

PATENTE DE INVENCION

Le A 13 023/II/Sp.



418834

Int. Cl.:	CO7F/A01N
-----------	-----------

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE 2-CIANOVINIL-(TIO)-
FOSFATOS Y -FOSFONATOS.

=====

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

=====

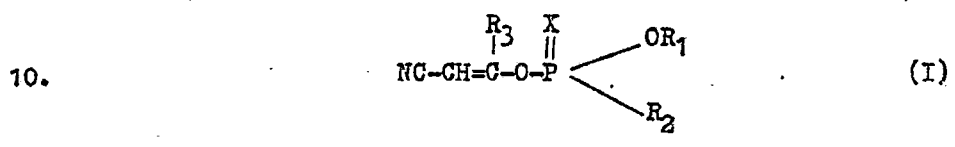
La presente invención se refiere a un procedi-
miento para preparar nuevos derivados de ácido 2-ciano-
vinil-(tio)-fosfórico o bien -fosfónico, que tienen pro-
piedades insecticidas y acaricidas.

5. Ya es conocido que el 2-cloro-1-(2,4,5-tricloro-



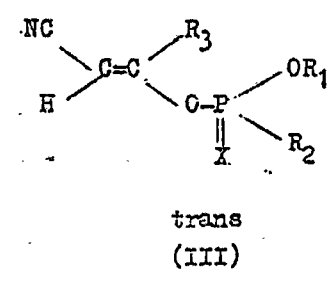
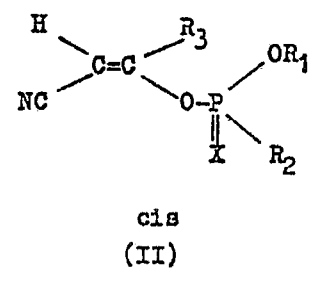
fenil)-vinil-dimetil-fosfato (véase patente USA 3.102.342), 2-cloro-1-(2,4-diclorofenil)-vinildietil-fosfato (véase patente USA 3.003.916) y 2-ciano-2-fenil-1-metil-dietil-tiofosfato (véase Y. Nishizawa, Bull. Agr. Chem. Soc. Japón 25, 61 (1961) y la publicación de solicitud de patente japonesa 2.926 (1960))¹ tienen propiedades insecticidas.

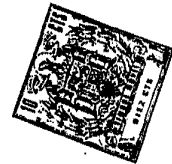
Se ha descubierto ahora que los nuevos derivados de ácido 2-cianovinil-(tio)-fosfórico o bien -fosfónico de fórmula general



en la que X significa un átomo de oxígeno o de azufre, R₁ significa un resto alquilo con 1 - 4 átomos de carbono o un resto fenilo, R₂ significa un resto alquilo o alcoxi, en cada caso con 1 a 4 átomos de carbono, un resto fenilo o un grupo monoalquilamino inferior y R₃ significa un resto fenilo, en caso dado, sustituido una o varias veces por átomos de halógeno, grupos alquilo, alcoxi y/o alquilmercapto, tienen fuertes propiedades insecticidas y acaricidas.

La fórmula general (I) comprende aquí los correspondientes isómeros cis y trans de la constitución (II) y (III) o bien las mezclas de estos dos componentes.



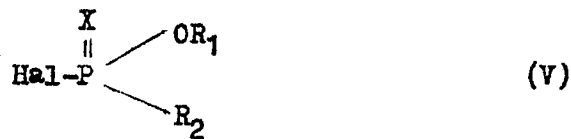


El procedimiento de la invención para preparar los derivados del ácido 2-cianovinil-(tio)-fosfórico o bien -fosfónico de fórmula (I), comprende condensar benzoatos de la estructura general



en la que R₃ tiene el significado arriba indicado y R₅ significa un resto alquilo inferior con 1 a 6 átomos de carbono, con acetonitrilo, en presencia de bases y, una vez terminada la reacción, preferentemente sin aislar el producto intermedio, se agregan a la mezcla de reacción haluros fosforílicos (fosfonílicos) de fórmula (V):

10.



en la que R₁, R₂ y X se definen como antes y Hal es un átomo de halógeno en caso dado en presencia de disolventes.

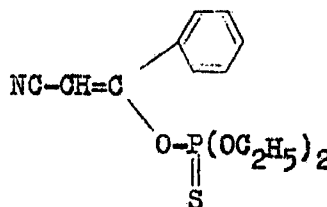
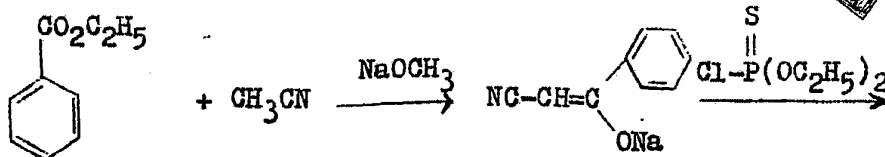
15.

Sorprendentemente los derivados de ácido 2-cianovinil-(tio)-fosfórico o bien -fosfónico muestran un efecto insecticida y acaricida considerablemente mejorado sobre los conocidos 2-cloro-1-(2,4,5-triclorofenil)-vinildimetil-, o bien 2-cloro-1-(2,4-diclorofenil)-vinildietil-fosfatos y 2-ciano-2-fenil-1-metildietil-tiofosfato de constitución análoga e igual sentido de actividad. Las sustancias de la presente invención representan, por lo tanto, un valioso enriquecimiento de la técnica.

20.

Empleando benzoato de etilo, acetonitrilo y cloruro de tiofosfato de O,O-dietilo, como productos de partida, la reacción se desarrolla en el siguiente sentido:

25.



Los productos de partida están en este caso inequívocamente definidos en general por las fórmulas (IX) y (V).

5.

En la fórmula (IX), R_1 significa sin embargo, preferentemente, un resto alquilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono y R_2 un resto fenilo, en caso dado sustituido por uno o varios átomos de cloro o bromo, grupos alquilo, alcoxi o alquilmerscapto, en cada caso con 1 a 4 átomos de carbono.

10.

En la fórmula (V), R_1 significa preferentemente un resto alquilo con 1 a 3 átomos de carbono y R_2 un grupo alquilo o alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono, un resto fenilo o monoalquilamino inferior con 1 a 3 átomos de carbono.

15.

Como ejemplos de los benzoatos (IX) y haluros fosforílicos (fosfonílicos) utilizables sean mencionados en detalle:

20.

2-, 3- y 4-bromo-, 2-, 3- y 4-metilmerscapto-, 2,3-, 3,4- y 2,6-dicloro-, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6-,



3,4,5- y 3,4,6-triclorobenzoato de metilo y de etilo, así como el cloruro de (tio)-fosfato de O,O-di-n-propilo y -n-butilo, el cloruro de tiosulfato de O-etilo-mono-N-etil-, -n-propil- e -isopropilamida.

5. Los benzoatos y haluros fosforílicos (fosfonílicos), a emplear como productos de partida, son conocidos por la literatura y se pueden obtener según métodos conocidos.

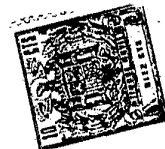
10. Los primeros se condensan primariamente con acetonitrilo en presencia de una base, preferentemente un alcoholato alcalino, a las sales de los benzoinacetoneitrilos correspondientes y estas últimas, preferentemente sin aislamiento intermedio, se hacen reaccionar, en disolventes inertes, con los haluros fosforílicos (fosfonílicos).

15. Como tales entran prácticamente en consideración todos los disolventes o bien diluyentes orgánicos inertes. Entre éstos se encuentran preferentemente los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, en caso dado clorados, tales como benceno, tolueno, xileno, bencina, cloruro metilénico, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno, éteres, por ejemplo, dietil- y dibutiléter, dioxano, además las cetonas, tales como acetona, metiletil-, metilisopropil- y metilisobutilcetona, además los nitrilos, por ejemplo, el acetoneitrilo.

25. Las temperaturas de reacción pueden oscilar en la fosforilación entre un amplio margen. Por lo general se trabaja entre +10 y +100°, preferentemente de 20 a 60°C.

La reacción se efectúa por lo general bajo presión normal.

30. En la realización del procedimiento, por mol de



benzoato se emplean 1,25 moles de acetonitrilo, en presencia de 1 mol de base, preferentemente alcoholato sódico.

5. Después de haber terminado la condensación, se separa por destilación el alcohol que se ha formado durante la reacción. Después se diluye la mezcla, en la mayoría de los casos con acetonitrilo o acetona, y la fosforilación se efectúa preferentemente a una temperatura de 40 a 60°C.

La elaboración de la mezcla de reacción se efectúa según los métodos usuales.

10. Las sustancias de la presente invención se obtienen en la mayoría de los casos en forma de aceites incoloros hasta debilmente amarillos, viscosos, hidroinsolubles, que no se pueden destilar sin que se descompongan, pero que mediante la llamada "destilación empezante", es decir, mediante un prolongado calentamiento bajo presión más reducida a temperaturas moderadamente elevadas, se puedan liberar de los últimos componentes volátiles y purificar de esta manera. Para su caracterización sirve ante todo, el índice de refracción, así como el análisis elemental.

20. Como ya se ha mencionado repetidas veces, los compuestos de la presente invención se destacan por una excelente eficacia acaricida e insecticida contra los insectos dañinos para las plantas, de la higiene y de los alimentos así como octoparásitos. Poseen simultaneamente un buen efecto, tanto contra los insectos chupadores como masticadores y contra los ácaros. Simultaneamente muestran una eficacia fungicida y bactericida.

Además, algunos de los compuestos de la presente invención se pueden emplear como rodenticidas.

30. Entre los insectos chupadores se encuentran esen-



- cialmente 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 (*Rhopalosiphum padi*), 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 (*Coccinea*),
5. por ejemplo, el pulgón de hidra (*Aspidiotus hederæ*) y las especies *Lecanium hesperidum* y *Pseudococcus maritimus*, los tinasópteros, tales como *Harcinothrips femoralis* y las chinches, por ejemplo, la chinche de remolacha (*Piesma quadrata*), la chinche de algodón (*Dysdercus intermedius*),
10. 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*.
- 15.

- En cuanto a los insectos mordedores, se han de
20. 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
25. (*Agrotis segetum*), la gran piéride de las coles (*Pieris brassicae*), la pequeña geometra (*Cheimatobia brumata*), el gusano de algodón egipcio (*Prodenia litura*), la torcedora de hojas de encina (*Tortrix viridana*) y el gusano de
30. antiope (*Laphygma frugiperda*); además, la polilla de hila-



dos (*Hiponomeuta padella*), la polilla de harina (*Ephestia Hühniella*) y la gran polilla de cera (*Galleria mellonella*).

- 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 picante (*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 coleóptero pardo rojizo de la harina de arroz (*Tribolium castaneum*), el coleóptero de maíz (*Clandra* 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 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 (*Blattella germánica*), la cucaracha americana (*Periplaneta americana*), la cucaracha de Madeira (*Leucophaea* o *Rhyparobia madeirae*), la cucaracha oriental (*Blattá orientalis*), la cucaracha gigante (*Blaberus giganteus*) y la cucaracha negra (*Blaberua fuscus*), así como *Hanschoutedenia flexivitta*, además, los ortópteros, por ejemplo, el grillo (*Gryllus domesticus*), 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*).
30. 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 (*Calliphora erythrocephala*), 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*).

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 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 (*Ornithodoros moubata*).

En la aplicación contra los insectos dañinos de los alimentos y en el sector de la higiene, especialmente contra las moscas y mosquitos, se destacan los productos del presente procedimiento además por un excelente efecto residual sobre la madera y la arcilla, así como una buena estabilidad alcalina sobre bases encaladas.

Según su finalidad, las nuevas sustancias activas pueden ser transformadas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas formulaciones son preparadas



- en la forma usual, por ejemplo, mezclando las sustancias activas con diluyentes, es decir, con disolventes líquidos y/o sustancias sólidas de vehículo, eventualmente con el empleo de agentes superficialmente activos, es decir, agentes emulsionantes y/o agentes dispersantes, pudiendo emplearse, por ejemplo, en el caso de usarse el agua como diluyente, eventualmente disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran en consideración esencialmente: los hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, xileno, benceno), los hidrocarburos aromáticos clorados (por ejemplo clorobenzenos), las parafinas (por ejemplo, las fracciones de petróleo), los alcoholes (por ejemplo, metanol, butanol), los disolventes fuertemente polares, tales como la dimetilformamida y el sulfóxido de dimetilo, así como el agua, como sustancias sólidas de vehículo: los polvos minerales naturales (por ejemplo, las caolinas, las arcillas, el talco, la creta) y los polvos minerales sintéticos (por ejemplo, el ácido silícico altamente disperso, los silicatos); como emulsionantes se emplean los emulsionantes no ionógenos y aniónicos, tales como los ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, los ésteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo los ésteres alquil-aril-poliglicólicos, los sulfonatos alquílicos y arílicos, como agentes dispersantes, por ejemplo, la lignina, las deslixiviaciones sulfúricas y la metilcelulosa.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

En las formulaciones, pueden estar presentes las sustancias activas en mezcla con otras sustancias activas conocidas.

- Por lo general, las formulaciones contienen entre un 0,1 % y un 95 % en peso de sustancia activa, preferente-
- 30.

mente entre un 0,5 % y un 90 % en peso.

Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, en forma de sus formulaciones o de las formas de aplicación preparadas de ellas, tales como soluciones listas para su aplicación, concentrados emulsionables, emulsiones, suspensiones, polvos pulverizables, pastas, polvos solubles, agentes de espolvoreo y granulados. La aplicación se realiza en la forma usual, por ejemplo, por riego, aspersion nebulización, gasificación, fumigación, esparción, espolvoreo, decapado e incrustación.

- 5.
- 10.

Las concentraciones de material activo en los preparados listos para aplicación pueden variar entre amplios límites. Por lo general se encuentran entre 0,0001 y un 10 %, preferentemente entre un 0,01 y un 1 %.

- 15.

Las sustancias activas se pueden emplear también con buen éxito en el procedimiento de Volúmen ultrabajo (ULV) donde es posible aplicar formulaciones con hasta un 95 % o hasta la sustancia activa al 100 % sola.

EJEMPLO A

- 20.

Ensayo con Myzus (Efecto por contacto)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsionante: 1 parte en peso de alquildiololiglicoléter.

- 25.

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

- 30.

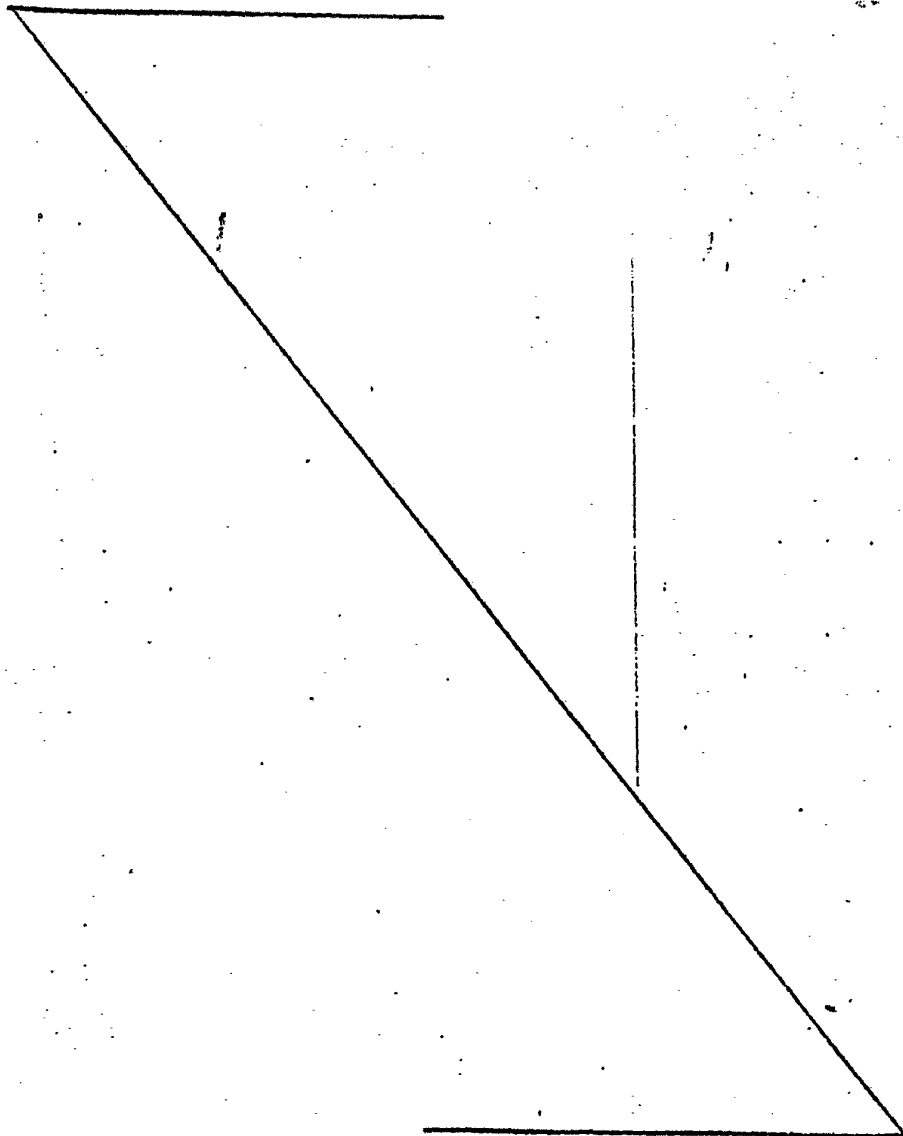
Con el preparado de sustancia activa se rocían plantas de repollo (*Crassica olearacea*), que están fuerte-



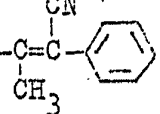
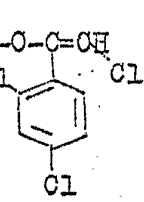
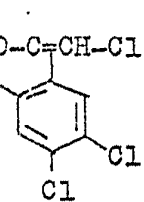
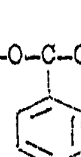
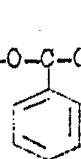
mente infestadas con *Myzus persicae*, hasta estar húmedas goteando.

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

Las sustancias activas, las concentraciones de sustancia activa, los tiempos de evaluación y los resultados se desprenden de la tabla 1 dada a continuación:



T A B L A 1
(Ensayo con Myzus)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de muertes en % después de 1 día
$(C_2H_5O)_2P(=S)-O-C(=C)-C(=O)CN$  (conocido)	0,1 0,01	98 20
$(C_2H_5O)_2P(=O)-O-C(=O)-CH_2-$  (conocido)	0,1 0,01	100 40
$(CH_3O)_2P(=O)-O-C(=O)-CH_2-$  (conocido)	0,1	0
$(CH_3O)_2P(=S)-O-C(=O)-CH_2-$ 	0,1 0,01 0,001	100 100 55
$(C_2H_5O)_2P(=O)-O-C(=O)-CH_2-$ 	0,1 0,01	100 100



T A B L A 1
(Ensayo con Myzus)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de muertes en % después de 1 día
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CN} \end{array}$	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 98</p>
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{CN} \end{array}$	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 100</p>
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{CN} \end{array}$	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 85</p>
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CHCN} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 65</p>
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{NH} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{CN} \end{array}$	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 100</p>
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl} \\ \\ \text{CN} \end{array}$	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 99 95</p>



T A B L A 1
(Ensayo con Myzus)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de muertes en % después de 1 día
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \quad \quad \text{CN} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	99
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \quad \quad \text{CN} \\ \text{Cl} \quad \quad \quad \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	93
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \quad \quad \text{CN} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	0,1	100
	0,01	100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \quad \quad \text{CN} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	50
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \quad \quad \text{CN} \\ \text{Cl} \quad \quad \quad \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	70
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \quad \quad \text{CN} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	0,1	100
	0,01	100

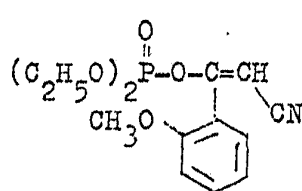
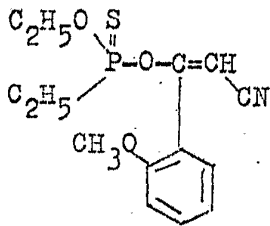
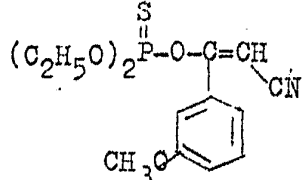
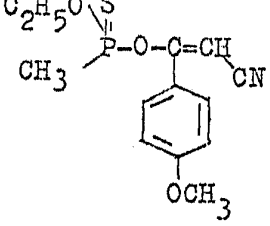


T A B L A 1
(Ensayo con Myzus)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de muertes en % después de 1 día
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \text{ S} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5 \text{ P} - \text{O} - \text{C} = \text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \quad \text{CN} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \end{array}$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	50
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 \text{P} - \text{O} - \text{C} = \text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{Br} \quad \quad \text{CN} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	0,1	100
	0,01	95
	0,001	95
	0,0001	70
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \text{ S} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5 \text{ P} - \text{O} - \text{C} = \text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{Br} \quad \quad \text{CN} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 \text{P} - \text{O} - \text{C} = \text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CN} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	95
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \text{ S} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5 \text{ P} - \text{O} - \text{C} = \text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CN} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	98
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 \text{P} - \text{O} - \text{C} = \text{CH} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CN} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3 \end{array}$	0,1	100
	0,01	100
	0,001	70

T A B L A I

(Ensayo con Myzus)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de muertes en % después de 1 día
	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 70</p>
	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 100</p>
	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 99 55</p>
	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 95</p>



EJEMPLO B

Ensayo con larvas de Phaeton.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoli-
glicoléter.

5.

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

10.

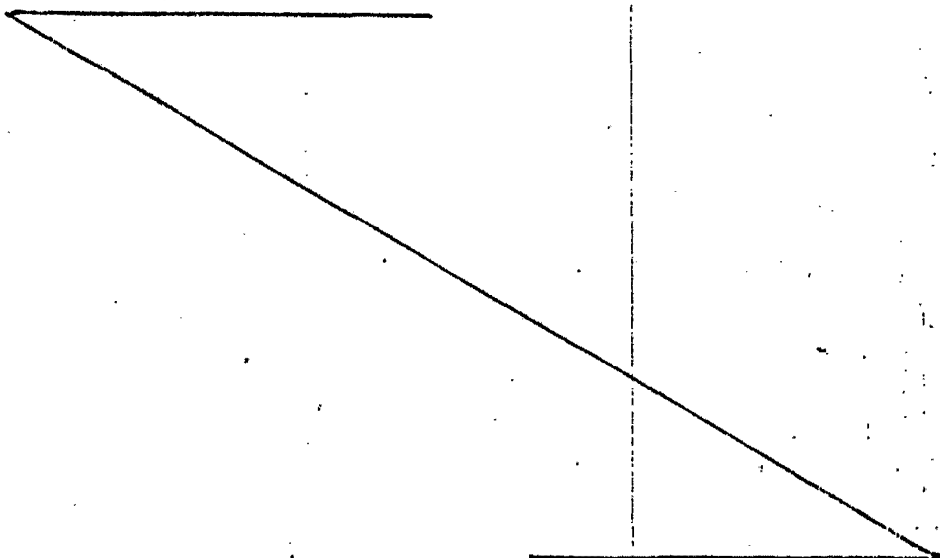
El preparado de sustancia activa se rocía sobre hojas de repollo (*Brassica oleracea*) hasta estar húmedas goteando, y sobre las mismas se colocan larvas de la crisomela de rábanos picantes (*Phaedon cochleariae*).

15.

Después del tiempo indicado, se determina el grado de destrucción en %, significando 100 % que se mataron todas las larvas de crisomela, 0 % significa que no se mató ninguna larva de crisomela.

20.

Las sustancias activas, sus concentraciones, el tiempo de evaluación y los resultados se desprenden de la tabla 2 dada a continuación:





T A B L A 2

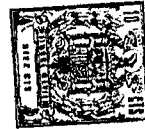
(Ensayo con larvas de Phaeton)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de muertes en % después de 3 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{C}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>0</p>
<p>(conocido)</p> $ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \quad \text{Cl} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_2(\text{Cl})_3 \end{array} $	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>70</p>
<p>(conocido)</p> $ \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \quad \text{CN} \end{array} $	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>95</p>
$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{S} \\ \quad \parallel \\ \text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \quad \text{CN} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>60</p>
$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \quad \text{Cl} \end{array} $	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>95</p>
$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3)_2\text{HCO}-\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH} \\ \quad \quad \\ (\text{CH}_3)_2\text{HCO} \quad \quad \text{CN} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>90</p>



T A B L A 2
(Ensayo con larvas de Phaedon)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de muertes en % después de 3 días
$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH} \\ \text{Cl} \quad \quad \quad \text{CN} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} $	<p style="text-align: center;">0,1 0,01 0,001</p>	<p style="text-align: center;">100 100 90</p>
$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{Cl} \quad \quad \quad \text{CN} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} $	<p style="text-align: center;">0,1 0,01 0,001</p>	<p style="text-align: center;">100 100 60</p>
$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH} \\ \quad \quad \quad \text{CN} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{Cl} \end{array} $	<p style="text-align: center;">0,1 0,01 0,001</p>	<p style="text-align: center;">100 100 95</p>
$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH}-\text{CN} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \quad \quad \text{Cl} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} $	<p style="text-align: center;">0,1 0,01 0,001</p>	<p style="text-align: center;">100 100 90</p>
$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}=\text{CH} \\ \text{Cl} \quad \quad \quad \text{CN} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{Cl} \end{array} $	<p style="text-align: center;">0,1 0,01 0,001</p>	<p style="text-align: center;">100 100 95</p>



T A B L A 2

(Ensayo con larvas de Phaedon)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de muertes en % después de 3 días
<chem>CCOP(=S)(CC)c1ccc(Cl)c(C#N)c1</chem>	0,1 0,01 0,001	100 100 100
<chem>CCOP(=S)(OC)c1ccc(Cl)c(C#N)c1</chem>	0,1 0,01 0,001	100 100 100
<chem>CCOP(=S)(CC)c1cc(Cl)ccc(C#N)c1</chem>	0,1 0,01 0,001	100 100 90
<chem>CCOP(=S)(OC)c1ccc(Br)c(C#N)c1</chem>	0,1 0,01 0,001 0,0001	100 100 100 50
<chem>CCOP(=S)(CC)c1cc(Br)ccc(C#N)c1</chem>	0,1 0,01 0,001	100 100 60
<chem>CCOP(=S)(OC)c1cc(C)ccc(C#N)c1</chem>	0,1 0,01 0,001	100 100 100



EJEMPLO C

Ensayo de Tetranychus.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoli-

5. glicoléter.

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

10.

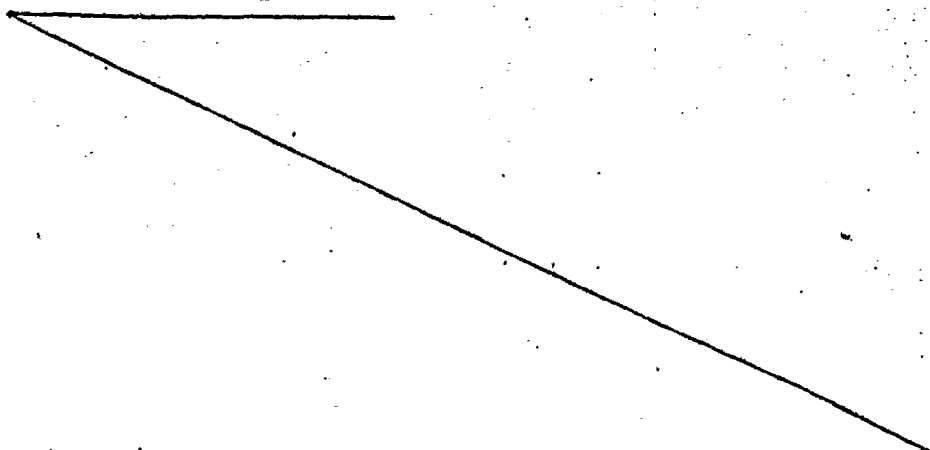
El preparado de sustancia activa se pulveriza sobre plantas de judías (*Phaseolus vulgaris*) de una altura de aproximadamente 10 a 30 cm. hasta que el líquido gotee de las mismas. Estas plantas están fuertemente atacadas por ácaros hiladores comunes (*Tetranychus urticae*).

15.

Después del tiempo indicado, se determina la eficacia de la preparación de sustancia activa, contándose los ácaros muertos. El grado de destrucción así obtenido es expresado en %, significando 100 % que se mataron todos los ácaros, y 0 % que no se mató ningún ácaro.

20.

Las sustancias activas, las concentraciones de las sustancias activas, el tiempo de evaluación y los resultados se desprenden de la tabla 3 dada a continuación:





T A B L A 3

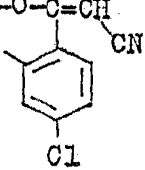
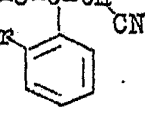
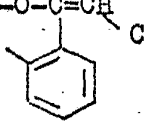
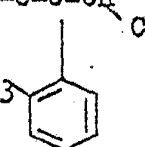
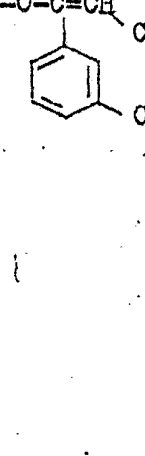
(Ensayo con Tetranychus)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de muertes en % después de 2 días
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{S})-\text{O}-\text{C}(\text{CN})(\text{CH}_3)=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	0,1	0
(conocido)	0,1	100
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2$	0,01	0
(conocido)		
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2$	0,1	0
(conocido)		
$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} & \text{S} \\ & \\ \text{P}-\text{O}-\text{C} & =\text{CH}-\text{CN} \\ & \\ \text{C}_2\text{H}_5 & \text{Cl} \end{matrix} - \text{C}_6\text{H}_4$	0,1	100
	0,01	98
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{S})-\text{O}-\text{C}(\text{CN})=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})$	0,1	100
	0,01	60



T A B L A 3

(Ensayo con Tetranychus)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de muertes en % después de 2 días
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \text{ S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{Cl} \end{array} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \text{=CH} \text{---} \text{CN}$ 	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 70</p>
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 \text{P} \end{array} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \text{=CH} \text{---} \text{CN}$ 	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 90</p>
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \text{ S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{Br} \end{array} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \text{=CH} \text{---} \text{CN}$ 	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 100</p>
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \text{ S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \end{array} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \text{=CH} \text{---} \text{CN}$ 	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 60</p>
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 \text{P} \end{array} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \text{=CH} \text{---} \text{CN}$ 	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 40</p>



EJEMPLO D

Ensayo con Myzus (Efecto de contacto)/cepas resistentes.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

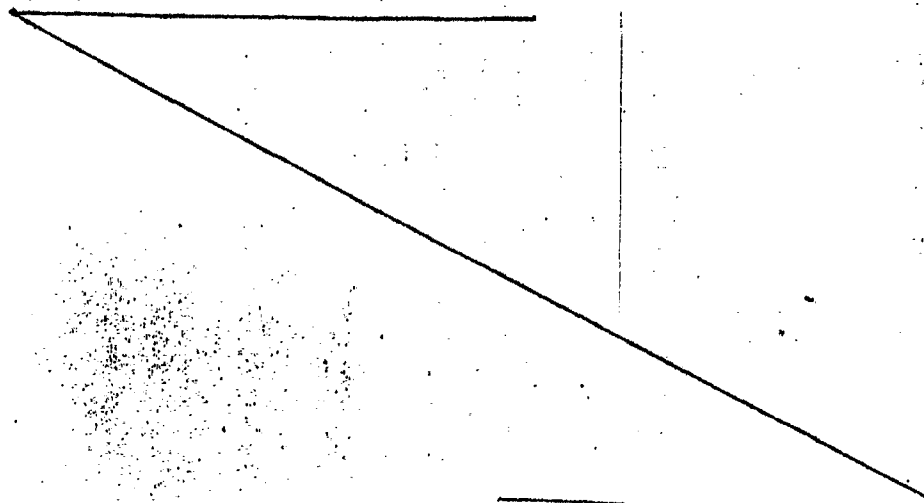
5. Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

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

15. Con el preparado de sustancia activa se rocían plantas de repollo (*Brassica oleracea*), que están fuertemente infestadas con *Myzus persicae*, hasta estar húmedas goteando.

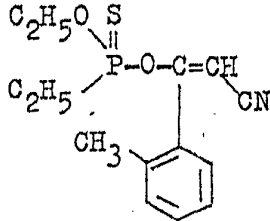
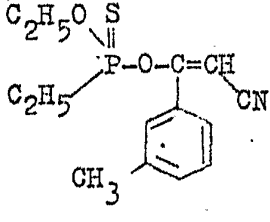
Después de los tiempos indicados se determina el grado de muertes en %, 100 % significa que se mataron todos los pulgones; 0 % significa que no se mató ningún pulgón.

20. Las sustancias activas, las concentraciones de sustancia activa, los tiempos de evaluación y los resultados se desprenden de la tabla 4 dada a continuación:



T A B L A 4

(Ensayo con Myzus (Efecto de contacto)/cepas resistentes)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Grado de muertes en % después de 1 día
 	0,1	100
	0,02	100
	0,004	99
	0,0008	15
	0,1	100
	0,02	100
	0,004	100
	0,0008	90



EJEMPLO E

Ensayo de TL_{100} (tiempo letal) para dípteros.

Insectos de ensayo: *Aedes aegypti*.

Disolvente: acetona.

5. 2 partes en peso de sustancia activa son recogidas en 1.00 partes en volumen de disolvente. La solución obtenida es diluida con la cantidad de disolvente ulterior necesaria para las concentraciones deseadas.

10. Mediante una pipeta, se colocan 2,5 ml de solución de sustancia activa en una placa de Petri. Sobre el fondo de la placa de Petri se encuentra un papel filtrante de un diámetro de aproximadamente 9,5 cm. La placa Petri permanece abierta, hasta que el disolvente se haya evaporado totalmente. Según la concentración de la solución

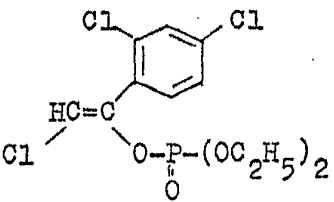
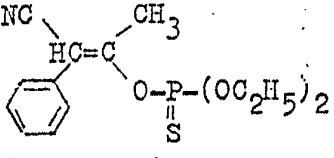
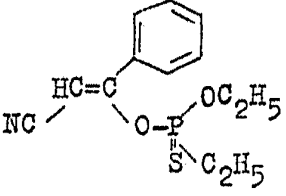
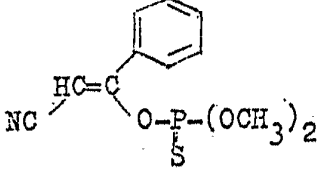
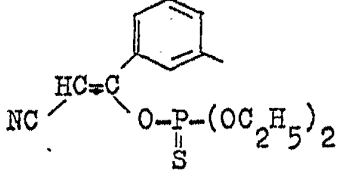
15. de sustancia activa, resulta distinta la cantidad de sustancia activa por centímetro cuadrado de papel filtrante. Subsiguientemente se meten unos 25 insectos de ensayo en la placa de Petri y se la cubre con una tapa de vidrio.

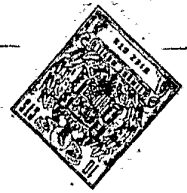
20. Se examina continuamente el estado de los insectos de ensayo. Se determina el tiempo que es necesario para lograr un efecto de abatimiento (Knock-down) al 100 %.

25. Los animales de ensayo, las sustancias activas, sus concentraciones y tiempos hasta lograr un efecto Knock-down al 100 % se desprenden de la tabla 5 dada a continuación:

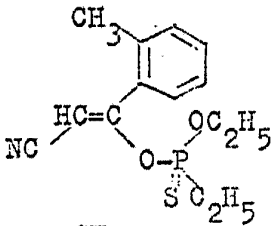
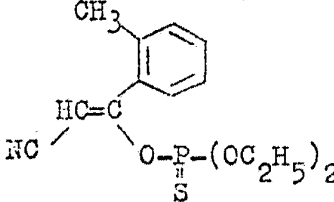
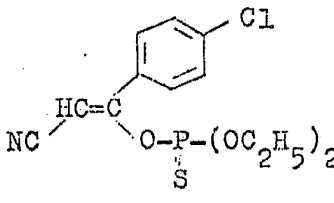
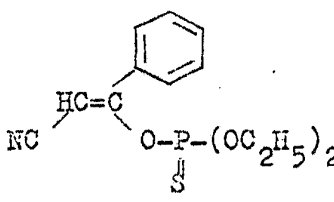
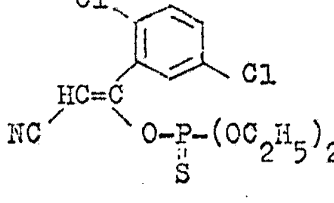


T A B L A 5
(Ensayo de TL₁₀₀ para dípteros)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	TL ₁₀₀
 <p>(conocido)</p>	<p>0,2 0,02</p>	<p>120' 3^h = 80 %</p>
 <p>(conocido)</p>	<p>0,2</p>	<p>3^h = 90 %</p>
	<p>0,2 0,02</p>	<p>60' 120'</p>
	<p>0,2 0,02 0,002</p>	<p>60' 120' 180'</p>
	<p>0,2 0,02</p>	<p>60' 120'</p>

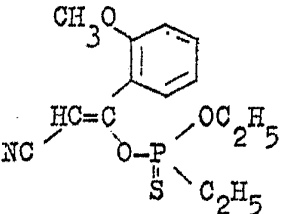
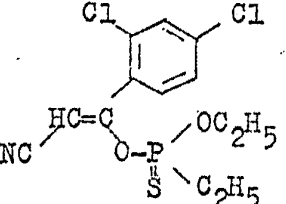
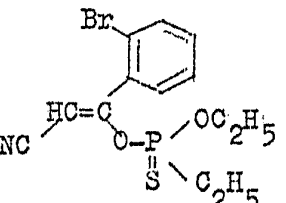


T A B L A 5
(Ensayo de TL₁₀₀ para dípteros)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	TL ₁₀₀
	0,2	60'
	0,02	60'
	0,2	60'
	0,02	60'
	0,002	3 h = 90 %
	0,2	60'
	0,02	60'
	0,002	130'
	0,2	60'
	0,02	60'
	0,002	180'
	0,2	60'
	0,02	120'
	0,002	3 h = 90 %



T A B L A 5
(Ensayo de TL₁₀₀ para dípteros)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	TL ₁₀₀
 <chem>CCOP(=S)(CC)C#CC1=CC(OC)=CC=C1</chem>	<p>0,2 0,02</p>	<p>60' 120'</p>
 <chem>CCOP(=S)(CC)C#CC1=CC(Cl)=CC(Cl)=C1</chem>	<p>0,2 0,02</p>	<p>60' 120'</p>
 <chem>CCOP(=S)(CC)C#CC1=CC(Br)=CC=C1</chem>	<p>0,2 0,02</p>	<p>60' 120'</p>



EJEMPLO F

Ensayo de DL_{100} (dosis letal)

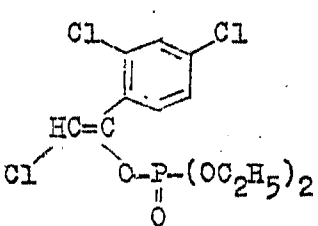
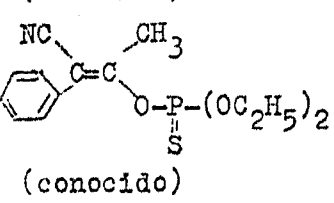
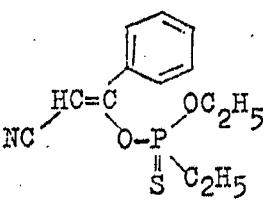
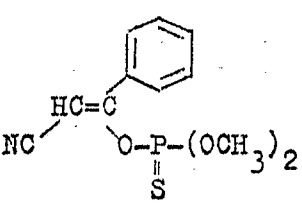
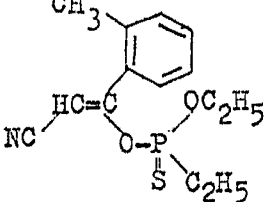
Insectos de ensayo: *Blattella orientalis*

Disolvente: acetona.

5. 2 partes en peso de sustancia activa son recogidas en 1.000 partes en volumen de disolvente. La solución obtenida es diluida con la cantidad de disolvente ulterior necesaria para las concentraciones deseadas.
- Mediante una pipeta, se colocan 2,5 ml de solución de sustancia activa en una placa de Petri. Sobre el fondo de la placa de Petri se encuentra un papel filtrante de un diámetro de aproximadamente 9,5 cm. La placa de Petri permanece abierta, hasta que el disolvente se haya evaporado totalmente. Según la concentración de la solución de sustancia activa, resulta distinta la cantidad de sustancia activa por metro cuadrado de papel filtrante. Subsiguientemente se meten unos 25 insectos de ensayo en la placa de Petri y se la cubre con una tapa de vidrio.
10. Al cabo de 3 días a contar del comienzo del ensayo, se examina el estado de los insectos de ensayo. Se determina la destrucción en %.
15. Las sustancias activas, sus concentraciones y los resultados se desprenden de la tabla 6 dada a continuación:
20. 25.



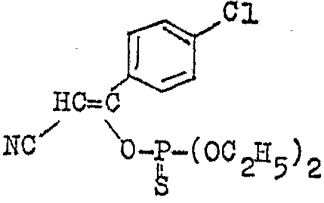
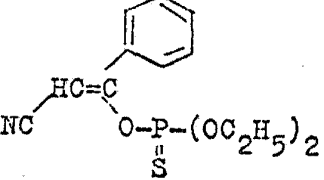
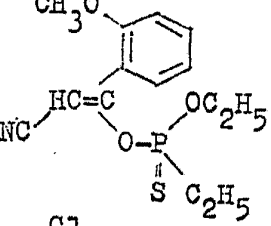
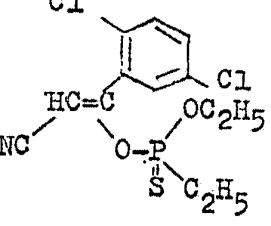
T A B L A 6
(Ensayo de DL₁₀₀ /dosis letal)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en	Muertes en %
 <p>(conocido)</p>	0,2	0
 <p>(conocido)</p>	0,2	0
	0,2	100
	0,2 0,02 0,002	100 100 0
	0,2 0,02	100 30



T A B L A 5

(Ensayo de DL₁₀₀ / dosis letal)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Muertes en %
	<p>0,2</p> <p>0,02</p>	<p>100</p> <p>0</p>
	<p>0,2</p> <p>0,02</p> <p>0,002</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>0</p>
	<p>0,2</p> <p>0,02</p>	<p>100</p> <p>0</p>
	<p>0,2</p> <p>0,02</p>	<p>100</p> <p>0</p>



EJEMPLO G

Ensayo de DL_{100} (dosis letal)

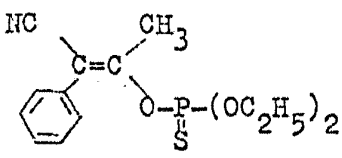
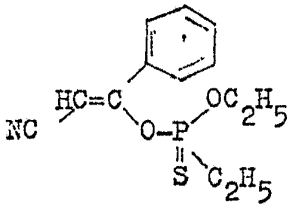
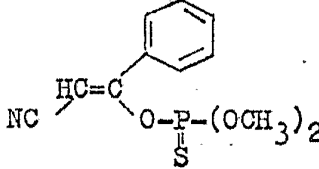
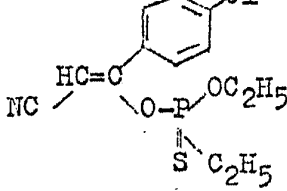
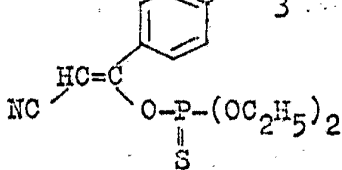
Insectos de ensayo: *Sitophilus granarius*.

Disolvente: acetona.

5. 2 partes en peso de sustancia activa son recogidas en 1.000 partes en volumen de disolvente. La solución obtenida es diluida con la cantidad de disolvente ulterior necesaria para las concentraciones deseadas.
Mediante una pipeta, se colocan 2,5 ml de solución de sustancia activa en una placa de Petri. Sobre el fondo de la placa de Petri se encuentra un papel filtrante de un diámetro de aproximadamente 9,5 cm. La placa de Petri permanece abierta, hasta que el disolvente se haya evaporado totalmente. Según la concentración de la solución de sustancia activa, resulta distinta la cantidad de sustancia activa por metro cuadrado de papel filtrante. Subsiguientemente se meten unos 25 insectos de ensayo en la placa de Petri y se la cubre con una tapa de vidrio.
10. Al cabo de 3 días a contar del comienzo del ensayo, se examina el estado de los insectos de ensayo. Se determina la destrucción en %.
15. Las sustancias activas, sus concentraciones y los resultados se desprenden de la tabla 7 dada a continuación:
20. 25.



T A B L A 7
(Ensayo de DL₁₀₀ /dosis letal)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Muertes en %
 (conocido)	0,2	0
	0,2 0,02 0,002	100 100 0
	0,2 0,02 0,002 0,0002	100 100 100 0
	0,2 0,02	100 90
	0,2 0,02 0,002	100 100 80



T A B L A 7
(Ensayo de DL₁₀₀ /dosis letal)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Muertes en %
<chem>CN#CC=Cc1ccc(OC)cc1OP(=S)(C)OCC</chem>	0,2	100
	0,02	60
<chem>CN#CC=Cc1ccc(OC)cc1OP(=S)(OCC)OCC</chem>	0,2	100
	0,02	95
<chem>CN#CC=Cc1ccc(C)cc1OP(=S)(OCC)OCC</chem>	0,2	100
	0,02	100
	0,002	0
<chem>CN#CC=Cc1ccc(C)cc1OP(=O)(OCC)OCC</chem>	0,2	100
	0,02	95
<chem>CN#CC=Cc1ccc(C)cc1OP(=S)(OCC)OCC</chem>	0,2	100
	0,02	100
	0,002	0

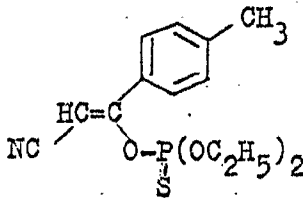
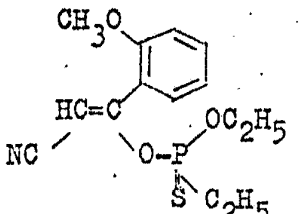
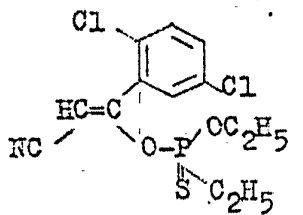
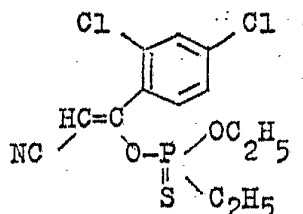
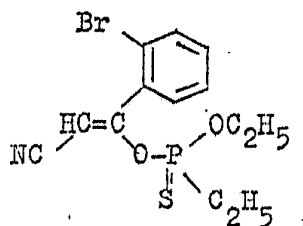
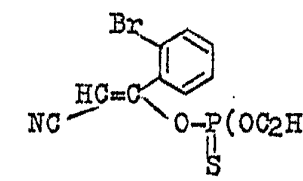


T A B L A 7
(Ensayo de DL₁₀₀ /dosis letal)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Muertes en %
<chem>CC1=CC=C(C=C1)C#COP(=S)(CC)OC#N</chem>	0,2	100
	0,02	100
	0,002	0
<chem>CC1=CC=C(C=C1)C#COP(=S)(CC)OC#N</chem>	0,2	100
	0,02	100
	0,002	0
<chem>ClC1=CC=C(C=C1)C#COP(=S)(CC)OC#N</chem>	0,2	100
	0,02	100
	0,002	70
<chem>c1ccccc1C#COP(=S)(CC)OC#N</chem>	0,2	100
	0,02	100
	0,002	100
	0,0002	95
<chem>ClC1=CC=C(Cl)C=C1C#COP(=S)(CC)OC#N</chem>	0,2	100
	0,02	100
	0,002	0



T A B L A 7
(Ensayo de DL₁₀₀ /dosis letal)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en %	Muertes en %
	0,2	100
	0,02	90
	0,2	100
	0,02	100
	0,002	0
	0,2	100
	0,02	90
	0,2	100
	0,02	100
	0,002	0
	0,2	100
	0,02	100
	0,002	0
	0,2	100
	0,02	100
	0,002	100



EJEMPLO H

Ensayo con larvas de mosquitos.

Animales de ensayo: *Aedes aegypti* (5º estado de larva).

5. Disolvente: 99 partes en peso de acetona.

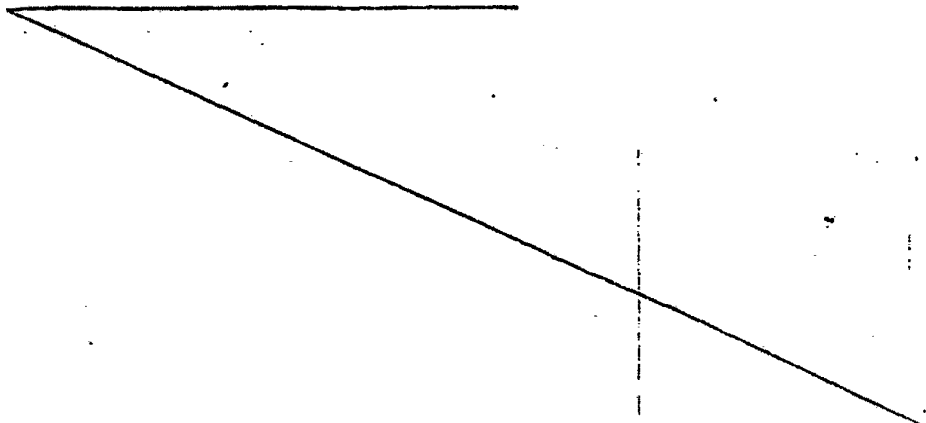
Emulsionante: 1 parte en peso de bencilhidroxidifenilpoliglicoléter.

10. Para la obtención de un preparado de sustancia activa conveniente se disuelven 2 partes en peso de sustancia activa en 1.000 partes en volumen de disolvente que contiene el emulsionante en la cantidad arriba indicada. La solución así obtenida se diluye con agua a la concentración más reducida deseada.

15. Los preparados de materia activa se llenan en vasos y a continuación se colocan unas 25 larvas de mosquito en cada vaso.

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

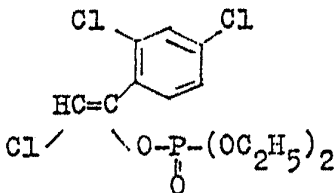
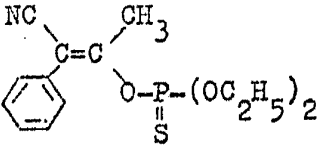
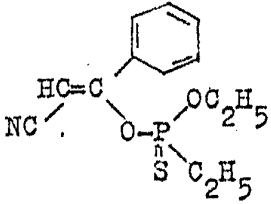
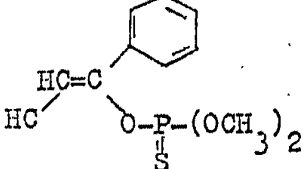
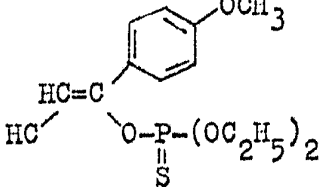
Las sustancias activas, las concentraciones de sustancia activa, los animales de ensayo y los resultados se desprenden de la tabla 8 dada a continuación:

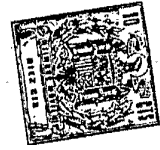




T A B L A 8

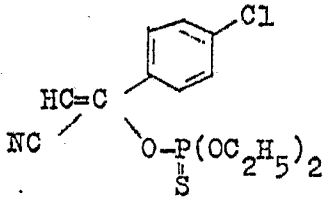
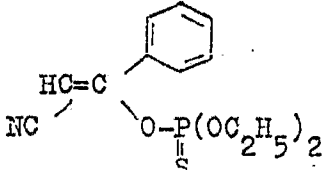
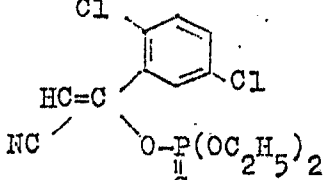
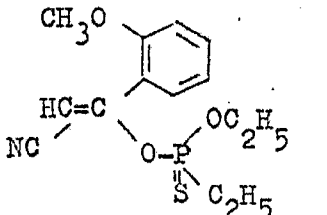
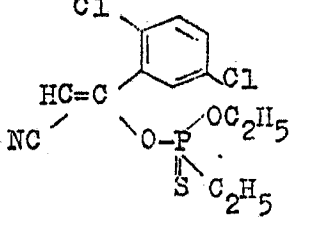
(Ensayo con larvas de mosquito)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en la solución, en ppm	Grado de muertes en %
 <p>(conocido)</p>	<p>10</p> <p>1</p> <p>0,1</p>	<p>100</p> <p>60</p> <p>0</p>
 <p>(conocido)</p>	<p>10</p>	<p>80</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>0</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>60</p>
	<p>1</p> <p>0,1</p>	<p>100</p> <p>40</p>



T A B L A 8

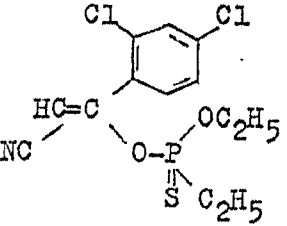
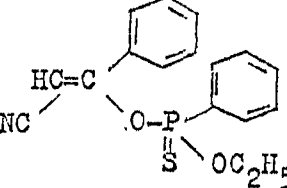
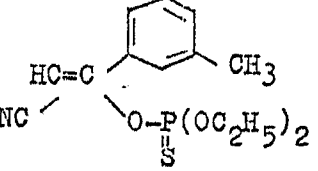
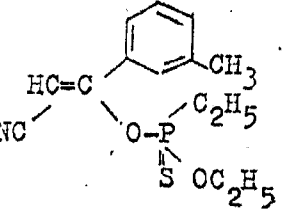
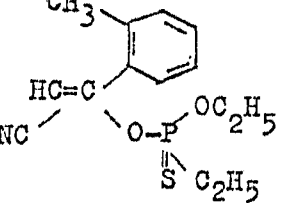
(Ensayo con larvas de mosquito)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en la solución en ppm	Grado de muertes en %
	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>0</p>
	<p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>90</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>90</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>0</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>0</p>



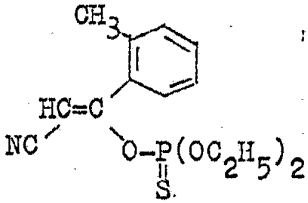
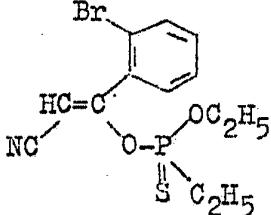
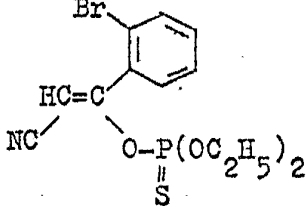
T A B L A 8

(Ensayo con larvas de mosquito)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en la solución en ppm	Grado de muertes en %
	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 0</p>
	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 0</p>
	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 40</p>
	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 0</p>
	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 70</p>



T A B L A 8
(Ensayo con larvas de mosquito)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en la solución en ppm	Grado de muertes en %
	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>70</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>50</p>
	<p>1</p> <p>0,1</p>	<p>100</p> <p>90</p>



EJEMPLO J

Ensayo con larvas parasitarias de moscas.

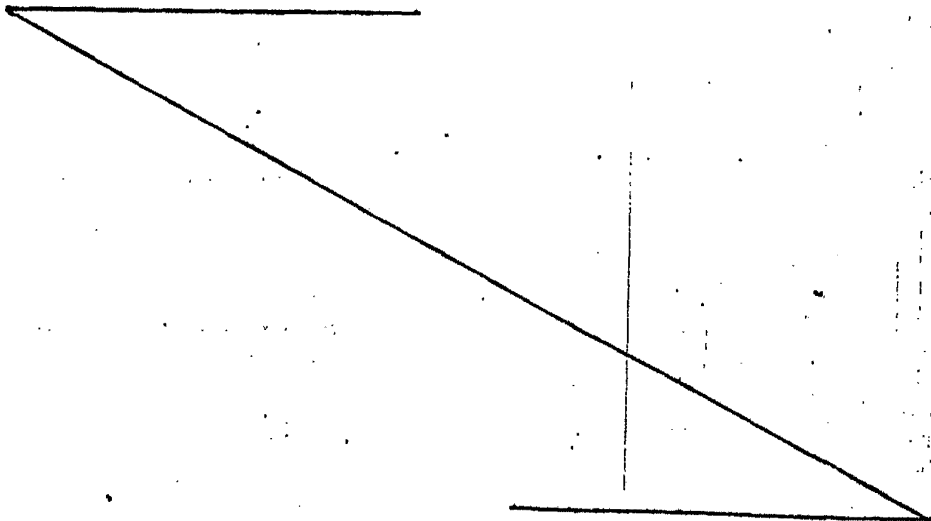
Disolvente: 35 partes en peso de etilpoliglicolmonometiléter.

5. Emulsionante: 35 partes en peso de nonilfenolpoliglicoléter.

10. Para la obtención de una preparación apropiada de sustancia activa, se mezclan 30 partes en peso de la respectiva sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente que contiene la cantidad arriba indicada de emulsionante, 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 1 cm³ de musculatura de caballo. Sobre esta carne de caballo se aplican 0,5 ml de la preparación de sustancia activa. Al cabo de 24 horas se determina el grado de destrucción en %, significando 100 % que se mataron todas las larvas, y 0 % que no se mató ninguna larva.

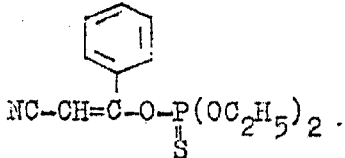
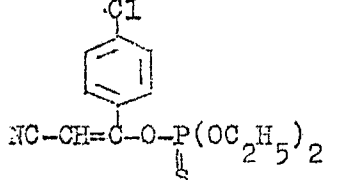
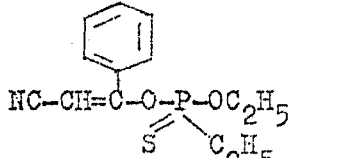
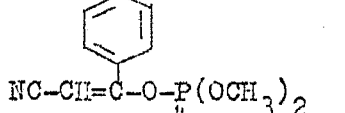
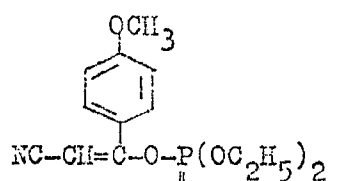
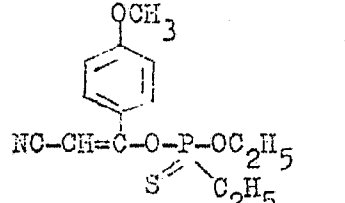
20. Las sustancias activas ensayadas, las concentraciones aplicadas y los resultados obtenidos pueden apreciarse de la tabla 9 dada a continuación:





T A B L A 9

(Ensayo con larvas parasitarias de moscas)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en ppm	Grado de muertes en % después de 1 día
 $\text{NC-CH=C-O-P(OC}_2\text{H}_5)_2$	<p>300</p> <p>30</p> <p>3</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p><50</p>
 $\text{NC-CH=C-O-P(OC}_2\text{H}_5)_2$	<p>300</p> <p>30</p> <p>3</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>0</p>
 $\text{NC-CH=C-O-P-OC}_2\text{H}_5$ $\text{S=C}_2\text{H}_5$	<p>300</p> <p>30</p> <p>3</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>0</p>
 $\text{NC-CH=C-O-P(OCH}_3)_2$	<p>300</p> <p>30</p> <p>3</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>100</p>
 $\text{NC-CH=C-O-P(OC}_2\text{H}_5)_2$	<p>300</p> <p>30</p> <p>3</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>100</p>
 $\text{NC-CH=C-O-P-OC}_2\text{H}_5$ $\text{S=C}_2\text{H}_5$	<p>300</p> <p>30</p> <p>3</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>0</p>



T A B L A 9

(Ensayo con larvas parasitarias de moscas)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en ppm	Grado de muertes en % después de 1 día
<chem>COc1ccc(cc1)C=C(C#N)OP(=S)(c2ccccc2)OCC</chem>	300	100
	30	<50
	3	0
<chem>COc1ccc(cc1)C=C(C#N)OP(=S)(OCC)OC</chem>	300	100
	30	<50
	3	0
<chem>c1ccc(cc1)C=C(C#N)OP(=S)(c2ccccc2)OCC</chem>	300	100
	100	100
	30	100
	10	0
<chem>COc1cccc(c1)C=C(C#N)OP(=O)(OCC)OCC</chem>	300	100
	30	<50
	3	0
<chem>COc1cccc(c1)C=C(C#N)OP(=S)(OC(C)C)OC(C)C</chem>	300	100
	100	100
	30	100
	10	0



T A B L A 9

(Ensayo con larvas parasitarias de moscas)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en ppm	Grado de muertes en % después de 1 día
<chem>CC1=CC=C(C=C1)C(=O)C#N.O=P(OC2H5)2</chem>	300	100
	30	100
	3	100
<chem>CC1=CC=C(C=C1)C(=O)C#N.O=P(C2H5)S(=O)OC2H5</chem>	300	100
	30	100
	3	100
<chem>CC1=CC=C(C=C1)C(=O)C#N.O=P(C2H5)S(=O)OC2H5</chem>	300	100
	30	>50
	3	0
<chem>CC1=CC=C(C=C1)C(=O)C#N.O=P(OC2H5)2</chem>	300	100
	30	100
	3	100
<chem>COc1ccc(cc1)C(=O)C#N.O=P(C2H5)S(=O)C2H5</chem>	300	100
	30	100
	3	0
<chem>CC1=CC=C(C=C1)C(=O)C#N.O=P(OC2H5)2</chem>	300	100
	30	100
	3	>50



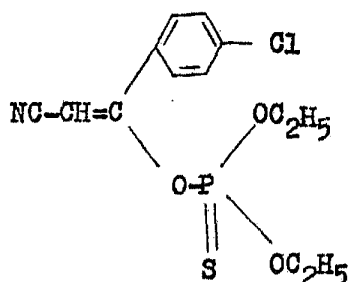
T A B L A 9

(Ensayo con larvas parasitarias de moscas)

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en ppm	Grado de muertes en % después de 1 día
$\text{NC}-\text{CH}=\text{C}-\text{O}-\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	<p>300</p> <p>30</p> <p>3</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>0</p>
$\text{NC}-\text{CH}=\text{C}-\text{O}-\text{P}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_2$	<p>300</p> <p>100</p> <p>30</p> <p>10</p> <p>3</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>100</p> <p>100</p> <p>0</p>



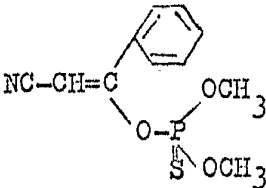
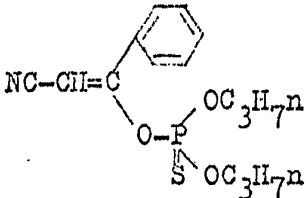
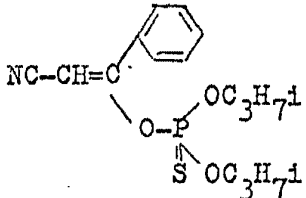
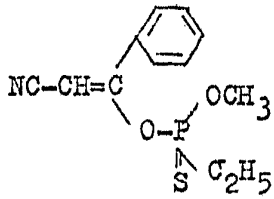
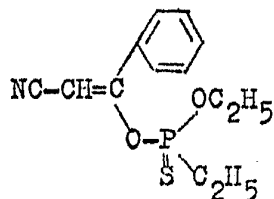
EJEMPLO

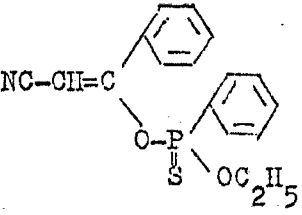


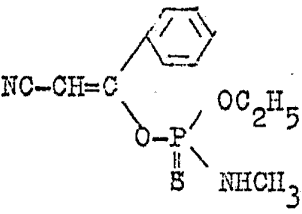

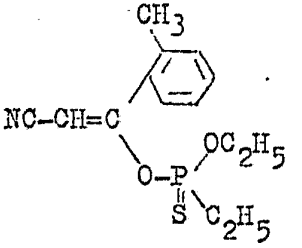
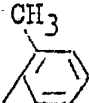
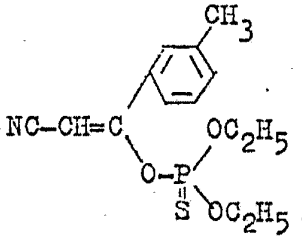
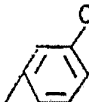
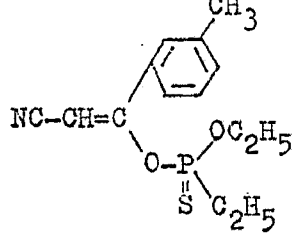
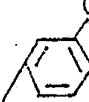


5. Se agitan, a 50°C, 184,5 g (1 mol) de 4-cloro-benzoato de etilo a 54 g (1 mol) de metilato sódico, a una masa homogénea. A 80°C, se introducen entonces 51,2 g (1,25 mol) de acetonitrilo por debajo de la superficie de la mezcla de reacción y la temperatura del baño se aumenta a 120 a 140°C. Después de 12 horas se separa por destilación el alcohol que se ha formado durante la reacción y
10. después se suspende el residuo sólido, mediante fuerte agitación, en 800 cc de acetonitrilo. Se gotean entonces a la mezcla 188,5 g de cloruro de tiofosfato de O,O-dietilo (1 mol) y se calienta aún durante 8 horas a 50°C. La mezcla de reacción se vierte después de este tiempo en 2 litros de
15. agua, se extrae con cloruro metilénico, el extracto orgánico se lava con solución al 10 % de bicarbonato sódico y después se seca sobre sulfato sódico. Después de extraer el disolvente se destila el residuo viscoso. Se obtiene un
20. aceite rojo con el punto de ebullición 174°C/0,1 Torr y el índice de refracción $n_D^{21} = 1,5665$. El rendimiento asciende a un 40 % de la teoría.

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



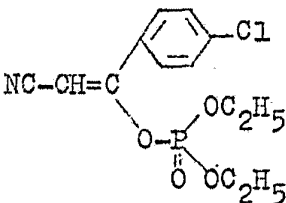
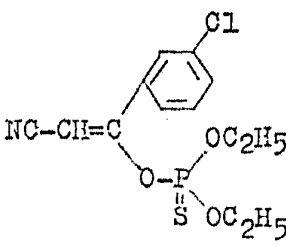
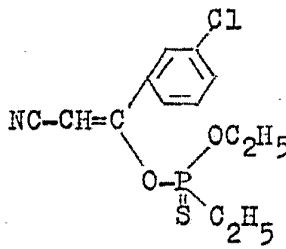
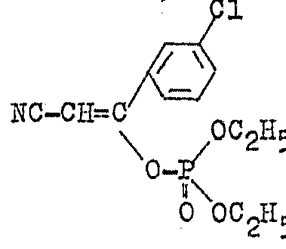
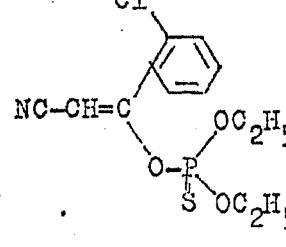
Constitución	Índice de refracción o bien punto de ebullición
	$n_D^{28} = 1,5655$
	$n_D^{25} = 1,5262$
	$n_D^{21} = 1,5301$
	$n_D^{25} = 1,5684$ 137 - 138°C/0,01 Torr
	$n_D^{28} = 1,5600$

Constitución	Índice de refracción o bien punto de ebullición
 <p>NC-CH=C  O-P(=S)(OC₂H₅) </p>	$n_D^{22} = 1,6008$
 <p>NC-CH=C  O-P(=S)(OC₂H₅)NHCH₃</p>	$n_D^{25} = 1,5509$
 <p>NC-CH=C  O-P(=S)(OC₂H₅)C₂H₅</p>	$n_D^{25} = 1,5455$
 <p>NC-CH=C  O-P(=S)(OC₂H₅)OC₂H₅</p>	$n_D^{23} = 1,5274$ 160°C/0,05 Torr
 <p>NC-CH=C  O-P(=S)(OC₂H₅)C₂H₅</p>	$n_D^{25} = 1,5389$ 155°C/0,01 Torr

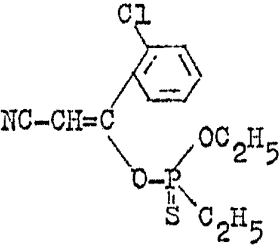
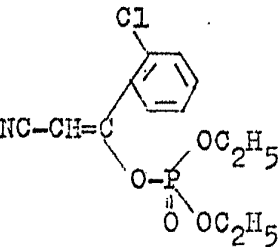
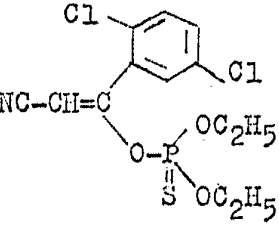
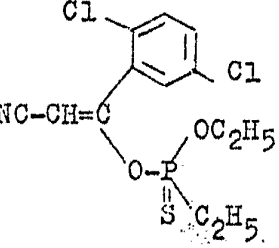
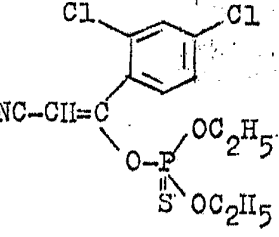


Constitución	Indice de refracción o bien punto de ebullición
	$n_D^{25} = 1,4981$ 164°C/0,01 Torr
	$n_D^{23} = 1,5464$
	$n_D^{23} = 1,5545$ 150 - 160°C/0,01 Torr
	$n_D^{23} = 1,5270$
	$n_D^{21} = 1,5755$ 150 - 152°C/0,01 Torr



Constitución	Indice de refracción o bien punto de ebullición
	$n_D^{22} = 1,5387$ 162 a 170°C/0,04 Torr
	$n_D^{25} = 1,5529$ 155 a 160°C/0,01 Torr
	$n_D^{20} = 1,5577$ 165°C/0,2 Torr
	$n_D^{24} = 1,5215$ 165 a 168°C/0,2 Torr
	$n_D^{26} = 1,5430$ 148°C/0,01 Torr

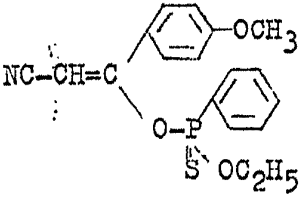
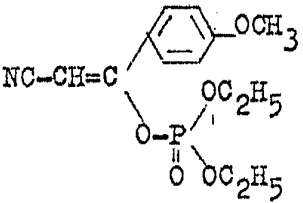
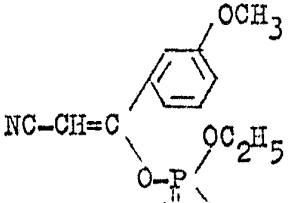
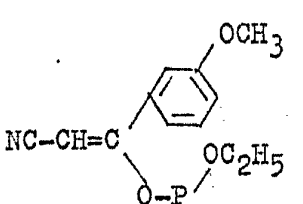
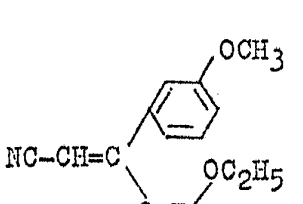


Constitución	Índice de refracción o bien punto de ebullición
	$n_D^{26} = 1,5529$ 148°C/0,01 Torr
	$n_D^{26} = 1,5029$ 160 a 162°C/0,01 Torr
	$n_D^{25} = 1,5442$
	$n_D^{23} = 1,5647$ 175°C/0,01 Torr
	$n_D^{24} = 1,5506$ 160°C/0,01 Torr

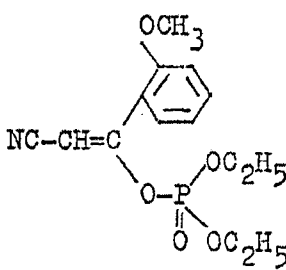
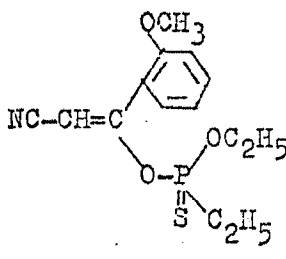
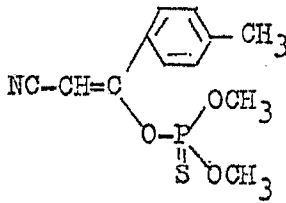
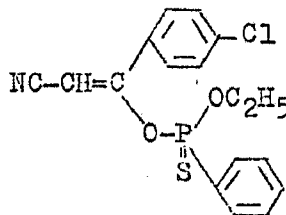
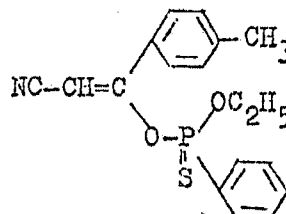


Constitución	Indice de refracción o bien punto de ebullición
	$n_D^{21} = 1,5517$ $170^{\circ}\text{C}/0,01 \text{ Torr}$
	$n_D^{22} = 1,5562$
	$n_D^{22} = 1,5498$
	<p>f. 72°C</p>
	$n_D^{22} = 1,5810$

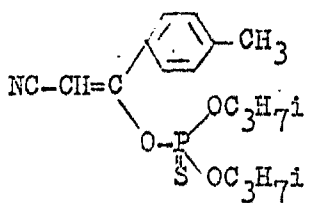
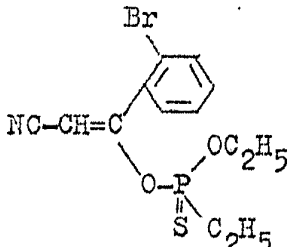
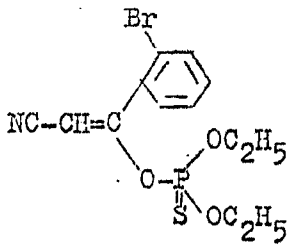
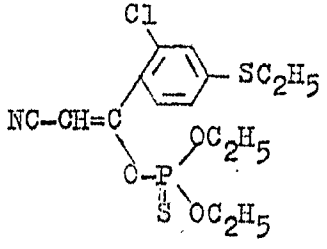


Constitución	Índice de refracción o bien punto de ebullición
	$n_D^{22} = 1,6142$
	$n_D^{23} = 1,5369$
	$n_D^{20} = 1,5525$
	$n_D^{25} = 1,5300$
	$n_D^{25} = 1,5624$



Constitución	Índice de refracción o bien punto de ebullición
	$n_D^{23} = 1,5410$
	$n_D^{22} = 1,5397$ 160 a 165 °C/0,01 Torr
	p.f. 83 a 85 °C
	$n_D^{24} = 1,6078$
	$n_D^{24} = 1,5990$



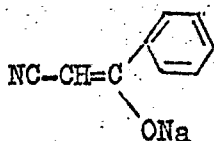
Constitución	Indice de refracción o bien punto de ebullición
	$n_D^{24} = 1,5282$
	$n_D^{24} = 1,5571$
	$n_D^{24} = 1,5525$
	$n_D^{21} = 1,5952$



Los benzoylacetonitrilos empleados como compuestos de partida, o bien sus sales alcalinas, se pueden obtener según los métodos siguientes:

METODO 1:

5.



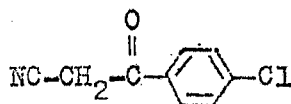
10.

136 g (1 mol) de benzoato de metilo (ó 150 g = 1 mol de benzoato de etilo); y 54 g (1 mol) de metilato sódico se calientan, en el baño de aceite, a 80° y se agita hasta obtener una masa gelatinosa. Por debajo de la superficie de la masa homogénea se introducen 51 g (1,25 mol) de acetonitrilo y la temperatura del baño se aumenta a 120 a 140°C. Después de 12 horas se enfría la mezcla a -10° y la sal sódica obtenida se separa por succión. Después de digerir repetidas veces con éter se seca en el secador. El rendimiento asciende a 100 g (60 % de la teoría).

15.

METODO 2:

20.



25.

369 g (2 mol) de 4-clorobenzoato de etilo y 108 g (2 mol) de metilato sódico, se agitan, a 50°C, a una masa homogénea. A 80°, se introducen entonces 102,5 g (2,5 mol) de acetonitrilo por debajo de la superficie de la mezcla de reacción y la temperatura del baño se aumenta a 120 a 140°. Después de 12 horas se vierte la mezcla de reacción en agua de hielo. Se extrae una vez con éter para retirar las impurezas neutras y se acidifica entonces con ácido

30.

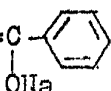
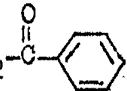
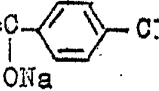
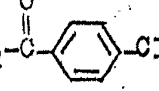
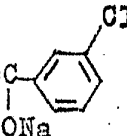
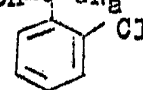


clorhídrico. El precipitado, que se forma, se recoge en éter.

Después de extraer el éter queda un residuo sólido que se recristaliza en etanol. Se obtienen cristales incoloros con el punto de fusión 129°. El rendimiento asciende a 245 g (68 % de la teoría).

5.

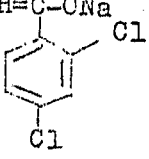
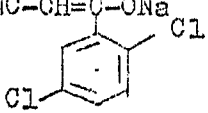
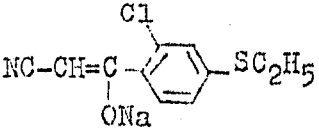
De esta manera se obtienen, por ejemplo, los siguientes benzoiacetoni-trilos o bien sus sales sódicas:

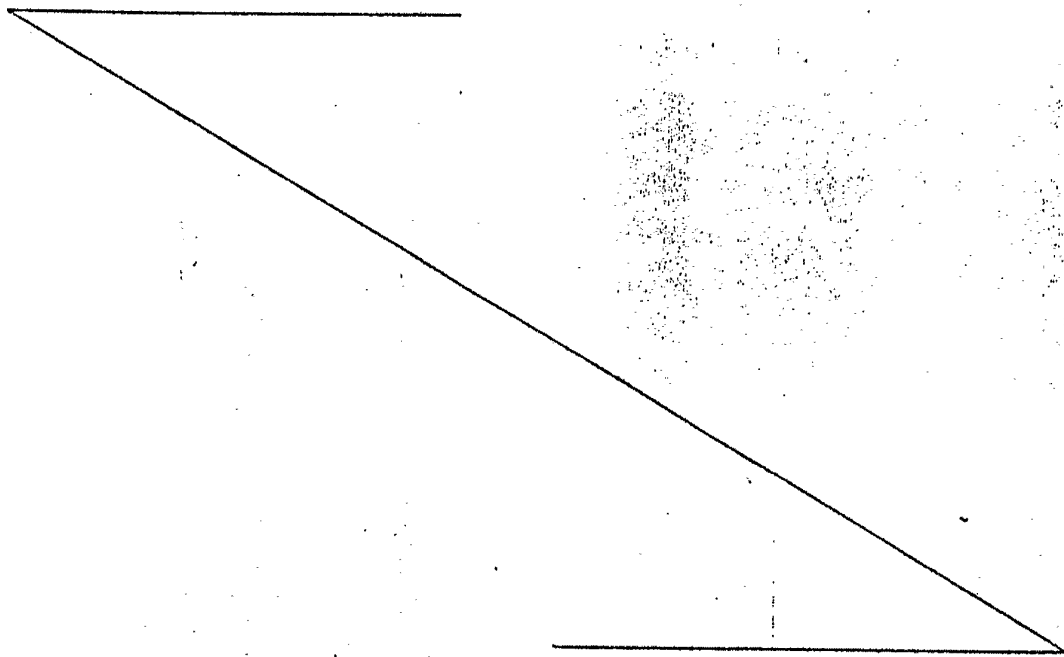
Producto (constitución)	Rendimiento [% de la teoría]	p.f. [°C]	método análogo
$\text{NC}-\text{CH}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ 	60		1
$\text{NC}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$ 	55	82	2
$\text{NC}-\text{CH}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$ 	94		1
$\text{NC}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$ 	68	129	2
$\text{NC}-\text{CH}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})$ 	79		1
$\text{NC}-\text{CH}=\text{C}-\text{ONa}$ 	88		1



Producto (constitución)	Rendimiento [% de la teoría] / /	p. f. [°C]	método análogo
$\text{NC}-\text{CH}=\text{C} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \\ \\ \text{ONa} \end{array} \text{---} \text{CH}_3$	67		1
$\text{NC}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	33	100	2
$\text{NC}-\text{CH}=\text{C} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \\ \\ \text{ONa} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---} \end{array}$	37		1
$\text{NC}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	37	84 a 85	2
$\text{NC}-\text{CH}=\text{C} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \\ \\ \text{ONa} \end{array} \text{---} \text{OCH}_3$	77		1
$\text{NC}-\text{CH}=\text{C} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \\ \\ \text{ONa} \end{array} \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{---} \end{array}$	88		1
$\text{NC}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	71	85	2
$\text{NC}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	50	67	2



Producto (constitución)	Rendimiento [% de la teoría]	p. f. [°C]	método análogo
NC-CH=C-ONa 	10		1
NC-CH=C-ONa 	48		1
NC-CH=C-ONa 	15		1



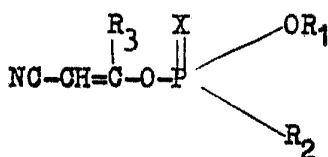


NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indica-

5. das son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº P 20 30 509.3 de 20 de junio de 1.970, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo
10. que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE 2-CIANOVINIL-(TIO)-FOSFATOS Y -FOSFONATOS; caracterizándose por lo siguiente:

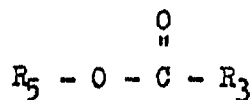
15. 1.- Procedimiento para la obtención de 2-cianovinil-(tio)-fosfatos y -fosfonatos, de fórmula general:



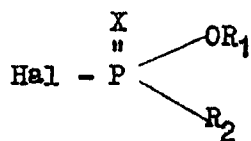
- en la que X significa un átomo de oxígeno o de azufre, R₁ significa un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o un resto fenilo, R₂ significa un grupo alquilo o alcoxi, en cada caso con 1 a 4 átomos de carbono, un resto fenilo o grupo monoalquilamino inferior y R₃ significa un resto fenilo, en caso dado sustituido, una o varias veces, por átomos de halógeno, grupos alquilo inferior, alcoxi y/o alquilmercapto; caracterizado porque comprende condensar
- 20.
25. *R*



benzoatos de fórmula:



5. en la que R_3 se define como anteriormente y R_5 significa un resto alquilo inferior con 1 a 6 átomos de carbono, con acetónitrilo, en presencia de bases y, una vez terminada la reacción, preferentemente sin aislar el producto intermedio, se agrega a la mezcla de reacción un haluro fosforílico (fosfonílico) de fórmula:



10. en la que R_1 , R_2 y X se definen como anteriormente y Hal es un átomo de halógeno, en caso dado en presencia de un disolvente, a temperaturas comprendidas entre 10 y 100°C, con preferencia entre 20 y 60°C.

15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como base se emplea preferentemente un alcoholato alcalino.

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

20. 4.- Procedimiento para la obtención de 2-ciano-
vinil-(tio)-fosfatos y -fosfonatos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 69 hojas escritas a máquina por una sola cara.

25.

Madrid,

17 SET. 1973

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GOMEZ ACEBS Y MUÑOZ

Por el Firmado: ~~León~~

León

Handwritten mark