

F.C. 12-II-75

PATENTE DE INVENCION

Le A 14 355-Sp.



413563

Int. Cl.: COFF//A01N

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES DE ACIDOS

NAFTISOXAZOL-TIONOFOSFORICOS.

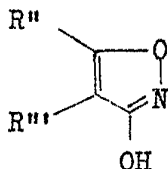
A 4 413.566 760116 A 01 N 9/36

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos ésteres de ácidos naftisoxazol-tionofosfóricos que muestran una actividad insecticida, acaricida y larvicida.

5. Ya es conocido que ésteres de ácidos benzisoxazol-

- 413566



(III)

5. en presencia de agentes ligadores de ácidos o en forma de las correspondientes sales alcalinas, alcalino-térreas o de amonio, teniendo en las precitadas fórmulas R, R', R'' y R''' los significados arriba definidos y representando Hal un átomo de halógeno, preferiblemente un átomo de cloro.

10. Sorprendentemente, los ésteres de ácidos naftisoxazol-tionofosfóricos, según la invención muestran un mejor efecto insecticida, acaricida y larvicida, particularmente también contra insectos dañinos para provisiones y antihigiénicos, que los compuestos anteriormente conocidos de una constitución análoga y de igual orientación de actividad. Sobre todo, los productos son aplicados también con buen resultado en el sector de la veterinaria contra parásitos en animales (ectoparásitos), tales como larvas parasitarias de moscas.

15. Por consiguiente, las sustancias según el invento re presentan un verdadero enriquecimiento de la técnica. Además, los nuevos compuestos contribuyen a una reducción de la gran necesidad de sustancias activas siempre nuevas en la tarea de la campaña antiparásita. Esta necesidad, se debe a que a los productos que se encuentran en el comercio, justamente también en atención a cuestiones de la protección del medio ambiente, se imponen exigencias cada vez más severas, tales como una baja toxicidad para animales de sangre ca-

20.

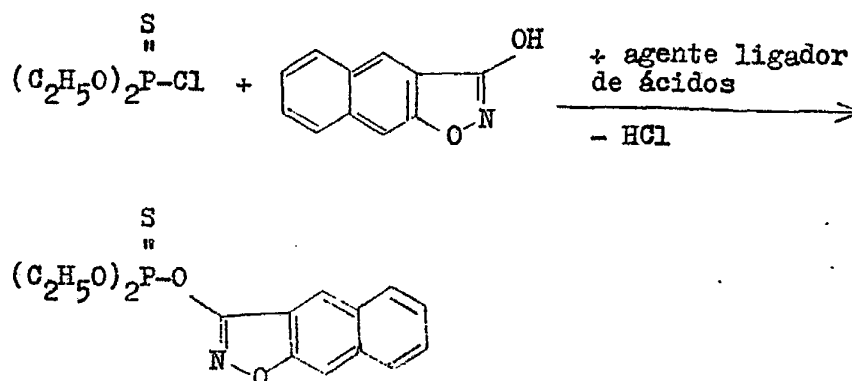
25.



liente y una baja fitotoxicidad, una descomposición rápida en y sobre las plantas en breves tiempos de carencia, una eficacia contra parásitos resistentes, así por ejemplo, en el transcurso de los años en diversas regiones las larvas de moscardas llegaron a ser resistentes a los carbamatos y a los ésteres de ácidos fosfóricos hasta ahora aplicados para combatir las mismas, de modo que en muchos casos el resultado de la lucha contra dichas larvas es discutible.

5. Para asegurar una cria económica de ganado en las regiones de ataque, por ésto, existe una necesidad de agentes, mediante los cuales pueden combatirse con seguridad las larvas de moscarda también de especies resistentes, por ejemplo del Genus *Lucilia*. Llegó a ser altamente resistente a los ésteres de ácidos fosfóricos y a los carbamatos hasta ahora aplicados, por ejemplo la especie de Goondiwindi de *Lucilia cuprina*. Las sustancias activas según el invento, por otra parte, son eficaces contra las especies tanto normalmente sensibles, como también resistentes de las larvas de moscarda.

10. Si, como materiales de partida, se emplean cloruro de éster de ácido O,O-dietil-tionofosfórico y 3-hidroxinaft(2,3-d)isoxazol, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:



413566



- 5 -

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

5. En estas fórmulas, sin embargo, R y R' representan preferiblemente radicales alquilo lineales o ramificados con 1 a 4 átomos de carbono y R'' y R''' forman conjuntamente un anillo de nafteno que está enlazado con el radical isoxazol preferiblemente en la posición 1,2-d, 2,1-d ó 2,3-d.
10. Los halogenuros de ésteres de ácidos O,O-dialquiltionofosfóricos (II) y los derivados de naft-isoxazol (III), requeridos como sustancias de partida, son conocidos de la literatura y pueden ser preparados según métodos usuales.
15. Como ejemplos de los halogenuros de ésteres de ácidos tionofosfóricos aplicables según el procedimiento, en detalle sean mencionados: los cloruros de los ésteres de los ácidos O,O-dimetil-, O,O-dietyl-, O,O-di-n-propil-, O,O-di-isopropil-, O,O-di-n-butyl-, O,O-di-isobutyl-, O,O-di-sec-butyl-, O,O-di-ter-butyl-, O-etyl-O-n-propil-, O-etyl-O-isopropil- y O-n-propil-N-n-butyl-tionofosfóricos.
20. En cuanto a naftisoxazoles entran en consideración, por ejemplo: los 3-hidroxi-naft(2,3-d)-, (1,2-d)- y (2,1-d)-isoxazoles.
25. El procedimiento de producción es realizado preferiblemente con el empleo concomitante de disolventes y diluyentes apropiados. Como tales entran en consideración prácticamente todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen particularmente los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, eventualmente clorados, tales como benceno, tolueno, xileno, bencina, cloruro de metileno, cloroformo,
- 30.



tetracloruro de carbono, clorobenceno; los éteres, por ejemplo éter dietílico, éter dibutílico, dioxano; además, las cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metil-isopropilcetona y metilisobutilcetona, además, los nitrilos, tales como acetonitrilo y propionitrilo.

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

10. La temperatura de reacción puede variar dentro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja a temperaturas entre 10° y 100°C, preferiblemente entre 40° y 70°C.

15. La reacción se lleva a cabo comunmente a la presión normal.

20. Para la realización del procedimiento, por lo general, se aplica el 3-hidroxi-naftisoxazol en un exceso de un 10 % hasta un 30 %. Los componentes se agregan uno a otro en uno de los disolventes arriba mencionados en presencia de un aceptor de ácidos y se agitan durante unas horas a una temperatura elevada. Después del enfriamiento se vierte la preparación en agua, se la recoge con un disolvente orgánico, por ejemplo benceno, y se lava la fase orgánica con lejía sódica, para entonces elaborar la mezcla de reacción según métodos usuales.

25. Las sustancias según el invento se presentan en forma cristalina y pueden ser caracterizadas terminantemente por su punto de fusión.

30.

413566



5. Como ya se ha mencionado varias veces, los nuevos productos se distinguen por una sobresaliente eficacia insecticida, acaricida y larvicida, así como por un efecto duradero contra parásitos de plantas y de provisiones y antihigiénicos. Son eficaces contra insectos tanto chupadores, como mordedores y contra ácaros (Acarina). Además, muestran una baja toxicidad para animales de sangre caliente y una baja fitotoxicidad.
10. Como ectoparásitos en animales, de la clase de los insectos, sean mencionadas las larvas de dípteros que habitan como parásitos en animales de sangre caliente, tales como por ejemplo *Lucilia sericata*, *Lucilia cuprina* - especies sensibles y resistentes -, *Chrysomya chloropyga* y larvas de tábanos, tales como por ejemplo *Hypoderma*
15. *bovis*.
20. La aplicación de las sustancias activas en el sector de veterinaria, es efectuada en forma usual, por ejemplo, por espolvoreo, pulverización o rociada, regado o baño de lluvia, nebulización o en un baño de inmersión. A las formulaciones o soluciones listas para el uso pueden agregarse bajo mezclamiento otras sustancias auxiliares, diluyentes y/o agentes tensioactivos o sustancias activas, tales como insecticidas o desinfectantes.
25. Por estas razones, los compuestos según la invención pueden ser aplicados con buen resultado como agentes antiparásitos en la protección de plantas y de provisiones, en el sector de la higiene y de la veterinaria.

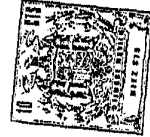
4843566



- Entre los insectos chupadores se encuentran esencialmente los pulgones y piojuelos (aphidae), tales como el pulgón verde del duraznero (*Myzus persicae*), el pulgón negro de las habas (*Doralis Fabae*), el pulgón de la avena (*Rhopalosiphumpadi*), el pulgón de guisantes (*Macrosiphum silanifolii*); además el pulgón de agalla de groselleros (*Cryptomyzus Korschelti*), el pulgón harinoso de manzanos (*Sappaphis mali*), el pulgón harinoso de ciruelos (*Hyalopterus arundinis*) y el pulgón negro de cerezos (*Myzus cerasi*); además, las cochinillas y los pulgones pegajosos (*Coccina*), por ejemplo, el pulgón de hiedra (*Aspidiotus hederæ*) y las especies *Lecanium hesperidum* y *Pseudococcus maritimus*, los tinasópteros, tales como *Hercinothrips femoralis* y las chinches, por ejemplo, la chinche de remolacha (*Piesma quadrata*), la chinche de algodón (*Dysdercus intermedius*), la chinche de cama (*Cimex lectularius*), la chinche fiera (*Rhodnius prolixus*), la chinche de Chagas (*Triatoma infestans*); además las cigarras, tales como *Euscelis bilobatus* y *Nephotettix bipunctatus*.

- En cuanto a los insectos mordedores, se han de mencionar principalmente, las orugas de mariposas (Lepidóptera), tales como el arañuelo de las coles (*Plutella maculipennis*), la esfinge esponja (*Lymantria dispar*), la esfinge ano de oro (*Euproctis chrysorrhoea*) y la esfinge caracol (*Melacosoma neustria*); además la noctuela de las coles (*Mamestra brassicae*) y la noctuela de la siembra (*Agrotis segetum*), la gran piéride de las coles (*Pieris brassicae*), la pequeña géometra (*Cheimatobia brumata*), el gusano de algodón egipcio (*Prodenia litura*), la tor-

49-3500



- cedora de hojas de encina (*Tortrix viridana*) y el gusano de antiope (*Laphygma frugiperda*); además, la polilla de hilados (*Hiponomeuta padella*), la polilla de harina (*Ephastia Hühniella*) y la gran polilla de cera (*Galleria mellonella*).
5. Además, pertenecen a los insectos mordedores los coleópteros, por ejemplo, el gorgojo (*Sitophilus granarius* = *Calandra granaria*), la dorifora (*Leptinotarsa decamlineata*) el coleóptero de romaza (*Gastrophysa viridula*), la crisomela de hojas de rábanos picantes
10. (*Phaedon cochlearias*), el coleóptero brillante de colza (*Meligethes seneus*), el coleóptero de frambuesos (*Byturus tomentosus*), el coleóptero de habichuelas (*Bruchitis* = *Acanthoscelides obtectus*), el desmesto (*Dermetes frischi*), el coleóptero de Krapra (*Trogoderma granarium*), el
15. coleóptero pardo rojizo de la harina de arroz (*Tribolium castaneum*), el coleóptero de maíz (*Calandra* o *Sitophilus zeamais*), el anobio de pan (*Stegobium paniceum*), el tenebrión común (*Tenebrio molitor*) y el gorgojo chato (*Oxyzaepphilus surinamensis*), pero también las especies que
20. habitan en la tierra, por ejemplo las larvas de los eláteros (*Agriotes spec.*) y las larvas de los abejorros (*Mololontha mololontha*), las cucarachas, tales como la cucaracha alemana (*Blatella germánica*), la cucaracha americana (*Periplaneta americana*), la cucaracha de Madeira (*Leucophaea* o *Rhyparobia madeiras*), la cucaracha
25. oriental (*Blatta orientalis*), la cucaracha gigante (*Blaberus giganteus*) y la cucaracha negra (*Blaberua fuscus*), así como *Hanschoutedenia flexivitta*, además, los ortópteros, por ejemplo, el grillo (*Gryllus domesti-*
30. *cus*), las termitas, tales como la termita blanca de la



tierra (*Reticulitermes flavipes*) y los himenópteros, tales como las hormigas, por ejemplo, la hormiga de las praderas (*Lasius niger*).

- Los dípteros comprenden esencialmente las moscas, tales como la mosca de bagazo de manzanos (*Drosophila melanogaster*), la mosca de las frutas del Mediterráneo (*Ceratitis capitata*), la mosca doméstica (*Musca domestica*), la pequeña mosca doméstica (*Fannia canicularis*), la mosca brillante (*Phormia aegina*) y la moscarda (10. *Calliphora erithrocephala*), así como el tábano (*Stomoxys calcitrans*) además los mosquitos, por ejemplo, los cénzalos, tales como el mosquito de la fiebre amarilla (*Aedes aegypti*), el mosquito doméstico (*Culex pipiens*) y el mosquito de la malaria (*Anopheles Stephensi*).

15. A los ácaros (*Acari*) pertenecen particularmente los ácaros hiladores (*Tetranychidae*), tales como el ácaro hilador de habichuelas (*Tetranychus telarius* = *Tetranychus urticae*), el ácaro hilador de frutales (*Paratetranychus pilosus* = *Panonychus ulmi*), los ácaros de 20. agallas, por ejemplo, el ácaro de agalla de groselleros (*Eriophyes ribis*) y los tarsonemidos, por ejemplo, el ácaro de las puntas de brotes (*Hemitarsonemus latua*) y el ácaro de ciclámenes (*Tarsonemus pallidus*), finalmente los aradores, tales como el arador de cuero (25. *Ornithodoros moubata*).

- En la aplicación contra insectos nocivos para la higiene y provisiones, particularmente moscas y mosquitos, los productos del procedimiento se distinguen, además, por un excelente efecto residual sobre madera y arcilla, 30. así como por una buena resistencia a álcalis sobre bases

- 11-413566



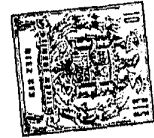
encaladas.

- Las sustancias activas según la invención pueden ser llevadas a las siguientes formulaciones usuales: tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas se preparan en forma en sí conocida, por ejemplo por mezclado de las sustancias activas con diluyentes, así como también solventes líquidos, gases licuados que se encuentran bajo presión y/o sustancias portadoras sólidas, eventualmente bajo utilización de agentes tensioactivos, o sea emulsionantes y/o dispersantes. En caso de utilización de agua como diluyente, pueden utilizarse, como disolventes auxiliares por ejemplo también solventes orgánicos. Como solventes líquidos entran básicamente en consideración: hidrocarburos aromáticos tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos, hidrocarburos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano o parafinas, por ejemplo fracciones de petróleo, alcoholes tales como butanol o glicol, así como los ésteres y éteres, cetonas, tal como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, solventes polares fuertes tales como dimetilformamida, dimetilsulfóxido, así como agua, bajo agentes diluyentes o portadores gaseosos licuados, se entienden aquellos líquidos que son gaseosos a temperatura normal y bajo presión normal, por ejemplo gases propulsores de aerosol, tales como hidrocarburos halogenados, por ejemplo freón, como portadores sólidos entran en consideración minerales naturales molidos tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulguita, montmorillonita o tierra de diatomeas y mine-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- rales sintéticos molidos tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos, como agentes emulsionantes entran en consideración emulsionantes no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres polioxietilénicos de
5. ácidos grasos, éteres polioxietilénicos de alcoholes grasos, por ejemplo éter alquilarilpoliglicólico, alquilsulfonatos, alquilsulfatos y arilsulfonatos, como agentes dispersantes, por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.
10. Las sustancias activas según el invento pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas.
- Por lo general, las formulaciones contienen entre 0,1 y 95 % en peso de sustancia activa, preferiblemente entre
15. 0,5 y 90 % en peso.
- Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, en forma de sus formulaciones o en las formas de aplicación de ellas preparadas, tales como soluciones listas para el uso, concentrados emulsionables, emulsiones,
20. suspensiones, polvos rociables, pastas, polvos solubles, agentes de espolvoreo y granulados. La aplicación es efectuada en la forma usual por ejemplo por rociada, pulverización, nebulización, espolvoreo, esparcimiento, fumigación, gasificación, riego, desinfección o incrustación.
25. Las concentraciones de la sustancia activa en las preparaciones listas para aplicar, pueden variar dentro de límites amplios. Por lo general, están entre 0,0001 y 10 %, preferiblemente entre 0,01 y 1 %.
- Las sustancias activas pueden ser aplicadas también con buen resultado en el procedimiento de volúmen
- 30.

413566



- 13 -

ultrabajo, donde es posible aplicar formulaciones de hasta un 95 % o hasta de un 100 %.

EJEMPLO A

5. Ensayo con larvas de Phaedon (efecto duradero después de la rociada)
- Disolvente: 3 partes en peso de acetona
- Emulsivo: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.
10. Para la producción de una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente que contiene la cantidad indicada del emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.
15. Se rocía la preparación de sustancia activa sobre hojas de col (*Brassica oleracea*) hasta su mojadura al grado de formación de gotas y sobre las hojas se colocan larvas de la crisomela del rábano picante (*Phaedon cochleariae*).
20. Al cabo de los tiempos indicados, se determina en % el grado de destrucción, significando 100 % que fueron matadas todas las larvas, mientras que 0 % significa que no fué matada ninguna larva.
- Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla.

413300

- 15 -



EJEMPLO B

Ensayo con *Plutella* (efecto duradero después de la rociada)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

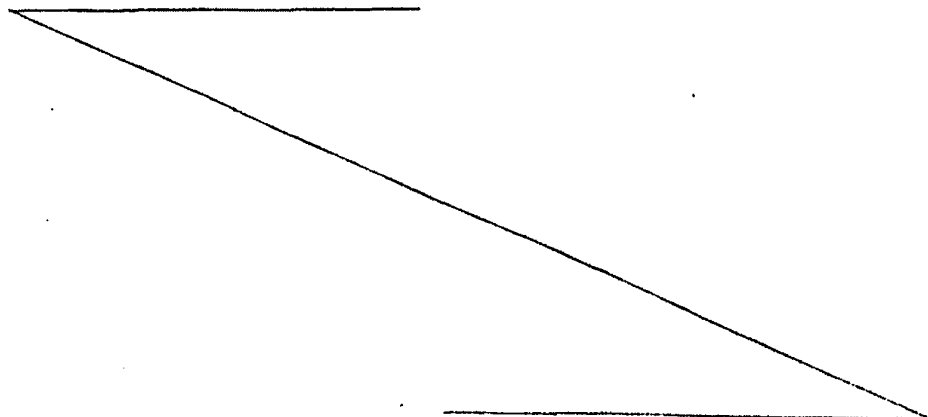
Emulsivo: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

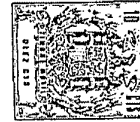
5. Para la producción de una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente que contiene la cantidad indicada del emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.
- 10.

Se pulveriza la preparación de sustancia activa sobre hojas de col (*Brassica oleracea*) hasta su mojadura al grado de rocío, y sobre las hojas se colocan orugas de la palomilla de las coles (*Plutella maculipennis*).

15. Al cabo de los tiempos indicados, se determina en % el grado de destrucción, significando 100 % que fueron matadas todas las orugas, mientras que 0 % significa que no fué matada ninguna oruga.

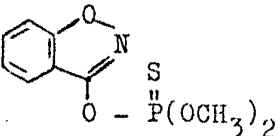
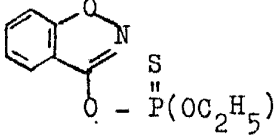
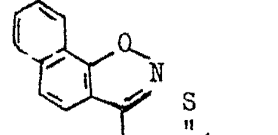
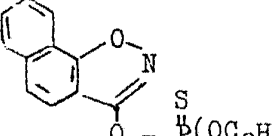
20. Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de la evaluación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla.





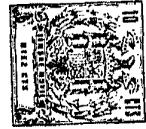
T a b l a 2

Efecto duradero después de la rociada / 0,05 % de
sustancia activa (*Plutella maculipennis* sobre
Brassica oleracea)

Sustancia activa	Destrucción en % al cabo de								
	4	8	11	15	18	22	25	29	días
 (conocida)	25	0							
 (conocida)	100	100	0						
	100	100	100	80	100	80	20		
	100	100	100	100	100	95	100	90	

413560

- 17 -



Ensayo con *Tetranychus* (resistente)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicol-éter.

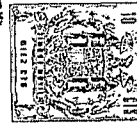
5. Para la producción de una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente que contiene la cantidad indicada del emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

10. La preparación de sustancia activa es pulverizada sobre plantas de habichuela (*Phaseolus vulgaris*) de una altura de 10 a 30 cm, hasta su mojadura al grado de formación de gotas. Estas plantas de habichuela están fuertemente atacadas por ácaros hiladores comunes (*Tetranychus urticae*) en todos sus estados de desarrollo.

15. Al cabo de los tiempos indicados, se determina la eficacia de la preparación de sustancia activa, contándose los ácaros muertos. El grado de destrucción así obtenido es indicado en %, significando 100 % que fueron matados todos los ácaros hiladores, mientras que 0 % significa que no fué matado ningún ácaro hilador.

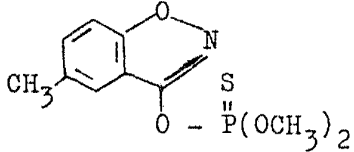
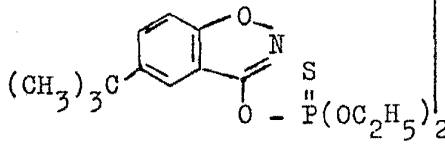
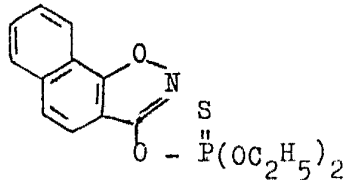
20. Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla.

25.



T a b l a 3

(Ensayo con Tetranychus / resistente)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 2 días
 <p>(conocida)</p>	0,1	0
 <p>(conocida)</p>	0,1	0
	0,1	98

EJEMPLO D

Ensayo de dosis letal DL_{100}

Insectos de ensayos: *Sitophilus granarius*

Disolvente: acetona.

5. Se recogen 2 partes en peso de la sustancia acti-

413566



- 19 -

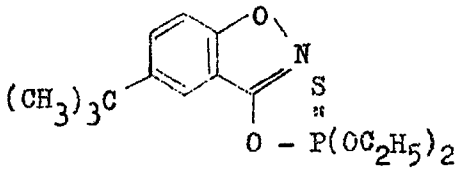
va en 1000 partes en volúmen de disolvente. Se diluye la solución así obtenida con disolvente ulterior hasta las concentraciones deseadas.

5. Con una pipeta se colocan 2,5 ml de la solución de sustancia activa en una placa de Petri. Sobre el fondo de la placa de Petri se encuentra un papel para filtrar de un diámetro de aproximadamente 9,5 cm. La placa de Petri queda abierta hasta que el disolvente se haya evaporado totalmente. Según la concentración de la solución de sustancia activa, resulta diferente la cantidad de sustancia activa por m² de papel para filtrar. Subsiguientemente se introducen unos 25 insectos de ensayo en la placa de Petri y se la cubre con una tapa de vidrio.
10. Se examina el estado de los insectos de ensayo al cabo de 3 días a contar de la iniciación de los ensayos. Se determina la destrucción en %.

15. Las sustancias activas, sus concentraciones, los insectos de ensayo y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla.

T a b l a 4

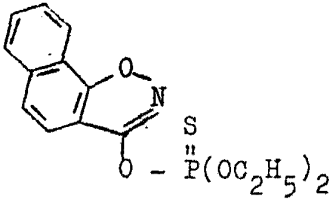
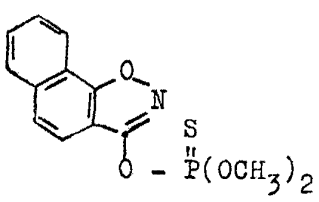
(Ensayo de dosis letal DL₁₀₀ / *Sitophilus granarius*)

Sustancia activa	Concentración de la sust. act. de la solución en %	Destrucción en %
 <p>(conocida)</p>	0,2	60



T a b l a 4 (Continuación)

(Ensayo de dosis letal DL₁₀₀ / Sitophilus granarius)

Sustancia activa	Concentración de la sust. act. de la solución en %	Destrucción en %
 <chem>C1=CC=C2C(=C1)N=C(N2)C(=O)S(=O)(OCC)OCC</chem>	0,2 0,02	100 100
 <chem>C1=CC=C2C(=C1)N=C(N2)C(=O)S(=O)(OC)OC</chem>	0,2 0,02	100 100

EJEMPLO E

Ensayo con larvas de mosquitos

Insectos de ensayo: Aedes aegypti - larvas

Disolvente: 99 partes en peso de acetona

5. Emulsivo: 1 parte en peso de bencilhidroxidifenilpoliglicoléter.

10. Para la producción de una preparación adecuada de sustancia activa, se disuelven 2 partes en peso de la sustancia activa en 1000 partes en volumen del disolvente que contiene el emulsivo en la cantidad arriba indicada. Se diluye la solución así obtenida con agua hasta la concentración más baja deseada.



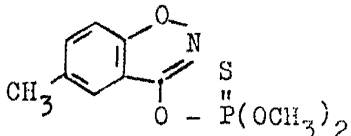
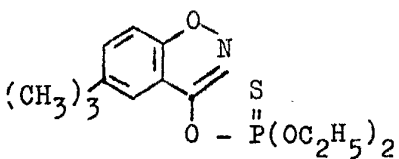
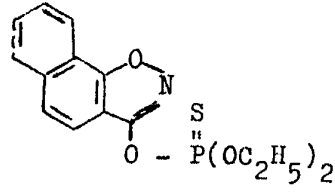
Se introducen las preparaciones acuosas de sustancia activa en vasos y subsiguientemente se colocan en cada vaso unas 25 larvas de mosquitos.

Al cabo de 24 horas, se determina en % el grado de destrucción, significando 100 % que fueron matadas todas las larvas, mientras que 0 % significa que no fué matada ninguna larva.

Las sustancias activas, sus concentraciones, los insectos de ensayo y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla.

T a b l a 5

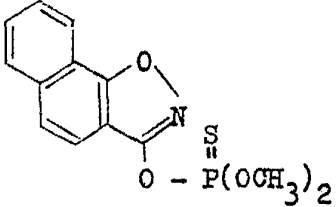
(Ensayo con larvas de mosquitos / *Aedes aegypti*)

Sustancia activa	Concentración de sust. act. de la solución en ppm	Grado de destrucción en %
 (conocida)	10 1 0,1	100 100 60
 (conocida)	10 1	100 80
	10 1 0,1 0,01 0,001	100 100 100 100 30



T a b l a 5 (Continuación)

(Ensayo con larvas de mosquitos / *Aedes aegypti*)

Sustancia activa	Concentración de sust. act. de la solución en ppm	Grado de destrucción en %
	10	100
	1	100
	0,1	100
	0,01	80

EJEMPLO F

Ensayo con larvas de moscas parasitarias

Disolvente: 35 partes en peso de etilenpoliglicolmonometil-éter.

5. Emulsivo: 35 partes en peso de nonilfenolpoliglicoléter.

10. Para la producción de una preparación adecuada de sustancia activa, se mezclan 30 partes en peso de la respectiva sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene la proporción arriba mencionada de emulsivo, y se diluye el concentrado así obtenido con agua hasta la concentración deseada.

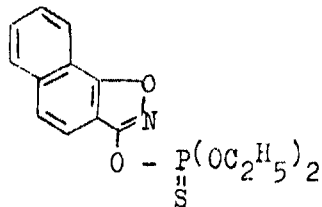
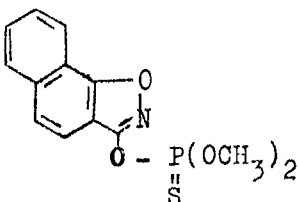
15. Unas 20 larvas de mosca (*Lucilia cuprina*) son introducidas en un tubito de ensayo que contiene aproximadamente 2 cm³ de musculatura de caballo. A esta carna de caballo se aplica 0,5 ml de la preparación de sustancia activa. Al cabo de 24 horas, se determina en % el grado de destrucción, significando el 100 % que fueron matadas todas las larvas, y el 0 % que no fué matada ninguna larva.



Las sustancias activas ensayadas, las concentraciones ensayadas y los resultados obtenidos surgen de la siguiente tabla.

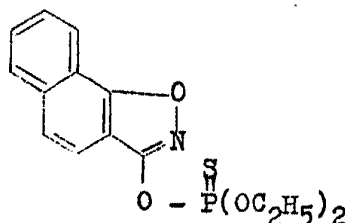
T a b l a 6

Ensayo con larvas de moscas parasitarias

Sustancia activa	Concentración de la sust. act. en ppm	Grado de destrucción en % (Lucilia cuprina)
	<p>100 10 1</p>	<p>100 >50 0</p>
	<p>100 30 10 3</p>	<p>100 100 <50 0</p>

5.

Ejemplo de Preparación 1



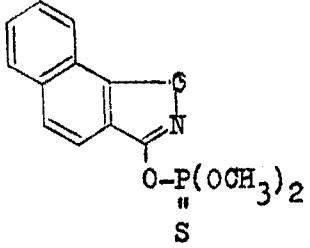
Una mezcla de 67 g (0,36 moles) de 3-hidroxi-naft(2,1-d)-isoxazol en 350 ml de acetonitrilo y de 54 g (0,39 moles) de carbonato de potasio es agitada durante



30 minutos a 50°C y entonces en esta mezcla a esta temperatura se distribuyen 57 g (0,3 moles) de cloruro de éster de ácido 0,0-dietil-tionofosfórico.

- Después de una agitación durante 3 horas a 60°C,
5. se enfría la mezcla de reacción, se la vierte en agua y se recoge en benceno el aceite que se separa. La preparación es filtrada, lavada tres veces con lejía sódica 2-normal y secada y el disolvente es eliminado por destilación bajo presión reducida. Se libera el residuo de los componentes volátiles y se obtienen 55 g (54,5 % de la teoría)
 10. del éster del ácido 0,0-dietil-0-naft(2,1-d)-isoxazol(3)-il-tionofosfórico, del índice de refracción de $n_D^{21} = 1,5805$. El producto al principio aceitoso se solidifica en forma cristalina y, después del tratamiento con éter de petróleo, se obtienen cristales de color beige con el punto de fusión de 48°C.
 - 15.

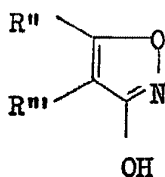
En forma análoga a la descrita en el Ejemplo 1, puede prepararse el siguiente compuesto:

Constitución	Constante física	rendimiento (% de la teoría)
	P.f. = 69°C	39

NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del inven

MM



(III)

5. en donde R, R', R'' y R''' tienen los significados arriba definidos y Hal es un átomo de halógeno, preferiblemente un átomo de cloro; en presencia de agentes ligadores de ácidos o en forma de las correspondientes sales alcalinas, alcalino-térreas o de amonio, y en presencia de un disolvente apropiado, a temperaturas entre 10 y 100°C, con preferencia entre 40 y 70°C.

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como agente ligador de ácidos, se emplea preferentemente carbonato o hidróxido de sodio o potasio.

15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como disolvente se emplea preferentemente benceno, tolueno o xileno.

4.- Procedimiento para preparar ésteres de ácidos naftisoxazol-tionofosfóricos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de 26 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 JUL 1973

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

LEGADO EN UNO Y CINCO
p. Firmada L. G. de la Estrada