\parallel}}{P} - O - N = \overset{\overset{CN}{ }}{C} - \text{C}_{10}H_7$ 	0,1	100

EJEMPLO F -

La destacada eficacia de los compuestos según la presente invención, también contra un gran número de otros insectos perjudiciales masticadores y chupadores se desprende del siguiente resumen en forma de tabla:

5.

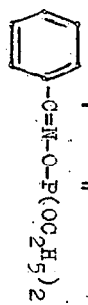
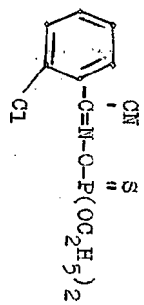
323458

-35-

-35- P₂

23 FEB



Material activo (Constitución)	Concentración del material activo %	Evaluación después de																					
		3d	2d	3d	2d	2d	3d	3d	3d	5d	4d	3d	3d	2d	24h	24h	24h	24h	24h	10d	3d		
 <chem>N#CC1=CC=CC=C1OP(=O)(OCC)OCC</chem>	0,1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	0,02	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	0,004	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	0,0008	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	0,00016	90	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	 <chem>N#CC1=CC=C(Cl)C=C1OP(=O)(OCC)OCC</chem>	0,1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		0,02	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		0,004	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		0,0008	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		0,00016	50	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Pieris brassicae																							
Euproctis chrysorrhoea																							
Cheimatobia brumata																							
Tortrix viridana																							
Malacosoma neustria																							
Laphygma frugiperda																							
Prodenia litura																							
Mamestra brassicae																							
Agrotis segetum																							
Meligethes aeneus																							
Byturus tomentosus																							
Gastrophysa viridula																							
Phaedon cochleariae																							
Leptinotarsa decemlineata																							
Doralis fabae																							
Aphidula schneideri																							
Cryptomyzus korschelti																							
Sappaphis mali																							
Hyalopterus arundinis																							
Myzus cerasi																							
Pseudococcus maritimus																							
Dysdercus intermedius																							

Significam: d = dias
h = horas



El excelente efecto de los productos de la presente invención contra los ecto- y endoparásitos en el sector veterinario se desprende de los siguientes ejemplos de aplicación:

5. EJEMPLO G. -

Ensayo con garrapatas

Disolvente: 35 partes en peso de éter etilglicolmonometílico

Emulsionador: 35 partes en peso de éter nonilfenolpoliglicólico

10. Para preparar una formulación adecuada se mezclan tres partes en peso de material activo con siete partes de la mezcla de disolvente-emulsionador arriba indicado y el concentrado de emulsión, así obtenido, se diluye con agua a la concentración deseada en cada caso.

15. En estos preparados de material activo se sumergen, durante un minuto, hembras de garrapatas adultas totalmente embebidas de las clases *Boophilus spec.*, *Rhipicephalus spec.* y *Amblyomma spec.* Después de sumergir cada vez 10 ejemplares hembras de las distintas clases de garrapatas se llevan éstas a cuencos Petri cuyo fondo está cubierto con un disco de papel de filtro de tamaño correspondiente. Después de 24 horas se determina la eficacia del preparado de material activo contando los animales fuertemente dañados o muertos.

25. El grado de muertes determinado de esta manera se expresa en %, significando 100 % que con la concentración de material activo empleada se habían dañado fuertemente o matado todas las garrapatas y 0 % indica que ninguna garrapata tiene indicios de un daño.
- 30.

323458

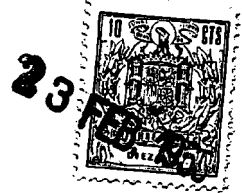
23 FEB 1953

-37-

El material activo ensayado, las concentraciones comprobadas, los parásitos ensayados y los resultados obtenidos se desprenden de la tabla a continuación.

Material activo	Parásito	Concentración límite, 100%, eficaz, en ppm
$(C_2H_5O)_2P(=S)(O)-N=C(CN)-C_6H_5$	Boophilus microplus, normal sensible.	2,5 - 5
$(C_2H_5O)_2P(=S)(O)-N=C(CN)-C_6H_5$	Boophilos microplus, resistente a una serie de ésteres del ácido fosfórico.	5
$(C_2H_5O)_2P(=S)(O)-N=C(CN)-C_6H_5$	Boophilus decoloratus	5
	Rhipicephalus bursa	10
	Rhipicephalus evertsi	25
	Rhipicephalus simus	25
	Amblyomma hebraeum	250
$i-C_3H_7O, CH_3O \text{ } P(=S)(O)-N=C(CN)-C_6H_4Cl$	Boophilus microplus, normal sensible	1
$C_2H_5, C_2H_5O \text{ } P(=S)(O)-N=C(CN)-C_6H_5$	" "	1
$i-C_3H_7O, CH_3O \text{ } P(=S)(O)-N=C(CN)-C_6H_5$	" "	1
$(C_2H_5O)_2P(=S)(O)-N=C(CN)-C_6H_4Cl$	" "	10

323458



-38-

Material activo	Parásito	Concentración límite 100%, eficaz en ppm
$(n-C_3H_7O)_2 \overset{\overset{S}{\parallel}}{P} - O - N = \overset{\overset{CN}{ }}{C} - \text{C}_6\text{H}_5$	Boophilus microplus, normal sensible	10
$\begin{matrix} i-C_3H_7O \\ \\ \overset{\overset{S}{\parallel}}{P} - O - N = \overset{\overset{CN}{ }}{C} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ i-C_3H_7NH \end{matrix}$	" "	25
$\begin{matrix} C_2H_5O \\ \\ \overset{\overset{S}{\parallel}}{P} - O - N = \overset{\overset{CN}{ }}{C} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ iC_3H_7O \end{matrix}$	" "	1
$(i-C_3H_7O)_2 \overset{\overset{S}{\parallel}}{P} - O - N = \overset{\overset{CN}{ }}{C} - \text{C}_6\text{H}_5$	" "	10
$\begin{matrix} i-C_3H_7O \\ \\ \overset{\overset{S}{\parallel}}{P} - O - N = \overset{\overset{CN}{ }}{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - Cl \\ \\ CH_3O \end{matrix}$	" "	2,5
$(CH_3O)_2 \overset{\overset{S}{\parallel}}{P} - O - N = \overset{\overset{CN}{ }}{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - Cl$	" "	500

323458



Material activo	Parásito	Concentración límite 100%, eficaz en ppm.
$ \begin{array}{c} \text{S} \quad \text{CN} \\ \parallel \quad \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} \end{array} $	<p>Boophilus microplus, normal sensible.</p>	<p>10</p>
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{S} \quad \text{CN} \\ \diagdown \quad \parallel \quad \\ \text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} $	<p>" "</p>	<p>10</p>
$ \begin{array}{c} \text{S} \quad \text{CN} \quad \text{Cl} \\ \parallel \quad \quad \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{Cl} \end{array} $	<p>" "</p>	<p>5</p>



EJEMPLO H₁ -

Ensayo con ácaros de aves *Dermanyssus gallinae*.

Disolvente: 35 partes en peso de éter etilglicolmonometílico

5. Emulsionador: 35 partes en peso de éter nonilfenolpoliglicólico

Para preparar una formulación adecuada se mezclan tres partes en peso de material activo con siete partes de la mezcla de disolvente-emulsionador arriba indicado y el concentrado de emulsión así obtenido se diluye con agua a la concentración deseada en cada caso.

10. Con estos preparados de material activo se rociaban intensamente las larvas, ninfas y adultos de *Dermanyssus gallinae* que se encuentran sobre tiras de papel de filtro. Estos ácaros se colocan con la tira de papel de filtro en segmentos cilíndricos de plexiglas unos de cuyos bordes está recubierto con finísima gasa de perlón y cuyo otro extremo se coloca

15. sobre un cuenco de cristal para evitar que se escapen los ácaros. Después de determinados periodos de tiempo se determina la eficacia de los preparados de material activo haciendo un recuento de los ácaros muertos.

20. El grado de muertes determinado de esta manera se expresa en % significando 100 % que todos los ácaros se mataron y 0 % que no se mató ninguno ácaro.

25. La concentración de material activo, los tiempos de evaluación y el grado de muertes se des-

30.

323458



-41-

prende de la tabla a continuación:

Material activo	Concentración de material activo en ppm.	Grado de muertes en % después de 24 horas.	
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CN} \end{array}$	1000	100	•••••
	500	100	•••••
	100	100	•••••
	50	91	•••••
	10	55	•••••

EJEMPLO H₂ -Ensayo con ácaros *Sarcoptes canis*.

5. Disolvente: 35 partes en peso de éter etilglicolmonometílico.

Emulsionador: 35 partes en peso de éter nonilfenolpoliglicólico.

10. Para preparar una formulación adecuada se mezclan tres partes en peso de material activo con siete partes de la mezcla de disolvente-emulsionador arriba indicada y el concentrado de emulsión así obtenido se diluye con agua a la concentración deseada.


15. En este preparado de material activo se sumergen perros que están atacados por ácaros *Sarcoptes canis*, en todos los estados de desarrollo del, o reses que están atacadas por *Sarcoptes bovis* en todos los estados de desarrollo, se rocían con el preparado de material activo. Después de 72 horas se determina la eficacia del preparado comprobando en los animales los



ácaros aún vivos y expresando el grado de muertes de los parásitos en porcientos.

El material activo, la concentración de material activo, los parásitos y los resultados se des-
prenden de la tabla a continuación:

5.

Material activo	Parásito	Concentración eficaz en un 100% en ppm
$(C_2H_5O)_2 \overset{\text{S}}{\underset{\parallel}{\text{P}}}-O-\overset{\text{CN}}{\underset{\uparrow}{\text{N}}}=\text{C}-$ 	Sarcoptes canis	<500
	Sarcoptes bovis	<500

EJEMPLO H₃ -

Ensayo con ácaros Psoroptes cuniculi

Disolvente: xilol

10. Para la obtención de un preparado de material activo conveniente se mezcla una cantidad en peso determinada de la substancia activa con un volumen determinado de disolvente y cada vez una parte en volumen de esta solución se diluye con 10 partes en volumen de Paraffinum liquidum a la concentración deseada. Del preparado de material activo así obtenido se aplican gotas sobre portaobjetos y 24 horas más tarde se colocan
15. aprox. 30 ácaros en todos los estados de desarrollo de la clase Psoroptes cuniculi. Después de otras 72 horas se determina en qué concentración de material activo se perjudicaron grandemente o se mataron todos los ácaros
20. (Efecto - bueno)

Los materiales activos empleados, las concen-

323458

-43-



traciones de material activo comprobadas y las concentraciones límites eficaces se desprenden de la tabla a continuación:

Material activo	Concentración en ppm.	Efecto
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CN} \end{array}$	100	bueno
	50	bueno
	25	Efecto parcial
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CN} \end{array}$	100	bueno
	50	bueno
	25	bueno
	12,5	bueno
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{S} \\ \parallel \\ \text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \\ \text{CN} \end{array}$	100	bueno
	50	bueno
	25	bueno
$\begin{array}{c} \text{iso C}_3\text{H}_7\text{O} \\ \diagup \\ \text{S} \\ \parallel \\ \text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3\text{O} \\ \\ \text{CN} \end{array}$	100	bueno
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} \\ \\ \text{CN} \end{array}$	100	bueno

323458

-45-



EJEMPLO H₄ -

Ensayo con ácaros *Myobia musculi* / Ratón

Disolvente: 35 partes en peso de éter etilglicolmono-
metílico

5. Emulsionador: 35 partes en peso de éter nonilfenolpoli-
glicólico

Para la obtención de un preparado de material
activo conveniente se mezclan 30 partes en peso de la
substancia activa correspondiente con la cantidad de
10. disolvente indicada, que contiene la cantidad de emulsi-
onador mencionada, y el concentrado así obtenido se dilu-
ye con agua a la concentración deseada.

15. En este preparado de material activo se sumer-
gen ratones dos veces durante 5 segundos, con una pausa
de cada vez 5 segundos. Los animales están infestados
fuertemente con el ácaro *Myobia musculi* en todos los es-
tados de desarrollo. Después de 48 horas se determina
la concentración bajo la cual se mataron todos los áca-
ros.

20. Los materiales activos y las concentraciones
eficaces se desprenden de la tabla a continuación:

323458

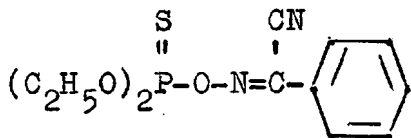
23



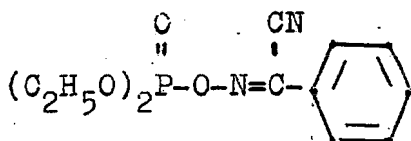
-46-

Material activo

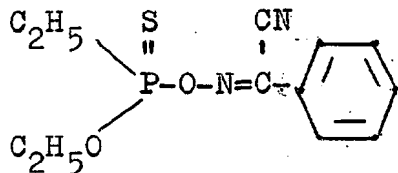
Concentración bajo la cual se mataron todos los ácaros, en ppm.



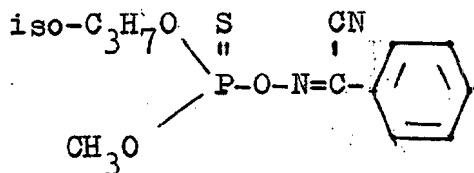
300



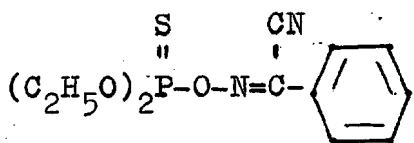
400



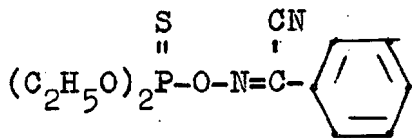
200



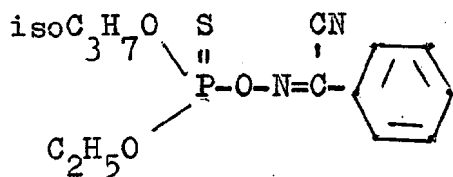
200



200



200



200

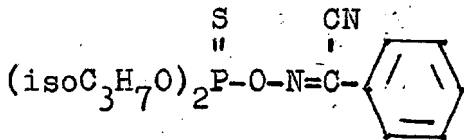
323458



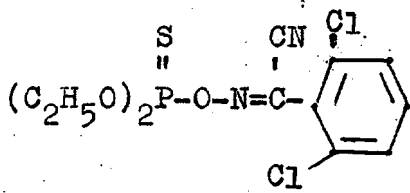
-47-

Material activo

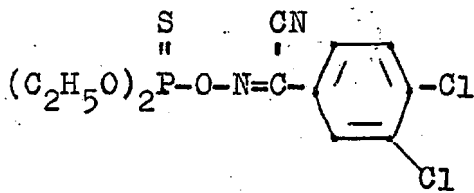
Concentración bajo la cual se mataron todos los ácaros, en ppm.



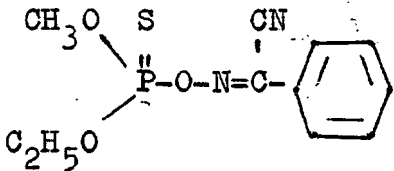
400



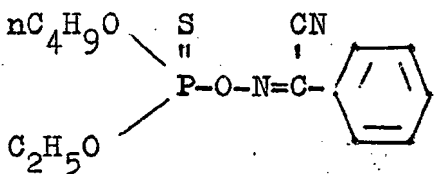
200



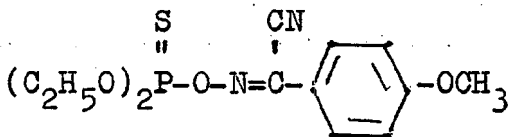
200



400



200



400

EJEMPLO I -

Ensayo con piojos mordedores

Disolvente: 35 partes en peso de éter etilglicelmono-
metílico

5. Emulsionador: 35 partes en peso de éter nonilfenolpoli-
glicólico

10. Para la obtención de un preparado de material activo adecuado se mezclan tres partes en peso de material activo con siete partes de la mezcla disolvente-emulsionador arriba indicada y el concentrado de emulsión se diluye con agua a la concentración deseada en cada caso.

15. Con el preparado de material activo se rocián o se bañan reses, ovejas, perros o gallinas que están fuertemente infestados con los parásitos correspondientes:

(Reses: *Trichodectes scalaris*

(Ovejas: *Damalinea ovis*

Perros: *Trichodectes canis*

20. Gallinas: *Eomenacanthus stramineus*)

Después de 24 horas se determina la eficacia del preparado de material activo determinando en los animales los parásitos aún vivos e indicando el grado de muertes de los parásitos en porcientos.

25. Los parásitos, las concentraciones de material activo y los resultados de los ensayos se han resumido en la tabla a continuación:

323458

-49-



Material activo	Parásito	Concentración del material activo en ppm	Grado de muertes en % después de 24 horas
$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{CN} \\ \parallel \quad \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Trichodectes	100	100
	scalaris	50	100
		25	100
	Damalinae ovis	100	100
$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{CN} \\ \parallel \quad \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Trichodectes	100	100
	canis	50	100
		10	100
	Eomenacanthus	100	100
	stramineus	50	100
	10	<50	

323458



-5-

EJEMPLO K₁ -

Ensayo con larvas de moscas parasitarias

Disolvente: 35 partes en peso de éter etilpóliglicolmono-
metílico.

5. Emulsionador: 35 partes en peso de éter nonilfenópoli-
glicólico.

10. Para la obtención de un preparado de material activo conveniente se mezclan 30 partes en peso de la substancia activa correspondiente con la cantidad de disolvente indicada que contiene la parte de emulsio-
nador arriba mencionada y el concentrado así obtenido se diluye con suero de oveja o vaca a la concentra-
ción deseada.

15. Unas 20 larvas de moscas (*Chrysomya chloropyga* o *Lucilia sericata* o *Lucilia cuprims*) se introducen en tubos de ensayo que contienen 2 ml de preparado de material activo embebido en algodón enrama. Después de 48 horas se determina el grado de muertes en %.
Aquí significa 100 % que se han matado todas las larvas.
20. 0 % significa que no se ha matado ninguna larva.

Los materiales activos, las concentraciones de material activo y los resultados se desprenden de la tabla a continuación.

323458

23



-51-

Material activo	Concentración del material activo en ppm	Grado de muertes en %		
		Chrysomya chloropyga	Lucilia sericata	Lucilia cuprina
$(C_2H_5O)_2P(=S)-O-N=C-C_6H_5-CN$	1,0 0,5 0,25	100 <50 0	100 100 >50	100 100 >50
$(CH_3O)_2P(=S)-O-N=C-C_6H_5-CN$	1,0 0,5 0,25	100 50 50	- - -	- - -
$C_2H_5O-P(=S)(C_2H_5)-O-N=C-C_6H_5-CN$	1,0 0,5 0,25	100 50 50	- - -	- - -
$isoC_3H_7O-P(=S)(CH_3O)-O-N=C-C_6H_5-CN$	1,0 0,5 0,25	100 100 <50	- - -	- - -
$(C_2H_5O)_2P(=S)-O-N=C-C_6H_4(Cl)-CN$	1,0 0,5 0,25	100 100 <50	- - -	- - -
$isoC_3H_7O-P(=S)(C_2H_5O)-O-N=C-C_6H_5-CN$	1,0 0,5 0,25	100 100 100	- - -	- - -

323458



-52-

Material activo	Concentración del material activo en ppm	Grado de muertes en %		
		Chrysomya chloropyga	Lucilia sericata	Lucilia cuprina
$\text{iso}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}(=\text{S})(\text{CN})=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$	1,0	100	-	-
	0,5	> 50	-	-
	0,25	< 50	-	-
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(=\text{S})(\text{CN})=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	1,0	> 50	-	-
	0,5	< 50	-	-
$\text{isoC}_3\text{H}_7\text{O} \text{---} \text{P}(=\text{S})(\text{CN})=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$ $\text{CH}_3\text{O} \text{---} \text{P}(=\text{S})(\text{CN})=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	1,0	100	-	-
	0,5	100	-	-
	0,25	100	-	-
$\text{isoC}_3\text{H}_7\text{O} \text{---} \text{P}(=\text{S})(\text{CN})=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$ $\text{CH}_3\text{O} \text{---} \text{P}(=\text{S})(\text{CN})=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	1,0	100	-	-
	0,5	100	-	-
	0,25	> 50	-	-
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{S})(\text{CN})=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$	1,0	100	-	-
	0,5	100	-	-
	0,25	> 50	-	-
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{S})(\text{CN})=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$	1,0	100	100	-
	0,5	< 50	> 50	-
	0,25	0	< 50	-

323458

-53-

23



EJEMPLO K₂ -

Ensayo sistémico con larvas de mosca parasitarias en el raton

5. Disolvente: 35 partes en peso de éter etilglicolmono-
metílico

Emulsionador: 35 partes en peso de éter nonilfenolpoli-
glicólico

10. Para la obtención de un preparado de material activo conveniente se mezclan 30 partes en peso de material activo con la cantidad de disolvente arriba indicada que contiene la cantidad mencionada de emulsionador y el concentrado así obtenido se diluye con agua de manera que la cantidad de material activo a aplicar a los animales de ensayo esté contenida en 0,5 cc de esta emulsión.

15. A ratones macho de 20 g de peso se les administran 0,5 cc del preparado de material activo con ayuda de una sonda de garganta o bien se les inyecta 0,5 cc en forma intramuscular o subcutánea. En distintos periodos de tiempo después del tratamiento se matan los ratones y se les sacan muestras musculares que se introducen en pequeños tubos de ensayo y se agregan 20 - 30 larvas de mosca recién salidas de la clase *Lucilia sericata*. Después de 48 horas se determina el grado de muertes en porcentos.

25. Los materiales activos ensayados, la dosis de material activo empleada y la dosis límite 100 % eficaz se desprenden de la tabla a continuación:

323458

23 FEB 1960



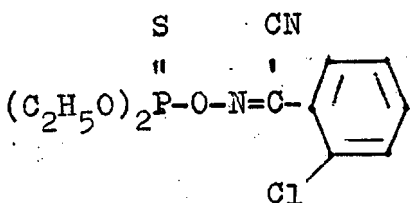
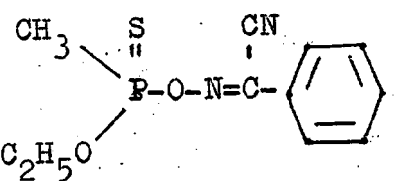
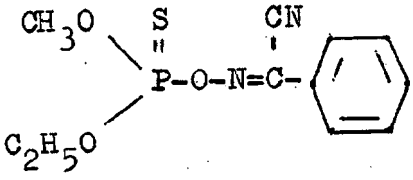
-54-

Material activo	Dosis mg/kg	Concentración límite 100% eficaz		
		Oral	intramuscular	subcutánea
$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{CN} \\ \parallel \quad \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	25,0 12,5	+ 0	+ +	+ +
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{S} \quad \text{CN} \\ \diagdown \quad \parallel \quad \\ \text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array}$	25,0	+	-	-
$\begin{array}{c} \text{isoC}_3\text{H}_7\text{O} \quad \text{S} \quad \text{CN} \\ \diagdown \quad \parallel \quad \\ \text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array}$	25,0	+	-	-
$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{CN} \\ \parallel \quad \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} \end{array}$	25,0	+	-	-
$\begin{array}{c} \text{isoC}_3\text{H}_7\text{O} \quad \text{S} \quad \text{CN} \\ \diagdown \quad \parallel \quad \\ \text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array}$	25,0	+	-	-

323458

-55-



Material activo	Dosis mg/kg	Concentración límite 100% eficaz		
		oral	intramuscular	subcutánea
	25,0	+	-	-
	12,5	+	-	-
	25,0	+	-	-



EJEMPLO K₃

Ensayo sistémico con la larva *Hypoderma bovis* de la res

Disolvente: alcohol n-butílico

5. Para la obtención de un preparado de material activo conveniente se mezclan 10 partes en peso de material activo con 90 partes en peso de alcohol n-butílico.

10. Con este preparado de material activo se tratan reses jóvenes, que están fuertemente infestadas con larvas de *Hypoderma bovis* aplicando por riego el preparado de material activo sobre la línea media del animal, aproximadamente entre la cruz y el nacimiento del rabo. 3 semanas después del tratamiento se determina el número de las larvas aún vivientes y de esta manera se calcula el porcentaje de eficacia.
- 15.

El material activo, la dosis de material activo empleada, el parásito y los porcentajes activos se desprenden de la tabla a continuación:

Material activo	Parásito	Dosis mg/kg	Grado de muertes en % después de 21 días
$(C_2H_5O)_2P(=S)-O-N=C-\text{C}_6\text{H}_5$	<i>Hypoderma bovis</i>	25	>85
	"	10	<.50

EJEMPLO K₄-

Ensayo con moscas, pulgas y piojos

Disolvente: 35 partes en peso de éter etilglicolmono-
metílico.

Emulsionador: 35 partes en peso de éter nonilfenolpoli-
glicólico

5. Para la obtención de una formulación adecuada se mezclan tres partes en peso de la sustancia activa con siete partes de la mezcla de disolvente-emulsionador arriba indicada y el concentrado de emulsión así obtenido se diluye con agua a la concentración deseada.

10.

Con estos preparados de material activo se rocian ovejas que están infestadas fuertemente por *Melophagus ovinus*, reses infestadas por *Haematopinus eurysternus* y perros infestados por *Ctenocephalides canis*. Después de 24 horas se determina la eficacia del preparado de material activo controlando los parásitos aún vivos sobre los animales y expresando el grado de muertes en %.

15.

20. Los parásitos, las concentraciones de material activo y los resultados del ensayo se aprecian en la tabla a continuación:



Material activo	Parásito	Concentración de material activo en ppm	Grado de muertes en % después de 24 horas
$ \begin{array}{c} \text{S} \quad \text{CN} \\ \parallel \quad \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{-P-O-N=C-} \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	Melophagus		100
	ovinus	100	100
	Haematopinus	100	100
	eurysternus	50	100
	Ctenocephalides canis	100	100
			50

EJEMPLO L₁ -

Ensayo con anquilostoma *Ancylostoma caninum*

- La cantidad de material activo a aplicar se administra en substancia pura en cápsulas a los animales a tratar (perros). Estos están fuertemente infestados con gusanos de la clase *Ancylostoma caninum*. Una vez transcurrido el periodo de prepatencia se determina el efecto del preparado de material activo contando los animales expulsados después del tratamiento y los gusanos que se quedan en el animal y calculando de ello el porcentaje de los gusanos expulsados.

El material activo comprobado, los parásitos ensayados, la dosificación aplicada y el porcentaje de efecto se aprecian en la tabla a continuación:



Material activo	Parásito	Número de animales	Dosis mg/kg animal	porcentaje de eficacia (promedio)
	Ancylostoma	1	5	91
	stoma	1	10	85
	caninum	5	15	74
		6	25	100

EJEMPLO L₂ -

Ensayo con anquilostoma *Uncinaria stenocephala*.

- La cantidad de material activo a aplicar se administra en sustancia pura en cápsulas a los animales a tratar (perros). Estos están fuertemente infestados con gusanos de la clase *Uncinaria stenocephala*. Transcurrido el período de prepatencia se determina el efecto del preparado de material activo contando los gusanos expulsados después del tratamiento y los gusanos que se quedan en el animal y calculando de ello el porcentaje de los gusanos expulsados.

El material activo comprobado, los parásitos ensayados, la dosificación aplicada y el porcentaje de efecto se aprecian en la tabla a continuación:

Material activo	Parásito	Número de animales	Dosis mg/kg animal	Porcentaje de eficacia (promedio)
	<i>Uncinaria</i>	1	5	0
	<i>stenoce-</i>	1	10	77
	<i>phala</i>	4	15	84
		3	25	100
		1	50	100

EJEMPLO L₃ -Ensayo con *Toxocara canis*.

5. La cantidad de material activo a aplicar se administra en substancia pura en cápsulas a los animales a tratar (perros). Estos están fuertemente infestados con gusanos de la clase *Toxocara canis*. Transcurrido el período de prepatencia se determina el efecto del preparado de material activo contando los gusanos expulsados después del tratamiento y los gusanos que se quedan en el animal y calculando de ello el porcentaje de los gusanos expulsados.
10. El material activo comprobado, los parásitos ensayados, la dosificación aplicada y el porcentaje de efecto se aprecian en la tabla a continuación:

Material activo	Parásito	Número de animales	Dosis mg/kg animal	Porcentaje de eficacia (promedio)
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{CN})=\text{N}-\text{O}-\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	<i>Toxocara canis</i>	2	5	98
		2	10	94
		6	15	88
		3	25	100
		2	50	100

15.

EJEMPLO L₄Ensayo con *Toxascaris leonina*.

La cantidad de material activo a aplicar se administra en substancia pura en cápsulas a los animales a tratar (perros). Estos están fuertemente infesta-

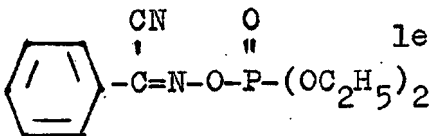
323458



-61-

- dos con gusanos de la clase *Toxascaris leonina*. Una vez transcurrido el período de prepatencia se determina el efecto del preparado de material activo contando los gusanos expulsados después del tratamiento y los gusanos que se quedan en el animal y calculando de ello el porcentaje de los gusanos expulsados.

El material activo comprobado, los parásitos ensayados, la dosificación aplicada y el porcentaje de efecto se aprecian de la tabla a continuación:

Material activo	Parásito	Número de animales	Dosis mg/kg animal	Porcentaje de eficacia (promedio)
	<i>Toxascaris</i>	1	5	64
	<i>leonina</i>	2	15	100
		1	25	100
		1	50	100

10. EJEMPLO M -

Ensayo con helmintos de estómago e intestino/Oveja

Se prepara la siguiente mezcla:

- Medio auxiliar de formulación: 0,16% en peso de alginato propilenglicólico
15. 0,16% en peso de sulfosuccinato dioctilsódico
- Agua: ad 100% en peso

La substancia activa a aplicar se introduce en 60 ml de la mezcla arriba indicada y con ayuda de agitador ultra-rápido se suspende en ella.

20.

Con el preparado de material activo así obtenido se tratan corderos por vía oral, Estos están fuer-



temente infestados con helmintos de las clases *Haemonchus contortus*, *Trichostrongylus colubriformis* y *Oesophagostomum columbianum*. Transcurrido el tiempo de prepatencia se determina el efecto del preparado determinando el número de los helmintos expulsados después del tratamiento y el de los que quedan en el animal y calculando de ello el porcentaje de los helmintos expulsados.

5.

Los materiales activos comprobados, los parásitos, la dosificación y el efecto se aprecian de la tabla a continuación.

10.

Los materiales activos comprobados, los parásitos, la dosificación y el efecto se aprecian de la tabla a continuación.

Material activo	Parásito	Dosis mg/kg	Porcentaje de eficacia
$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{CN} \\ \parallel \quad \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	<i>Haemonchus contortus</i>	10	<50
		25	90
		50	100
	<i>Trichostrongylus colubriformis</i>	10	<50
		25	85
		50	100
<i>Oesophagostomum columbianum</i>	50	70	
$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{CN} \\ \parallel \quad \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	<i>Haemonchus contortus</i>	250	100
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{S} \quad \text{CN} \\ \diagdown \quad \parallel \quad \\ \text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{iC}_3\text{H}_7\text{O} \end{array}$	<i>Haemonchus contortus</i>	20	100



Material activo	Parásito	Dosis mg/kg	Porcentaje de eficacia
$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{CN} \\ \parallel \quad \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} \end{array}$	Haemonchus contortus	100	100
$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{CN} \\ \parallel \quad \\ (\text{iC}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	Haemonchus contortus	200	100
$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{CN} \\ \parallel \quad \\ (\text{iC}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	Haemonchus contortus	50	100
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{S} \quad \text{CN} \\ \diagdown \quad \parallel \quad \\ \text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} \\ \diagup \\ \text{iC}_3\text{H}_7\text{O} \end{array}$	Haemonchus contortus	50	100
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{S} \quad \text{CN} \\ \diagdown \quad \parallel \quad \\ \text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{Cl} \\ \diagup \\ \text{nC}_3\text{H}_7\text{O} \end{array}$	Haemonchus contortus	50	100
$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{CN} \quad \text{Cl} \\ \parallel \quad \quad \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3 \end{array}$	Haemonchus contortus	25	100



Material activo	Parásito	Dosis mg/kg	Porcentaje de eficacia
$ \begin{array}{c} \text{S} \quad \text{CN} \\ \text{"} \quad \text{"} \\ (\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2 = \text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	Haemonchus contortus	50	70

EJEMPLO N -


Ensayo con *Capillaria obsignata*

- La cantidad de material activo a aplicar se administra en sustancia activa en cápsulas, por vía oral, a los animales a tratar (gallinas). Estos están fuertemente infestados por gusanos de la clase *Capillaria obsignata*. Una vez transcurrido el período de prepatencia se determina el efecto del preparado determinando el número de los gusanos expulsados después del tratamiento y el de los que quedan en el animal y calculando de ello el porcentaje de los gusanos expulsados.

El material activo comprobado, el parásito ensayado, la dosificación aplicada y el efecto se aprecian de la tabla a continuación:

323458

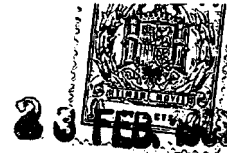


Material activo	Parásito	Dosis mg/kg	Porcentaje de eficacia
$(C_2H_5O)_2P(=S)(CN)-O-N=C-$ 	Capilaria	1	<50
	obsignata	2	85
	"	3	>95
	"	5	100

EJEMPLO 0 -

La toxicidad, en parte extremadamente reducida, de los productos de la presente invención para los animales de sangre caliente se desprende del siguiente resumen en forma de tabla:

323458



Compuesto (constitución)

Toxicidad media en el animal de sangre caliente en mg/kg de animal (Dl₅₀)

Rata per os

Ratón per os

Compuesto (constitución)	Rata per os	Ratón per os
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{S})-\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CN})-\text{C}_6\text{H}_5$	6000	1000
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(=\text{S})-\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CN})-\text{C}_6\text{H}_5$	2500	
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{O})-\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CN})-\text{C}_6\text{H}_5$	aprox 250	500
$\text{CH}_3\text{O}-\text{P}(=\text{S})(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})-\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CN})-\text{C}_6\text{H}_5$	1000 Sin comprobar	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{P}(=\text{S})(\text{CH}_3\text{O})-\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CN})-\text{C}_6\text{H}_5$	10	
$\text{nC}_4\text{H}_9\text{O}-\text{P}(=\text{S})(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})-\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CN})-\text{C}_6\text{H}_5$	1000	

323458

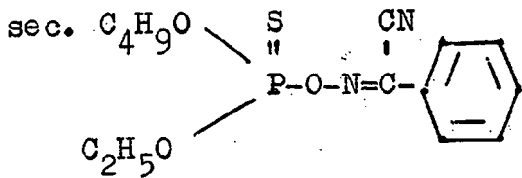
-67-

Compuesto (Constitución)

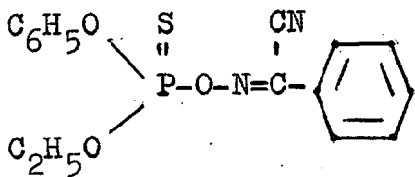
Toxicidad media en el animal de
sangre caliente en mg/kg de animal
(DL₅₀)

Rata per os

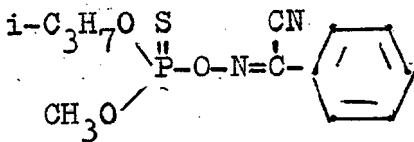
Ratón per os



100

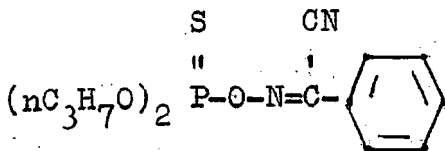


1000

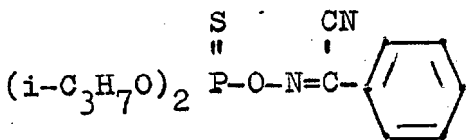


100

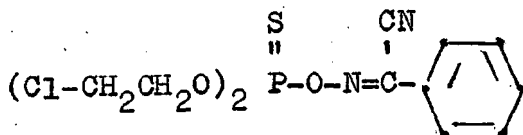
100



1000



500



aprox.

500

323458



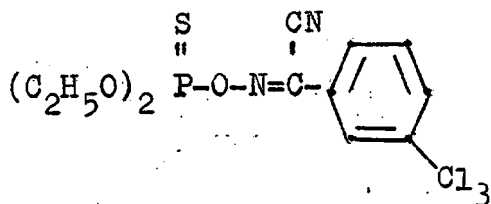
-69-

Compuesto (Constitución).

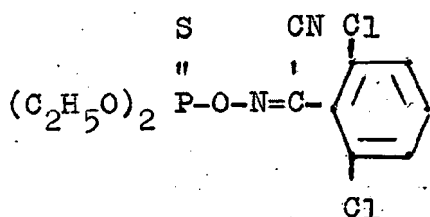
Toxicidad media en el animal de
sangre caliente en mg/kg de animal
(Dl₅₀)

Rata per os

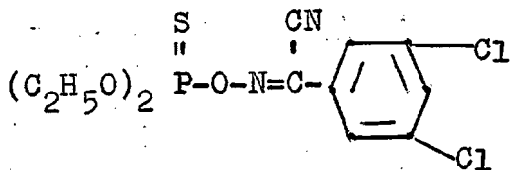
Ratón per os



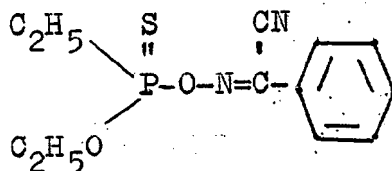
1000 sin comprobar



1000

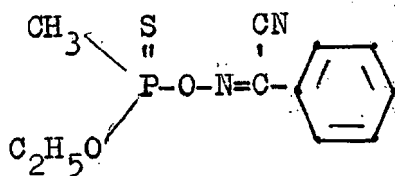


500

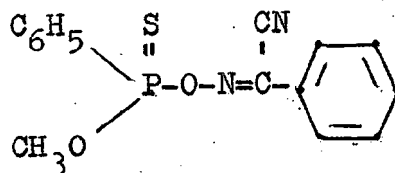


250

50



250



500



El excelente efecto de los productos de la presente invención contra los más distintos insectos perjudiciales para la higiene y provisiones se desprende de los siguientes ejemplos de aplicación. P.

5.

hasta T.

EJEMPLO P

Ensayo LD₁₀₀

Animales de ensayo: Coleópteros, cucarachas y chinches.

Disolvente: acetona

10.

2 partes en peso de material activo se reciben en 1000 partes en volumen de disolvente. La solución así obtenida se diluye con ulterior disolvente a las concentraciones deseadas.

15.

2,5 ml de solución de material activo se introducen con una pipeta en un cuenco Petri. En el fondo del cuenco Petri se encuentra un papel de filtro con un diámetro de aprox. 9,5. El cuenco Petri déjase abierto hasta que el disolvente se haya evaporado totalmente. Según la concentración de la solución de

20.

material activo será distinta la cantidad de material activo por m² de papel de filtro. A continuación se introducen unos 25 animales de ensayo, tratándose de las clases de cucarachas grandes de 3 hasta 10, y se cubren con una tapa de cristal.

25.

El estado de los animales se controla después de 1 y 3 días de iniciarse el ensayo. Se determina el efecto knock-down en %.

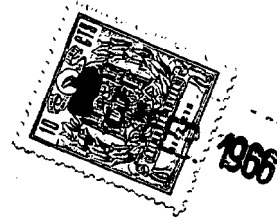
30.

Los materiales activos, las concentraciones de material activo, los insectos de ensayo y los resultados se desprenden de la tabla a continuación.

323458

-72-

T a b l a

Ensayo LD₁₀₀

Materiales activos	Insectos de ensayo	Concentración de material activo en la solución en %	Efecto knock-down en % después de	
			24. h.	72 h
$(C_2H_5O)_2 \begin{array}{c} S \\ \\ P-O-N=C- \end{array} \begin{array}{c} CN \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Dermestes frischi	0,2 0,02 0,002	100 100 60	100 100 95
	Larvas del mismo	0,2 0,02 0,002	100 95 20	100 100 65
	Trogoderma granarium	0,2 0,02 0,002 0,0002	100 100 100 40	100 100 100 60
	Larvas del mismo	0,2 0,02 0,002	100 100 90	100 100 100
	Tribolium castaneum	0,2 0,02 0,002	100 100 90	100 100 100
	Sitophilus Zeamais	0,2 0,02 0,002	100 100 100	100 100 100
	Acanthoscelides obtectus	0,2 0,02 0,002	100 100 100	100 100 100
	Blattella germanica	0,2 0,02 0,002	100 100 30	100 100 80

323458

-73-

T a b l a

Ensayo LD₁₀₀

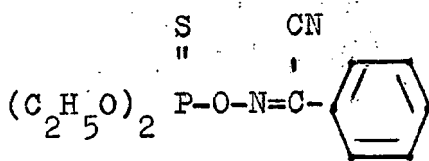
Materiales activos

Insectos de ensayo

Concentración de material activo en la solución en %

Efecto knock-down en % después de

24 h 72 h



Periplaneta americana

0,2 100 100
 0,02 100 100

Leucophaea madeirae

0,2 100 100
 0,02 80 100

Rhodnius prolixus

0,2 100 100
 0,02 100 100
 0,002 95 100
 0,0002 - 60

Ornithodoros moubata

0,2 50 100
 0,02 - 100

323458

-74-



EJEMPLO Q -

Ensayo LD₁₀₀

Animales de ensayo: Sitophilus granarius

Disolvente: acetona

5. 2 partes de material activo se reciben en 1000 partes en volumen de disolvente. La solución así obtenida se diluye con ulterior disolvente a las concentraciones deseadas.
10. 2,5 ml de solución de material activo se introducen con una pipeta en un cuenco Petri. En el fondo del cuenco Petri se encuentra un papel de filtro con un diámetro de aprox. 9,5 cm. El cuenco Petri se deja abierto hasta que el disolvente se haya evaporado totalmente. Según la concentración de la solución de material activo será distinta la cantidad de material activo por m² de papel de filtro. A continuación se introducen unos 25 animales de ensayo en el cuenco Petri y se cubre con una tapa de cristal.
15. El estado de los animales se controla después de 1 y 3 días de iniciarse el ensayo. Se determina el efecto knock-down en %.
20. Los materiales activos, las concentraciones de material activo, los insectos de ensayo y los resultados se desprenden de la tabla a continuación.

323458

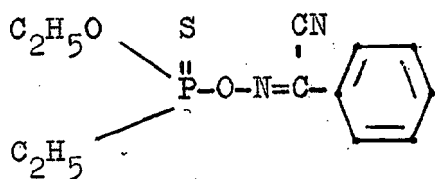
-75-



T a b l a

Ensayo LD₁₀₀

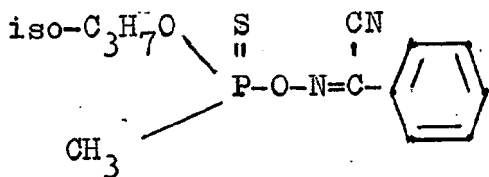
Materiales activos	Insectos de ensayo	Concentración de material activo en la solución en %	Efecto knock-down en % después de ..72 h
--------------------	--------------------	--	--



Sitophilus granarius

0,2
0,02
0,002

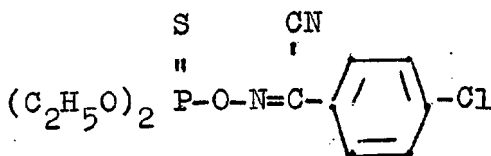
100
100
100



" "

0,2
0,02
0,002

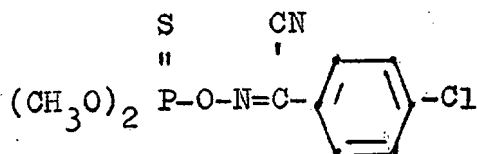
100
100
100



" "

0,2
0,02
0,002

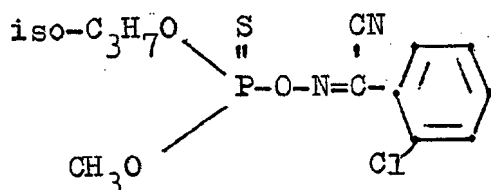
100
100
80



" "

0,2
0,02
0,002

100
100
90



" "

0,2
0,02
0,002

100
100
100

323458

-76-

Tabla

Ensayo LD₁₀₀

23 FEB



Materiales activos	Insectos de ensayo	Concentración de material activo en la solución en %	Efecto knock-down en % después de .72 h
$ \begin{array}{c} \text{S} \quad \text{CN} \\ \parallel \quad \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 \text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} \end{array} $	Sitophilus granarius	0,2 0,02 0,002	100 100 100
$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{S} \quad \text{CN} \\ \diagdown \quad \parallel \quad \\ \text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} $	"	0,2 0,02 0,002	100 100 100
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{S} \quad \text{CN} \\ \diagdown \quad \parallel \quad \\ \text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} $	"	0,2 0,02 0,002 0,0002	100 100 100 70
$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{S} \quad \text{CN} \\ \diagdown \quad \parallel \quad \\ \text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} $	"	0,2 0,02 0,002	100 100 80
$ \begin{array}{c} \text{S} \quad \text{CN} \\ \parallel \quad \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 \text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SCH}_3 \end{array} $	"	0,2 0,02	100 100


323458

-77-

T a b l a

Ensayo LD₁₀₀



Materiales activos	Insectos de ensayo	Concentración de material activo en la solución en %	Efecto knock-down en % después de	
			24 h.	72 h
$(C_2H_5O)_2$ $\begin{matrix} S \\ \\ P-O-N=C- \\ \\ CN \end{matrix}$ 	Sitophilus granarius	0,2 0,02 0,002	100 100 95	100 100 100

EJEMPLO R -

Ensayo LT₁₀₀ con dípteros

Animales de ensayo: Mosca común (Musca domestica):

Disolvente: Acetona.

5. 2 partes de material activo se reciben en 1000 partes en volumen de disolvente. La solución así obtenida se diluye con ulterior disolvente a las concentraciones deseadas.

10. 2,5 ml de solución de material activo se introducen con una pipeta en un cuenco Petri. En el fondo del cuenco Petri se encuentra un papel de filtro con un diámetro de aprox. 9,5 cm. El cuenco Petri se deja abierto hasta que el disolvente se haya evaporado totalmente. Según la concentración de la solución de material activo

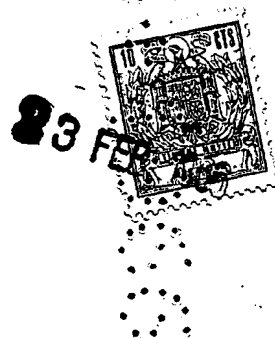
15. será distinta la cantidad de material activo por m² de papel de filtro. A continuación se introducen unos 25 animales de ensayo en el cuenco Petri y se cubre con una tapa de cristal.

323458

-78-

El estado de los animales se controla después de 1 y 3 días de iniciarse el ensayo. Se determina el efecto knock-down en %.

5. Los animales de ensayo, los materiales activos, las concentraciones de material activo y los tiempos en que se logra un 100% de efecto knock-down se desprenden de la tabla a continuación:



323458

23



-79-

T a b l a

Ensayo LD₁₀₀ con dípteros

Materiales activos	Insecto de ensayo	Concentración de...: material activo en la solución en %	LT ₁₀₀
$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{CN} \\ \text{"} \quad \text{"} \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Musca domestica	0,2 0,02 0,002	95' 240' 8h + 70 %
$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{CN} \\ \text{"} \quad \text{"} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	" "	0,2 0,02 0,002 0,0002	50' 90' 165' 220'
$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{CN} \\ \text{"} \quad \text{"} \\ \text{iso-C}_3\text{H}_7\text{O} \quad \text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array}$	" "	0,2 0,02 0,002	60' 185' 8h + 50 %
$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{CN} \\ \text{"} \quad \text{"} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	" "	0,2 0,02 0,002	25' 55' 105'
$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{CN} \\ \text{"} \quad \text{"} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{P}-\text{O}-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array}$	" "	0,2 0,02 0,002	45' 135' 8h + 50 %

323458

-80-



EJEMPLO S -

Ensayo LT₁₀₀ con dípteros

Animal de ensayo: Aedes aegypti

Disolvente: acetona

5. 2 partes de material activo se reciben en 1000 partes en volumen de disolvente. La solución así obtenida se diluye con ulterior disolvente a las concentraciones deseadas.
10. 2,5 ml de solución de material activo se introducen con una pipeta en un cuenco Petri. En el fondo del cuenco Petri se encuentra un papel de filtro con un diámetro de aprox. 9,5 cm. El cuenco Petri se deja abierto hasta que el disolvente se haya evaporado totalmente. Según la concentración de la solución de material activo será distinta la cantidad de material activo por m² de papel de filtro. A continuación se introducen unos 25 animales de ensayo en el cuenco Petri y se cubre con una tapa de cristal.
15. El estado de los animales se controla después de 1 y 3 días de iniciarse el ensayo. Se determina el efecto knock-down en %.
- 20.

323458

23

FEB



-81-

T a b l a

Ensayo LT₁₀₀ con dípteros

Materiales activos	Insecto de ensayo	Concentración de material activo en la solución. en % LT ₁₀₀	
$\begin{array}{c} \text{iso-C}_3\text{H}_7\text{O} \\ \text{O}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{P-O-N=C-} \end{array} \begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Aedes aegypti	0,2 0,02 0,002	60' 120' 180'
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{P-O-N=C-} \end{array} \begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	" "	0,2 0,02 0,002	60' 120' 180' 3h + 60%
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{P-O-N=C-} \end{array} \begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{-SCH}_3 \end{array}$	" "	0,2 0,02	60' 120'
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{P-O-N=C-} \end{array} \begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{-Cl} \end{array}$	" "	0,2 0,02	120' 120'
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{P-O-N=C-} \end{array} \begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	" "	0,2 0,02 0,002	60' 60' 70% 3h +
$(\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{O})_2 \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{P-O-N=C-} \end{array} \begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	" "	0,2 0,02	120' 120'

323458

-82-



EJEMPLO T -

Ensayo con larvas de mosquito.

Animales de ensayo: Larvas del mosquito *Aedes aegypti*

Disolvente: 99 partes en peso de acetona

5. emulsionador: 1 parte en peso de éter bencilhidroxidifenil-
poliglicólico

10. Para la obtención de un preparado de material activo conveniente se disuelven 2 partes en peso de material activo en 1000 partes en volumen de disolvente que contiene el emulsionador en la cantidad arriba indicada. La solución así obtenida se diluye con agua a las concentraciones más reducidas deseadas.

15. Los preparados de material activo acueros se colocan en vasos y a continuación se introducen unas 25 larvas de mosquito en cada vaso.

Después de 24 horas se determina el grado de muertes en %. Aquí significa 100% que se mataron todas las larvas. 0% significa que no se mató ninguna larva.

20. Los materiales activos, las concentraciones de material activo, los animales de ensayo y los resultados se desprenden de la tabla a continuación.

323458



-83-

T a b l a

Ensayo con larvas de mosquitos

Materiales activos	Animales de ensayo	Concentración de material activo en la solución en %	Grado de muertes en %
$(C_2H_5O)_2 \overset{S}{\parallel} P-O-N=C-\overset{CN}{\downarrow} \text{C}_6H_5$	Larvas del <i>Aedes aegypti</i> 5º Estado de larva	0,001 0,0001 0,00001 0,000001	100 100 100 90
$\begin{matrix} C_2H_5O \\ C_2H_5 \end{matrix} \overset{S}{\parallel} P-O-N=C-\overset{CN}{\downarrow} \text{C}_6H_5$	" "	0,000001	100
$\begin{matrix} iso-C_3H_7O \\ CH_3O \end{matrix} \overset{S}{\parallel} P-O-N=C-\overset{CN}{\downarrow} \text{C}_6H_5$	" "	0,000001	100
$(C_2H_5O)_2 \overset{S}{\parallel} P-O-N=C-\overset{CN}{\downarrow} \text{C}_6H_4-Cl$	" "	0,000001 0,0000001	100 50
$(n-C_3H_7O)_2 \overset{S}{\parallel} P-O-N=C-\overset{CN}{\downarrow} \text{C}_6H_5$	" "	0,000001 0,0000001	100 30
$\begin{matrix} iso-C_3H_7O \\ iso-C_3H_7HN \end{matrix} \overset{S}{\parallel} P-O-N=C-\overset{CN}{\downarrow} \text{C}_6H_5$	" "	0,000001 0,0000001	100 30



T a b l a

Ensayo con larvas de mosquitos

Materiales activos	Animales de ensayo	Concentración de material activo en la solución en %	Grado de muertes en %
$\begin{array}{c} \text{iso-C}_3\text{H}_7\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{P-O-N=C-} \end{array} \begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Larvas del <i>Aedes aegypti</i> 5º Estado de larva	0,000001 0,0000001	100 40
$(\text{CH}_3\text{O})_2 \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{P-O-N=C-} \end{array} \begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{-Cl} \end{array}$	" "	0,00001	100
$\begin{array}{c} \text{iso-C}_3\text{H}_7\text{O} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{P-O-N=C-} \end{array} \begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{-Cl} \end{array}$	" "	0,000001	100
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{P-O-N=C-} \end{array} \begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{-Cl} \end{array}$	" "	0,000001	100
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{P-O-N=C-} \end{array} \begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	" "	0,000001	100
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{P-O-N=C-} \end{array} \begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	" "	0,00001 0,000001	100 30

323458

-85-

Tabla

Ensayo con larvas de mosquitos

23 FEB 1951



Materiales activos	Animales de ensayo	Concentración de material activo en la solución en %		Grado de muertes en %
<chem>CCOP(=S)(CN)N=Cc1ccccc1</chem>	Larvas del <i>Aedes aegypti</i> 5º Estado de larva	0,000001 0,0000001		100 50
<chem>CCOC(=S)(CN)N=Cc1ccccc1</chem>	" "	0,00001 0,000001		100 95
<chem>CCOC(=S)(CN)N=Cc1ccccc1</chem>	" "	0,00001 0,000001		100 40
<chem>CCOC(=S)(CN)N=Cc1ccccc1</chem>	" "	0,000001		100
<chem>CCOC(=S)(CN)N=Cc1ccccc1</chem>	" "	0,00001 0,000001		100 90

323458



-86-

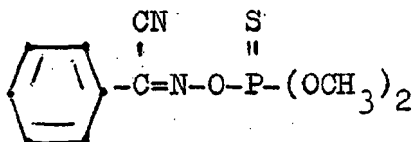
T a b l a

Ensayo con larvas de mosquitos

Materiales activos	Animales de ensayo	Concentración de material activo en la solución en %	Grado de muertes en %
$(C_2H_5O)_2 \overset{S}{\parallel} P-O-N=C-\overset{CN}{\underset{ }{C}}-\overset{Cl}{\underset{ }{C_6H_3}}-\overset{Cl}{\underset{ }{C}}$	Larvas del Aedes aegypti 5º Estado de larva	0,000001	100
$(C_2H_5O)_2 \overset{S}{\parallel} P-O-N=C-\overset{CN}{\underset{ }{C}}-\overset{C_{10}H_7}{\text{fluorene}}$	" "	0,00001	100
$(C_2H_5O)_2 \overset{S}{\parallel} P-O-N=C-\overset{CN}{\underset{ }{C}}-\overset{NO_2}{\text{benzene}}$	" "	0,0001 0,00001	100 60
$(C_2H_5O)_2 \overset{S}{\parallel} P-O-N=C-\overset{CN}{\underset{ }{C}}-\overset{OCH_3}{\text{benzene}}$	" "	0,0001	100

Los ejemplos siguientes dan un resumen sobre el procedimiento reivindicado.

Ejemplo 1 -



- 61 g (0,36 Mol) de la sal sódica del
5. α -oximino-fenilacetnitrilo (obtenido según M.R. Zimmermann, Journal für praktische Chemie (2), Tomo 66, Pag. 359 /1902/) se suspenden en 150 cc de acetona. A esta suspensión se gotean 48 g (0,3 Mol) de cloruro de
10. O,O-dimetiltionofosforilo. Se presenta una reacción exotérmica. La temperatura de la mezcla se mantiene enfriando con agua de hielo a 25 hasta 30°C. Después de agitar durante una hora se vierte la mezcla de reacción en agua y el aceite precipitado se recoge en benceno. La solución bencénica se lava para retirar el
15. α -oximinofenilacetnitrilo no reaccionado con agua y sosa cáustica 2N y a continuación se seca sobre sulfato sódico. Después de destilar el disolvente se obtienen 75 g (92,5 % de la teoría) de O,O-dimetiltionofosforil-
20. α -oximinofenilacetnitrilo como aceite naranja-amarillo con el índice de refracción n^{22} 1,5528.

Análisis:

Calculado para un peso

molecular de 270,3: P 11,46% S 11,86% N 10,36%

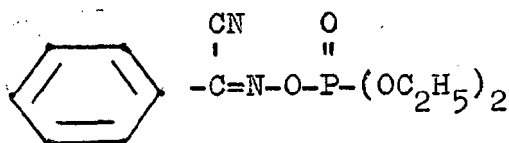
Encontrado: 11,30% 11,61% 10,29%

323458



-88-

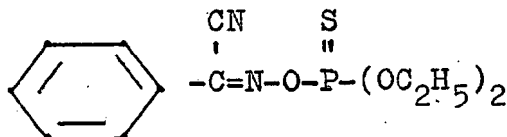
23

Ejemplo 2 -

5. A una suspensión de 61 g (0,36 Mol) de la sal sódica del α -oximinofenilacetoni-trilo en 150 cc de acetona se gotean enfriando a 25 hasta 30°C 52 g (0,3 Mol) de cloruro de O,O-dietilfosforilo y después de agitar durante una hora se vierte la mezcla en agua. El aceite separado se agita con benceno, la solución bencénica se lava con agua y sosa caústica 2N, se seca sobre sulfato sódico y el disolvente se destila bajo presión reducida. Se obtienen 78 g (94% de la teoría) del O,O-dietilfosforil- α -oximono-fenilacetoni-trilo en forma de un aceite amarillento con el índice de refracción n_D^{22} 1,5150.

Análisis:

15. Calculado para un peso molecular de 282,3: P 11,00 % N 9,92 %
 Encontrado: 10,89 % 9,82 %

Ejemplo 3 -

20. a) 61 g (0,36 Mol) de la sal sódica del α -oximinofenilacetoni-trilo se suspenden en 280 cc de acetona y a esta suspensión se gotean enfriando a 30 hasta 35°C 57 g (0,3 Mol) de cloruro de O,O-dietil-tionofosfó-rilo. Después de agitar durante una hora se

323458

23 FEB. 1966

-89-

- vierte la mezcla en agua, el aceite precipitado se recibe en benceno, la solución bencénica se lava con agua y con sosa cáustica 2N, la fase orgánica se seca sobre sulfato sódico y el disolvente se destila. Como
5. residuo se obtienen 85 g (95,5 % de la teoría) del 0,0-dietiltionofosforil- α -oximinofenilacetnitrilo como aceite amarillo pálido con el índice de refracción n^{22} 1,5395 y la densidad d^{20} 1,176 g/cc. También bajo presión fuertemente reducida el compuesto sólo se puede destilar en cantidades pequeñas y hierve entonces a 102° C/0,01 Torr.
10. Análisis:
- Calculado para un peso molecular de 298,3: P 10,38 % S 10,75 % N 9,39%
15. Encontrado: 10,38 % 10,65%... 9,25%
- b) a una solución de 28,5 g (0,169 Mol) de la sal sódica del α -oximinofenilacetnitrilo en 140 cc de agua se gotean en rápida secuencia 28,5 g (0,154 Mol) de cloruro de 0,0-dietiltionofosforilo. En el trans-
20. curso de 2 horas sube la temperatura de reacción de 20 a 27°C. Para completar la reacción se sigue agitando la mezcla durante 20 horas. A continuación se recoge el aceite precipitado en benceno y la solución bencénica se elabora como descrito bajo a). El rendimiento en
25. 0,0-dietiltionofosforil- α -oximinofenilacetnitrilo asciende a 40 g (87,2 % de la teoría), el índice de refracción es n^{22} 1,5381.

Análisis:

Calculado para un peso molecular de 298,3: P 10,38% S 10,75% N 9,39%

Encontrado: 10,66% 10,76% 9,38%

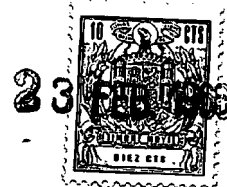
5. c) Se disuelven 70 g (0,48 Mol) de α -oximinofenilacetnitrilo (P.f. 129 hasta 130°C) en 500 cc de acetona, después de introducir 79 g (0,57 Mol) de carbonato potásico finamente pulverizado se agita la mezcla durante media hora y entonces se mezcla goteando y enfriando con 76 g (0,4 Mol) de cloruro O,O-dietiltionofosforilo. A continuación se sigue agitando la mezcla de reacción durante una hora, después se vierte en agua y se elabora como descrito bajo a). El rendimiento en O,O-dietiltionofosforil- α -oximinofenilacetnitrilo asciende a 105 g (89,5 % de la teoría). El índice de refracción es n_D^{23} 1,5402.
- 10.
- 15.

Análisis:

Calculado para un peso molecular de 298,3: P 10,38% S 10,75 % N 9,39%

Encontrado: 10,56% 10,85% 9,33%

20. d) 46 g (0,31 Mol) de α -oximinofenilacetnitrilo (p.f. 129 hasta 130°C) se disuelven en 300 cc de benceno. A esta solución se gotean, enfriando a 20 hasta 25°C, 42 g (0,39 Mol), de trietilamina al 95%, la mezcla se mezcla a continuación, bajo ligero enfriamiento a 25 hasta 30°C, gota a gota con 49 g (0,26 Mol) de cloruro de O,O-dietiltionofosforilo y entonces se agita aún durante 4 horas a temperatura ambiente. El hidrocioruro trietilamónico precipitado se aspira y el filtrado se lava varias veces con agua. Después de
- 25.
- 30.



secar la fase orgánica sobre sulfato sódico y destilar el disolvente quedan 72 g de O,O-dietiltionofosforil- α -oximinofenilacetoneitrilo como aceite rojizo con el índice de refracción n^{22} 1,5412.

5. e) 152 g (0,6 Mol) de la sal de plata del α -oximinofenilacetoneitrilo (obtenido según M.R. Zimmermann, Journal für praktische Chemie (2) Tomo 66 pág. 364 [1902] ó bien A.Meyer. Berichte der deutschen Chem. Gesellschaft, Tomo 21, pág. 1315 [1888] se suspenden
10. en 1 litro de éter y a 20 hasta 25°C se gotean a esta suspensión, enfriando, 95 g (0,5 Mol) de cloruro de O,O-dietiltionofosforilo. Después de agitar la mezcla durante una hora se aspira el cloruro de plata precipitado, la solución etérica se lava con agua así como sosa cáustica 2N y se seca sobre sulfato de magnesio. Después
15. de destilar el disolvente quedan 145 g (97% de la teoría) de O,O-dietiltionofosfórico- α -oximino fenilacetoneitrilo en forma de un aceite casi incoloro con el índice de refracción n^{22} 1,5421.
20. Análisis:
 Calculado para un peso molecular de 298,3: P 10,38% S 10,75% N 9,39%
 Encontrado: 10,42% 10,75% 9,45%
25. f) A una suspensión de 72 g (0,1675 Mol) de la sal de bario del α -oximinofenilacetoneitrilo en 800 cc de acetona se gotean, a temperatura ambiente, 53 g (0,272 Mol) de cloruro de O,O-dietiltionofosforilo y la mezcla se agita a continuación durante la noche. El cloruro de bario precipitado se aspira, después de destilar el disolvente se recibe el aceite precipitado en ben
- 30.

323458



-92-

- ceno, la solución bencénica se lava con agua y sosa cáustica 2N y finalmente con agua hasta tener reacción neutra. Después se seca la capa orgánica sobre sulfato sódico y se destila el benceno. Quedan 67 g (79,4% de la teoría) de un aceite amarillento con el índice de refracción n^{21} 1,5434.

Análisis:

Calculado para un peso molecular de
298,3:

P 10,38% S 10,75% N 9,39%

10.

Encontrado:

10,35% 10,85% 9,19%

- g) 60 g (0,41 Mol) de α -oximinofenilacetoni-
trilo (p.f. 103 hasta 104°C/en benceno; véase L. Cambi, A.
Cagnasso y T. Ricci, Gazzetta Chimica italiana, tomo 61
(1931) pág. 10) se disuelven en 400 cc de acetona. Des-
pués de introducir 67 g (0,48 Mol) de carbonato potásico,
finamente pulverizado, se agita la mezcla durante media
hora y se mezcla entonces gota a gota, enfriando a 25
hasta 30°C, con 64,5 g (0,34 Mol) de cloruro de O,O-dietil-
tionofosforilo. A continuación se sigue agitando la mez-
cla de reacción durante una hora, se vierte en agua y se
elabora como descrito bajo a). El rendimiento en O,O-
dietetiltionofosforil- α -oximinofenilacetoni-
trilo asciende a 92 g (91% de la teoría); el índice de refracción
es $n^{21,5}$ 1,5416.

25:

En forma análoga a como descrito en el
ejemplo 3a se pueden obtener los siguientes compuestos:

323458

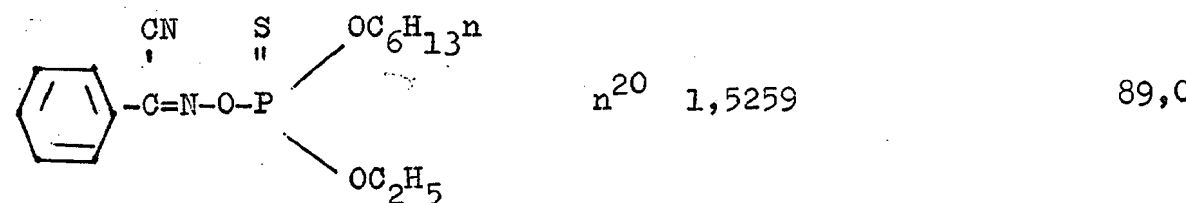
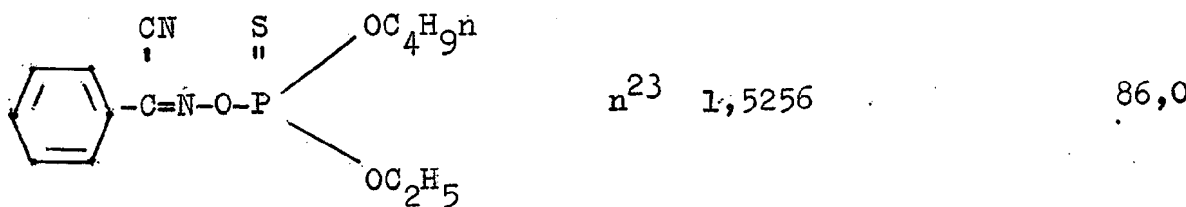
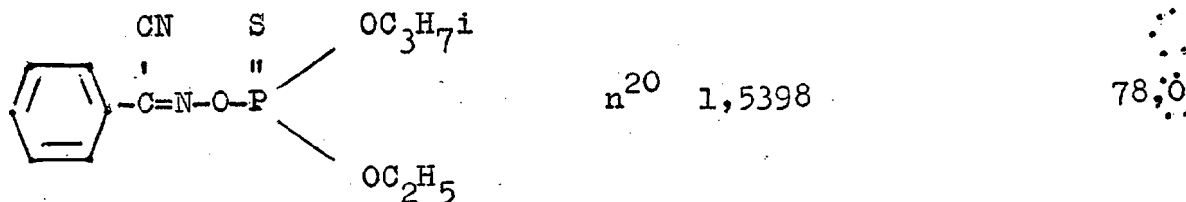
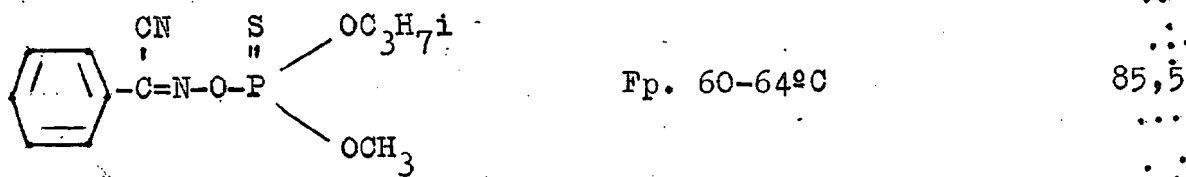
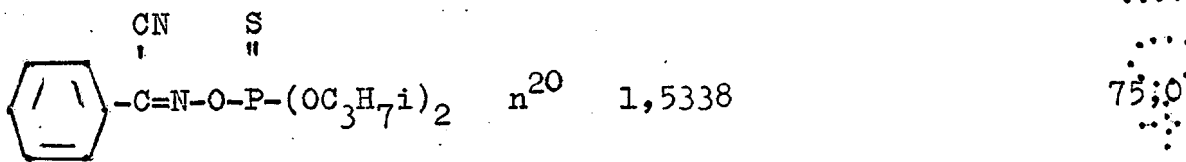
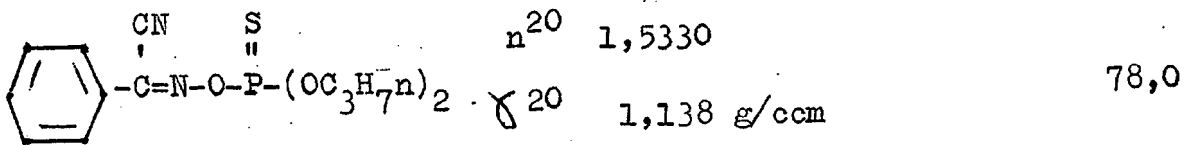
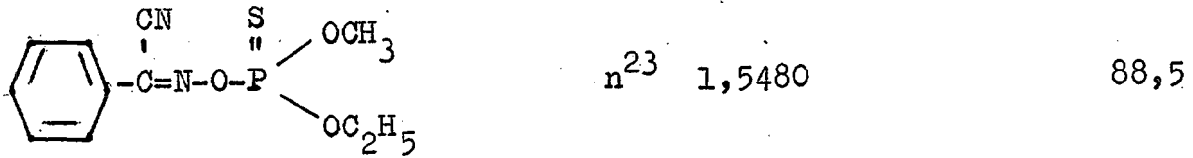


-93-

23 FEB.

Constitución

Propiedades físicas

Rendimiento
(% de la teoría)

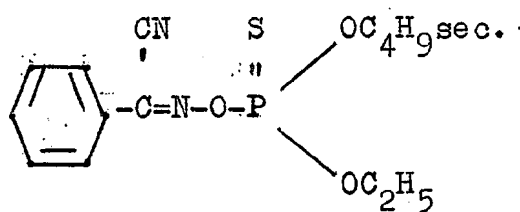
323458



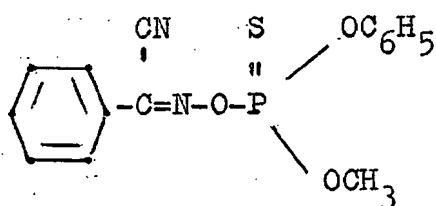
-94-

Constitución

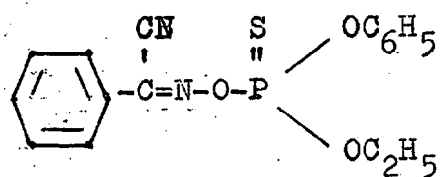
Propiedades físicas

Rendimiento
(% de la teoría) n^{23} 1,5382

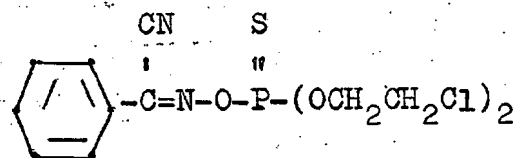
86,0

 n^{23} 1,5549

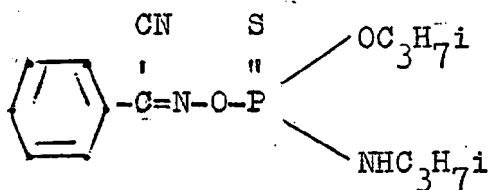
74,5...

 n^{23} 1,5798

74,5

 n^{22} 1,5658

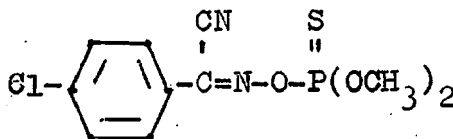
99

EJEMPLO 4 -

Se suspenden 81 g (0,48 Mol) de la sal sódica de α -oximino-fenilacetnitrilo en 500 cc de acetonitrilo, a esta suspensión se gotean, enfriando a máximo 30°C, 86 g (0,4 mol) de cloruro de O-isopropil-i-monoisopropilamido-tionofosforilo, la mezcla se vierte en agua después de agitar durante una hora y el aceite precipitado se recibe en benceno. La solución bencénica se lava con agua y sosa cáustica 2N la fase orgánica se seca sobre sulfato sódico y el disolvente se retira bajo presión reducida. Como residuo queda el O-isopropil-N-monoisopropiltionofosforil-oximinofenilacetnitrilo en forma de un aceite viscoso, amarillo claro con el índice de refracción n_D^{22} 1,5432 que cristaliza lentamente y después funde a 35°C.

Análisis:

Calculado para un peso molecular de 325,4:	P 9,52 %	S 9,85 %	N 12,91 %
Encontrado:	9,46 %	9,47 %	12,89 %

20. Ejemplo 5 -

73 g (0,36 Mol) de la sal sódica α -oximino-4-clorofenilacetnitrilo (obtenido según M.R. Zimmer-



- mann, Journal für praktische Chemie (2), tomo 66,
pág. 373 [1902] se suspenden en 400 cc de acetona.
Enfriando se gotean, a 25 hasta 30°C, a esta suspen-
sión 48 g (0,3 Mól) de cloruro de O,O-dimetiltionofos-
forilo. Después de agitar durante una hora se vierte
5. la mezcla en agua y el aceite precipitado se recoge
en benceno. La solución bencénica se lava con agua
y sosa caustica 2N, se seca sobre sulfato sódico y se
destila el disolvente bajo presión reducida. El resi-
10. duo de destilación se enfría a 0°C, se frota con éter
de petróleo, se aspira el cristalizado y se recrista-
liza en una mezcla de éter/éter de petróleo, con lo
que se obtiene el O,O-dimetiltionofosforil- α -oximino-
-4-clorofenilacetonitrilo en forma de cristales bastos
15. del punto de fusión 47°C. El rendimiento asciende a
48 g (52,5% de la teoría).

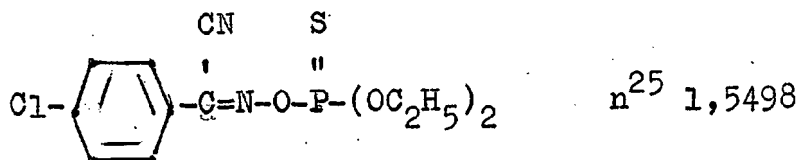
Análisis:

	Calculado para un peso			
	molecular de 304,7:	Cl	11,64%	S 10,53% N 9,20%
20.	Encontrado:		11,84%	10,95% 9,25%

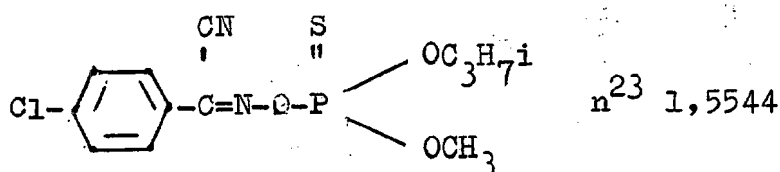
En forma análoga se obtienen los compues-
tos siguientes:

Constitución

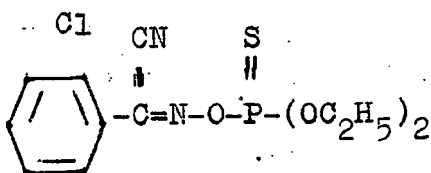
Propiedades físicas

Rendimiento
(% de la teoría)

74



83...

Ejemplo 6 -

- a) A una suspensión de 85 g (0,36 Mol) de la sal sódica de α -oximino-2-clorofenilacetoni-trilo (obtenido según M.R. Zimmermann, Journal für praktische Chemie (2), Tomo 66, pág. 377 [1902] en 5. 250 cc de acetona se gotean a 20 hasta 30°C enfriando 57 g (0,3 Mol) de cloruro de O,O-dietiltionofosforilo y la mezcla se vierte en agua después de agitar durante una hora. El aceite precipitado solidifica rápidamente en forma cristalina. El cristalizado se aspira y se lava con agua. Mediante recristalización de una 10. mezcla de éter/éter de petróleo se obtiene el O,O-dietiltionosoforil- α -oximino-2-clorofenilacetoni-trilo en for-

323458



-98-

ma de pesados cristales incoloros del punto de fusión 64°C. El rendimiento asciende a 90 g (90% de la teoría).

Análisis:

Calculado para un peso

5. molecular de 332,8: P 9,30% N 8,41% Cl 10,65%

Encontrado: 9,65% 8,93% 10,76%

- b) A una solución de 122 g (0,6 Mol) de la sal sódica del α -oximino-2-clorofenilacetoni-trilo en 600 cc de agua se gotean en rápida secuencia 94 g (0,5 Mol) de cloruro de O,O-dietil-tionofosforilo. En el transcurso de tres horas sube la temperatura de reacción de 24 a 27°C. Para completar la reacción se sigue agitando la mezcla aún durante 20 horas. El producto precipitado inicialmente en forma aceitosa, solidifica así en forma cristalina. Los cristales se aspiran y se lavan con éter de petróleo. El O,O-dietiltionofosforil- α -oximino-2-clorofenilacetoni-trilo se obtiene así en forma de finos cristales incoloros del punto de fusión 65-66°. El rendimiento asciende al 64,3% de la teoría.
- 10.
- 15.
- 20.

Empleando la sal sódica del α -oximino-2-clorofenilacetoni-trilo, así como los correspondientes cloruros de (tiono)fosforilo, -(fosfonilo) se obtienen en igual forma los compuestos siguientes:

323458

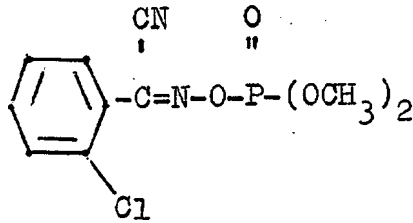


-99-

Constitución

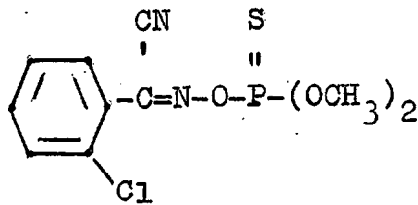
Propiedades físicas

Rendimiento
(% de la teoría)



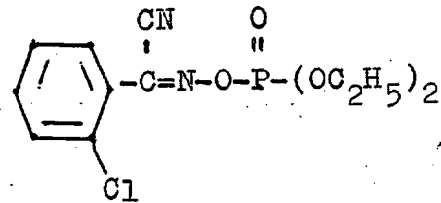
n^{21} 1,5315

56,3



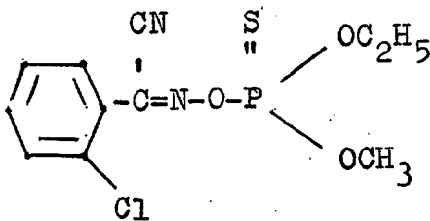
n^{21} 1,5547

78,8



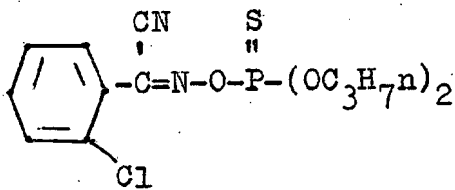
Fp. 52-53°C

83,5



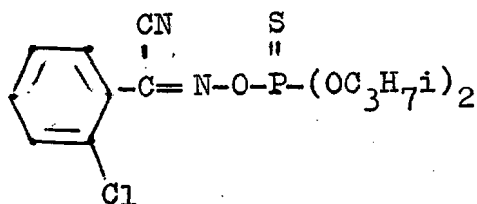
n^{21} 1,5508

91,8



n^{21} 1,5295

73,0



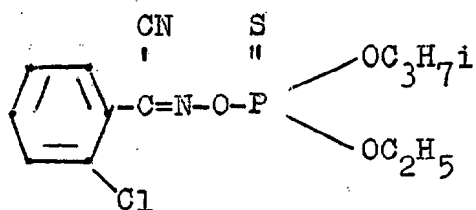
n^{21} 1,5356

93,8

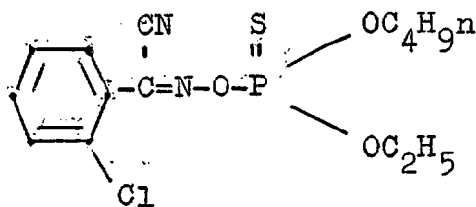


Constitución

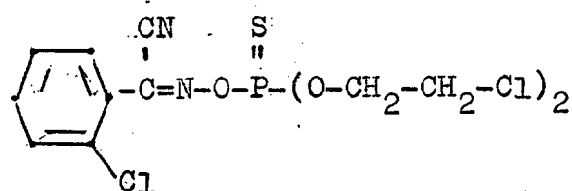
Propiedades físicas

Rendimiento
(% de la teoría) n^{21} 1,5398

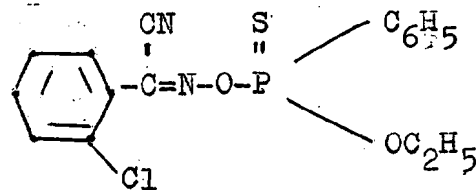
94,4

 n^{21} 1,5292

89,9

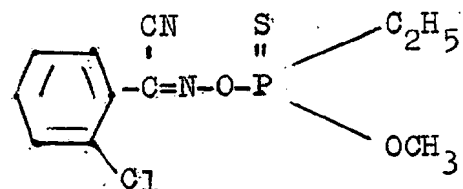
 n^{21} 1,5641

84,5

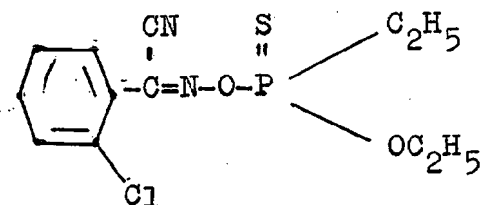


Fp. 63-64°C

85,7

 n^{21} 1,5657

77,5

 n^{21} 1,5641

84,5

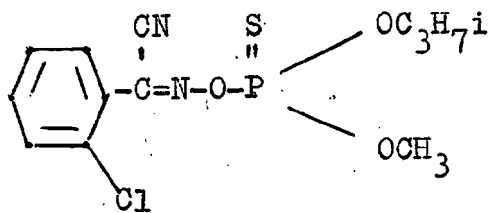
323458



Constitución

Propiedades físicas

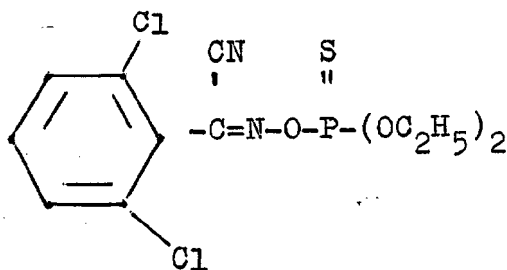
Rendimiento
(% de la teoría)



n_D^{23} 1,5432

76,5

Ejemplo 7 -



5. Se suspenden 57 g (0,24 Mol) de la sal sódica del α -oximino-2,6-diclorofenilacetoni-
 250 cc de acetona, a esta suspensión se gotean a máximo
 30°C, enfriando, 38 g (0,21 Mol) de cloruro de O,O-dietil-
 tionofosforilo, después de agitar a continuación duran-
 te media hora se vierte la mezcla en agua y ésta se re-
 nueva varias veces, con lo que el producto solidifica
 en forma cristalina. Después de mezclar con éter de pe-
 10. tróleo se aspira el cristalizado. El rendimiento ascien-
 de a 44 g (72% de la teoría). Mediante recristalización
 en una mezcla de éter/éter de petróleo se obtiene el
 O,O-dietiltionofosforil- α -oximino-2,6-diclorofenilace-
 tonitrilo en forma de pesados cristales incoloros del
 15. p.f. 58°C.

323458

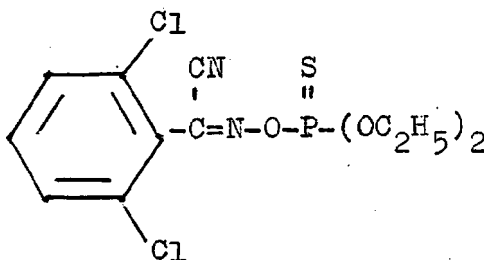
-102-

Análisis:

Calculado para un peso molecular de 367,2: N 7,63% Cl 19,31% S 8,73%

Encontrado: 7,55% 19,31% 8,95%

5. El α -oximino-2,6-diclorofenilacetoni-trilo, necesario como material de partida, se puede obtener por ej. de la manera siguiente:
- 242 g (1,3 Mol) de cianuro de 2,6-dicloro-benzoilo (P.f. 75 hasta 76°C, obtenido de cloruro de 2,6-diclorobenzoilo y cianuro potásico) se disuelven en 2 litros de eter. Después de agregar la cantidad de solución de metilato sódico correspondiente a 1,43 Mol de sodio a 25 hasta 30°C, enfriando, se gotean en la mezcla de reacción 153 g (1,3 Mol) de nitrito isodámico enfriando simultáneamente a 20 hasta 25°C. Se agita durante la noche y el disolvente se destila. El residuo se disuelve en mucha agua. Para retirar el cianuro de 2,6-diclorobenzoilo sin variar se agita la solución varias veces con cloruro metilénico. Al acidificar con ácido mineral se precipita el α -oximino-2,6-dicloro-fenilacetoni-trilo. Recristalizando en benceno se obtienen hojitas incoloras del punto de fusión 156°C. El rendimiento asciende a 73 g (25,3 % de la teoría). Se trata en el producto obtenido posiblemente del correspondiente producto antisimétrico.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Ejemplo 8 -

323458 23 FEB



-103-

- 78 g (0,36 Mol) de α -ciano-2,6-dicloro-benzaldoxima (P.f. 118 hasta 120°C; obtenida según las indicaciones de la patente belga 598.730 de α -2,6-triclorobenzaldoxima y cianuro sódico; se trata aquí posiblemente del compuesto simétrico) se disuelven en 400 cc de acetona. Después de introducir 60 g (0,42 Mol) de carbonato potásico finamente pulverizado se agita la mezcla durante media hora a temperatura ambiente, se gotean a continuación enfriando a 25 hasta 30°C 57 g (0,3 Mol) de cloruro de O,O-dietiltionofosforilo a la mezcla de reacción, se agita esta última aún durante una hora, se vierte en agua y el aceite precipitado se recibe en benceno. Después de la elaboración repetidas veces descrita en los ejemplos anteriores se obtiene un aceite que, al frotar con éter de petróleo, solidifica en forma cristalina. El O,O-dietiltionofosforil- α -oximino-2,6-diclorofenilacetónitrilo se precipita en forma de cristales amarillentos del punto de fusión 34°C. El rendimiento asciende a 90 g (82% de la teoría).

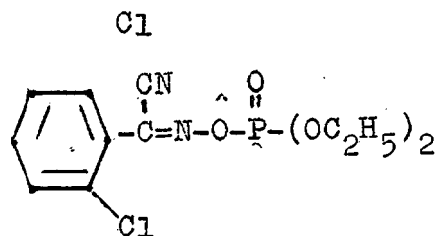
Análisis:

Calculado para un peso molecular de 367,2:	N 7,63%	Cl 19,31%	S 8,73%
Encontrado:	7,69%	19,06%	9,04%

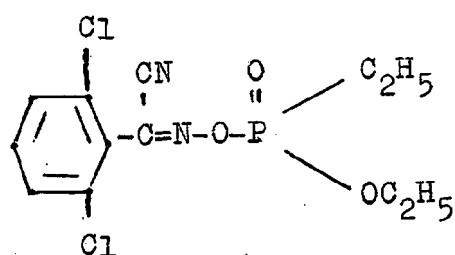
25. Empleando α -ciano-2,6-diclorobenzaldioxima se pueden obtener además los compuestos siguientes:

Constitución

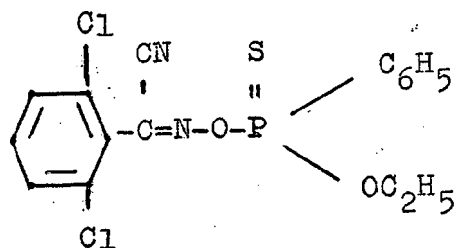
Propiedades físicas

Rendimiento
(% de la teoría)n²⁷ 1,5394

60

n²⁷ 1,5223

68,5



--

11,6

En forma análoga se forman del α -oximino-3,4-diclorofenilacetnitrilo (p.f. 116°C) ó bién de un α -oximino-tricloroacetnitrilo (p.f. 168 hasta 169°C) que se obtienen de los correspondientes cloruros bencílicos con cianuro sódico según métodos conocidos, los compuestos siguientes:

5.

323458

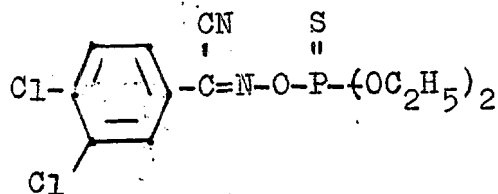


1366

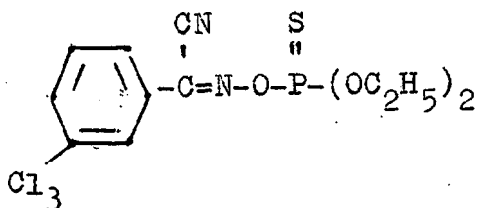
-105-

Constitución

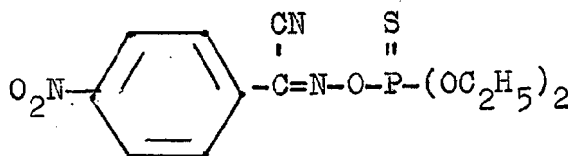
Propiedades físicas

Rendimiento
(% de la teoría) $n^{24} 1,5776$

89

 $n^{22} 1,5578$

83

Ejemplo 9 -

5.

Se disuelven 91 g (0,48 Mol) de α -oximino-4-nitrofenilacetnitrilo (p.f. 164 hasta 165°C; obtenido según M.R. Zimmermann, Journal für praktische Chemie (2), Tomo 66, pág. 371 [1902] en 700 cc de acetona y después de introducir 79 g (0,57 Mol) de carbonato potásico finamente pulverizado se agita la mezcla enfriando a 20°C aún durante media hora. Cristaliza así la sal potásica fuertemente teñida del compuesto oximínico. La

10.

suspensión aún se puede agitar difícilmente. Enfriando ulteriormente se mezcla la mezcla de reacción, a 20 hasta 25°C, con 76 g (0,4 Mol) de cloruro de O,O-dietiltionofosforilo y se agita después durante media hora a

323458

-106-



- temperatura ambiente. La suspensión se puede así volver a agitar de nuevo y se aclara. A continuación se vierte la mezcla de reacción en agua, se recibe el aceite precipitado en benceno, la solución bencénica se agita dos veces con sosa cáustica 2N y se lava después con agua hasta la reacción neutra. Después de secar la fase orgánica sobre sulfato sódico se destila el disolvente. Quedan 105 g (76,5 % de la teoría) de O,O-dietiltionofosforil- α -oximino-4-nitrofenilacetoni-
5. nitrilo como aceite marrón oscuro, viscoso con el índice de refracción n^{21} 1,5646.
- 10.

Análisis:

Calculado para un peso molecular de 343,2:

N 12,24% S 9,34% P 9,02%

15.

Encontrado: 12,18% 9,48% 9,05%

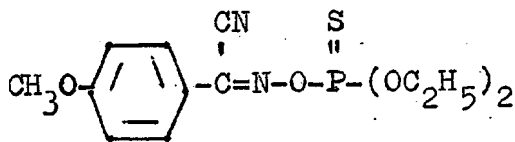
En forma análoga a como descrito en el ejemplo 1 se pueden obtener de la sal sódica del α -oximino-4-metoxi (p.f. 81°C), α -oximino-4-metil-mercapto (p.f. 112°C) y α -oximino-1-naftilacetoni-

20. nitrilo los siguientes compuestos:

Constitución

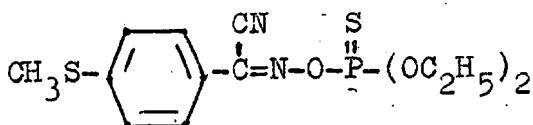
Propiedades físicas

Rendimiento
(% de la teoría)



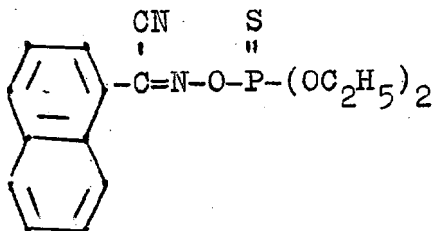
n^{22} 1,5545

71,5



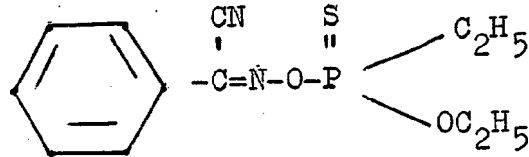
n^{21} 1,5790

84



n^{22} 1,5858

73,5

Ejemplo 10 -

5. A una suspensión de 81 g (0,48 Mol) de la sal sódica de α -oximinofenilacetonitrilo en 200 cc de acetona se gotean enfriando a 25 hasta 30°C, 69 g (0,4 Mol) de cloruro de etil-O-etil-tionofosforilo, la mezcla se vierte en agua, después de agitar durante una hora a temperatura ambiente y el aceite precipitado se recoge en benceno. La solución bencénica se lava con agua y sosa cáustica 2N, se seca sobre sulfato sódico y el disolvente se destila bajo presión más reducida. Quedan 109 g (97,5 g de la teoría) de etil-O-etil-tionofosfonil- α -oximinofenilacetonitrilo como aceite color naranja con el índice de refracción n_D^{24} 1,5556.

Análisis:

15. Calculado para un peso molecular de 382,3: P 10,97% S 11,36% N 9,92%
Encontrado: 11,17% 11,74% 9,68%

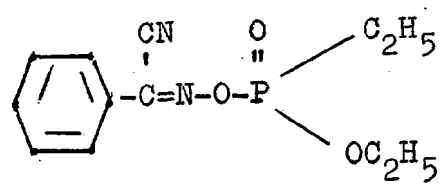
20. En forma análoga se obtienen por reacción con los correspondientes cloruros de (tiono)-fosfonilos los compuestos siguientes:



Constitución

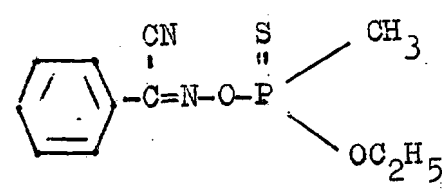
Propiedades físicas

Rendimiento (% de la teoría)



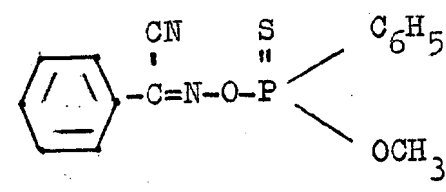
n²² 1,5149

75,5



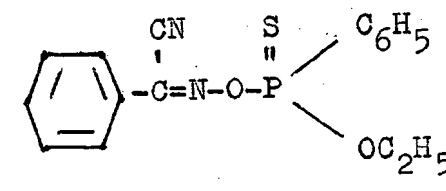
n²⁴ 1,5625

72,5



n²³ 1,6064

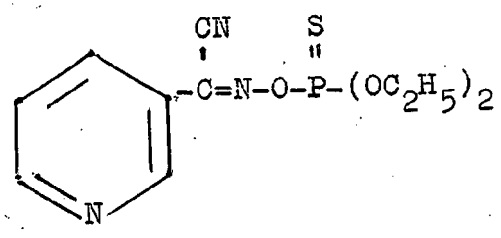
84



n²³ 1,5964

69

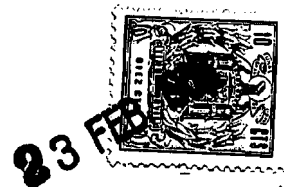
Ejemplo 11 -



5. 81 g (0,48 Mol) de la sal sódica de α -oxi-
 mino-3-piridil-acetonitrilo (obtenida de cianuro piridil-
 -3-metílico y nitrito isoamílico en presencia de metilato
 sódico; p.f. del compuesto α -oximino 239°C bajo descom-
 posición) se suspenden en 500 cc de acetona. A esta sus-

323458

-109-



5. pensión se gotean enfriando con agua de hielo 76 g (0,4 Mol) de cloruro de O,O-dietil-tionofosforilo, después de agitar durante una hora se vierte la mezcla en agua y el aceite precipitado se recoge en benceno. La solución bencénica se lava con agua y solución de sosa caustica 2N y a continuación se seca sobre sulfato sódico. Después de destilar el disolvente se obtienen 110 g (92,2% de la teoría) del O,O-dietiltionofosforil- α -oximino-3-piridil-acetonitrilo en forma de un aceite teñido de color marrón hasta naranja con el índice de refracción n^{23} 1,5341.

Análisis:

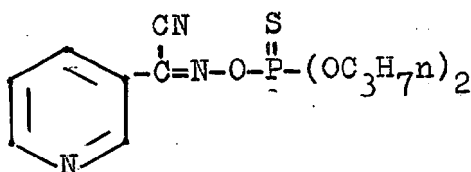
15. Calculado para un peso molecular de 299,3: P 14,04 % S 10,71 % N 10,35%
 Encontrado: 13,59 % 10,75 % 10,17%

En igual forma se obtiene por reacción con el correspondiente cloruro de O,O-di-n-propiltionofosforilo el compuesto siguiente:

Constitución

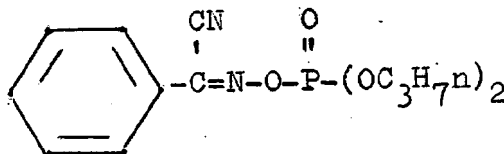
Propiedades físicas

Rendimiento (% de la teoría)

 n^{23} 1,5309

79,7

Ejemplo 12 -



323458 23



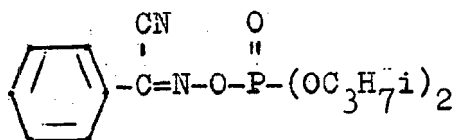
-110-

- Una suspensión de 68 g (0,4 Mol) de la sal sódica de α -oximinofenilacetnitrilo en 450 cc de acetona se mezcla a 25 hasta 30°C gota a gota con 67 g (0,33 Mol) de cloruro de O,O-di-n-propilfosforilo.
5. Después de agitar la mezcla durante una hora a temperatura ambiente se vierte en agua y el aceite precipitado se recoge en benceno. La solución bencénica se lava con agua y sosa cáustica 2N. Después de lavar nuevamente con agua hasta la reacción neutra se seca la capa orgánica sobre sulfato sódico y el disolvente se destila.
10. Queda 95 g (92% de la teoría) de O,O-di-n-propilfosforil- α -oximinofenilacetnitrilo en forma de un aceite amarillo claro con el índice de refracción n^{22}_D 1,5055.
- Análisis:
15. Calculado para un peso molecular de 310,3: P 9,98% N 9,03%
- Encontrado: 10,41% 8,73%
- En forma análoga se obtiene por reacción con cloruro de O,O-di-isopropilfosforilo el compuesto siguiente:
20. te:

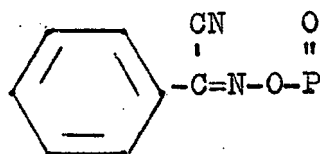
Constitución

Propiedades físicas

Rendimiento (% de la teoría)

 n^{22}_D 1.4925

92

Ejemplo 13 - C_2H_5 OC_2H_5

323458

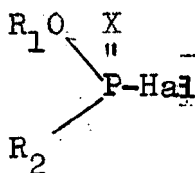
2.



-111-

- Se suspenden 81 g (0,48 Mol de la sal sódica de α -oximino-fenilacetnitrilo en 500 cc de acetona, a esta suspensión se gotean, enfriando a 25 hasta 30°C, 63 g (0,4 Mol) de cloruro de etil-O-etil-fosfonilo (P.ebullición₂ 54°C), la mezcla se vierte,
5. después de agitar durante una hora, en agua, el aceite precipitado se recoge en benceno, la solución bencénica se lava con agua y sosa cáustica 2N y la mezcla de reacción se elabora en la forma repetidas veces descrita.
10. Después de destilar el disolvente quedan 85 g (75,5% de la teoría) de etil-O-etilfosfonil- α -oximinofenil-acetonitrilo como aceite amarillo tirando a naranja con el índice de refracción n^{22} 1,5149.
- N O T A
15. 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.
20. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania número F 46.446 IVb/12o de 26 de junio de 1.965 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES DEL ACIDO FOSFORICO, FOSFONICO O BIEN TIONOFOSFORICO O TIONOFOSFONICO"; caracterizándose por lo siguiente:
30. 1ª - Procedimiento para la obtención de és-

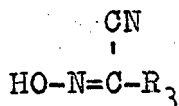
teres del ácido fosfórico, fosfónico o bien tionofosfórico ó tionofosfónico, caracterizado, porque halogenuros de fosforilo, fosfonilo o bien tionofosforilo o tionofosforilo de fórmula general



23



5. se hacen reaccionar con α -oximino-amilacetonitrilo de fórmula



10. en forma de sus sales o bien en presencia de aceptores de ácido, significando en las fórmulas de arriba R_1 un resto alquílico con 1 hasta 6 átomos de carbono, recto o ramificado, en caso dado sustituido una ó varias veces por halógeno, R_2 un radical alquilo o alcoxi con 1 hasta 4 átomos de carbono, además un resto de alquiloamino inferior, dialquilamino o bien un resto de fenilo, fenoxi, ciclohexil o ciclohexoxi, mientras que
15. R_3 representa un resto fenilo en caso dado sustituido por 1 hasta 3 átomos de halógeno, radicales de alquilo inferior, alcoxi, alquilmercapto y/o nitro, así como un resto naftilo o bien piridilo, X significa un átomo de oxígeno o azufre y Hal un átomo de halógeno.

20. 2ª - Procedimiento para la obtención de ésteres del ácido fosfórico, fosfónico o bien tionofosfórico o tionofosfónico, tal y como queda substancial-

323458

-113-

mente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

23 FEB. 1966

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY

Ap. P. Firmador: E. Hernández Ruiz

23 FEB

