

3 1971A

PATENTE DE INVENCION

Le A 15 996-Sp.

Int. Cl.² COLE/AO1A

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES Y AMIDAS DE ESTERES
DE ACIDOS PIRIDACINIL(TIONO)(TIOL)FOSFORICOS(FOSFONICOS)

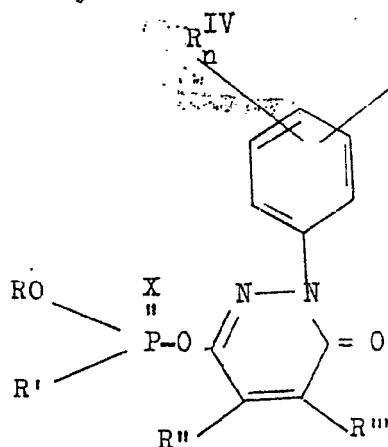
Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, resi-
dente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal
Alemana.

BAD ORIGINAL

1 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos ésteres y amidas de ésteres de ácidos piridacínil(tiono)(tiol)fosfóricos(fosfónicos), útiles como insecticidas y acaricidas.

5 Ya es conocido que ésteres de ácidos O,O-dialquil-piridacíniltionofosfóricos, por ejemplo los ésteres de los ácidos O- $\sqrt{1}$ -fenil-1,6-dihidro-6-oxo-piridacín(3)il $\sqrt{-}$ -O- $\sqrt{1}$ -hidroximetil-1,6-dihidro-6-oxo-piridacín(3)il $\sqrt{-}$, O- $\sqrt{1}$ -(N,N-dimetilaminometil)-1,6-dihidro-6-oxo-piridacín(3)il $\sqrt{-}$ y O- $\sqrt{1}$ -(p-metilfenil)-1,6-dihidro-6-oxo-piridacín(3)il $\sqrt{-}$ -O,O-dietiltionofosfóricos, tienen propiedades insecticidas y acaricidas. [Cmpárese: Patente norteamericana No. 2.759.937 y Journal of Organic Chemistry, Tomo 26, No. 9 (1961). páginas 3382-3386].

15 Ahora se ha encontrado que los nuevos ésteres de ácidos piridacínilfosfóricos, -tiolfosfóricos, -tionofosfóricos, -tionotiofosfóricos, -fosfónicos y -tionofosfónicos y amidas de ésteres de ácidos piridacínilfosfóricos y -tionofosfóricos de la fórmula

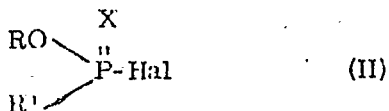


(I)

- 1 R representa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono y
R' fenilo, alquilo con 1 a 4, alcoxi con 1 a 6, alquilio con 1 a 6,
mono- o dialquilamino con 1 a 4 átomos de carbono por cadena
de alquilo,
5 R'' y R''' pueden ser iguales o diferentes y representan hidrógeno o
metilo, y
R^{IV} representa hidrógeno, halógeno, nitró, halogenoalquilo con 1 a 3
átomos de carbono,
n es un número entero de 1 a 4 y
10 X significa un átomo de oxígeno o de azufre,
tienen fuertes propiedades insecticidas y acaricidas.

Además se ha encontrado que, se obtienen
los nuevos ésteres de ácidos piridacnifosfóricos, -tiofosfóricos, -
tionofosfóricos, -tionotiofosfóricos, -fosfónicos y -tionofosfónicos y
15 amidas de ésteres de ácidos piridacnifosfóricos y -tionofosfóricos
de la constitución (I), si halogenuros de ésteres de ácidos fosfóricos,
tiofosfóricos, tionofosfóricos, tionotiofosfóricos y halogenuros de
amidas de ésteres de ácidos fosfóricos y tionofosfóricos, respectiva-
mente de la fórmula

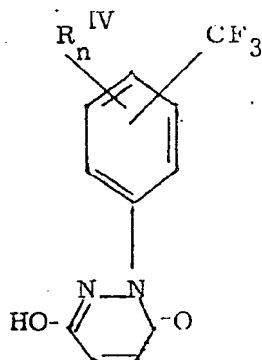
20



en la cual

R, R' y X tienen los significados arriba definidos y

1 Hal significa un átomo de halógeno,
se hacen reaccionar con derivados de 1-fenil-3-hidroxi-1,6-dihidro-
piridacina(6) de la fórmula

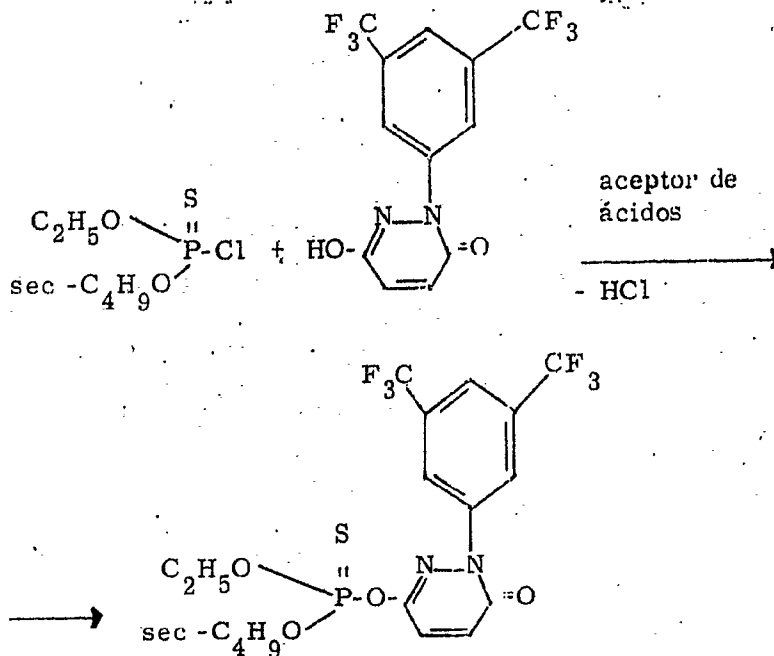


(III)

5
10 en la cual
 R^{IV} tiene el significado arriba definido,
eventualmente en presencia de un disolvente o diluyente y eventual-
mente en presencia de agentes ligadores de ácidos.

15 Sorprendentemente, los ésteres de ácidos piri-
dacinilfosfóricos, -tiofosfóricos, -tionofosfóricos, -tionotiofosfóricos, -
fosfónicos y -tionofosfónicos y amidas de ésteres de ácidos piridacinil-
fosfóricos y -tionofosfóricos según la invención, muestran un efecto
insecticida y acaricida superior a aquel de los derivados de éster de
ácido O,O-diethyl-O-piridacinil-tionofosfóricos anteriormente conocidos
20 de una constitución análoga y de igual orientación de actividad, actuando
las nuevas sustancias no solamente contra insectos y ácaros nocivos
para plantas, sino también contra parásitos antihigiénicos y de provisio-
nes y también en el sector de la medicina veterinaria contra ectoparási-
tos en animales, por ejemplo larvas parasitarias en moscas. Por con-
25 siguiente, representan un enriquecimiento de la técnica.

Si, como materiales de partida, se emplean,
a título de ejemplo, el cloruro de diéster de ácido O-etil-O-sec-butil-
tionofosfórico y 1-(3,5-bis-trifluorometilfenil)-3-hidroxi-6-oxo-
piridacina, el desarrollo de la reacción puede ser representado por
el siguiente esquema de fórmulas



Las sustancias de partida a emplear estan
definidas terminantemente por las fórmulas generales (II) y (III). En
las mismas, sin embargo, representan preferiblemente:
R' alquilo lineal o ramificado con 1 a 5, particularmente
1 a 4 átomos de carbono,
R'' fenilo, alquilo lineal o ramificado con 1 a 3, particularmente 1 y 2
átomos de carbono, alcoxi o alquiltio lineal o ramificado cada uno

con 1 a 5, particularmente 1 a 4 átomos de carbono, mono- o dialquilamino con 1 a 3, particularmente 1 y 2 átomos de carbono por cadena de alquilo.

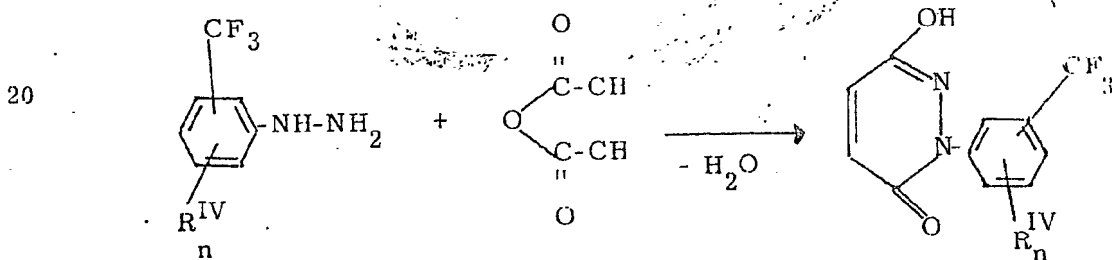
R^{II} y R^{III} hidrógeno o metilo,

R^{IV} hidrógeno, halógeno, particularmente cloro, nitro o halógeno alquilo, particularmente trifluorometilo,

n uno de los números de 1 a 3, particularmente 1, y

X oxígeno o azufre.

Los ésteres de ácidos piridacnilfosfóricos, -
tiofosfóricos, - tionofosfóricos, - tioneotiofosfóricos, - fosfónicos y
-tionofosfónicos y amidas de ésteres de ácidos piridacnilfosfóricos
y -tionofosfóricos- (II) son conocidos y pueden ser producidos según
procedimientos conocidos de la literatura, lo mismo que los deriva-
dos de 1-fenil-3-hidroxi-1,6-dihidro-6-oxo-piridacina (III) que son
preparables, por ejemplo, a partir de las fenilhidracinas correspon-
dientemente substituídas, disueltas en ácido clorhídrico diluído, por
reacción con anhídrido de ácido maléico según el siguiente esquema



teniendo

R^{IV} y n los significados arriba definidos.

25

1 Como ejemplos de los halogenuros de ésteres de
ácidos fosfóricos, tiolfosfóricos, tionofosfóricos, tionotiofosfóricos
y halogenuros de amidas de ésteres de ácidos fosfóricos y tionofosfóri-
cos, respectivamente que han de hacerse reaccionar según el procedi-
5 miento, en detalle, sean mencionados:

los cloruros de diésteres de los ácidos O,O-
dimetil-, O,O-dietil-, O,O-di-n-propil-, O,O-di-iso-propil-, O,O-
di-n-butil-, O,O-di-iso-butil-, O,O-di-sec-butil-, O,O-di-ter-butil-,
O-etil-O-n-propil-, O-etil-O-iso-propil-, O-n-butil-O-etil-, O-etil-O-
10 sec-butil- y O-etil-O-metilfosfóricos y los correspondientes tiono-aná-
logos;

los cloruros de ésteres de los ácidos O-metil-,
O-etil-, O-n-propil-, O-iso-propil-, O-n-butil-, O-sec-butil-, O-
iso-butil- y O-ter-butil-metano-, -etano-, -n-propano-, -iso-propa-
15 no- y -fenilfosfónicos y los correspondientes tiono-análogos.

los cloruros de diésteres de los ácidos O,S-dime-
til-, O,S-dietil-, O,S-di-n-propil-, O,S-di-iso-propil-, O,S-di-n-butil-,
O,S-di-iso-butil-, O,S-di-ter-butil-, O-etil-S-n-propil-, O-etil-S-iso-
propil-, O-etil-S-n-butil-, O-etil-S-sec-butil-, O-n-propil-S-etil-,
20 O-n-propil-S-iso-propil-, O-n-butil-S-n-propil- y O-sec-butil-S-etil-
tiolfosfóricos y los correspondientes tiono-análogos.

los cloruros de amidas de ésteres de los ácidos O-
metil-N-metil-, O-etil-N-metil-, O-n-propil-N-metil-, O-iso-propil-N-
metil-, O-n-butil-N-metil-, O-sec-butil-N-metil-, O-metil-N-etil-,
25 O-etil-N-etil-, O-n-propil-N-etil-, O-iso-propil-N-etil-, O-n-butil-N-

1 etil-, O-sec-butil-N-etil-, O-metil-N-n-propil-, O-etil-N-n-propil-,
O-n-propil-N-n-propil-, O-iso-propil-N-etil- y O-ter-butil-N-etil-
fosfóricos. los correspondientes tiono-análogos y los correspondientes
dialquilamidas.

Como ejemplos de derivados de 1-fenil-3-hidroxi-
1,6-dihidro-6-oxo-piridacina (III) a aplicar, en detalle, pueden mencionar
se:

1- (2- o 3-trifluormetil-, 3,5-bis-trifluormetil-,
2-trifluormetil-4-cloro-, 2-cloro-5-trifluormetil-, 2-nitro-4-trifluor-
10 metil- y 6-cloro-3-trifluormetilfenil)-3-hidroxi-1,6-dihidro-6-oxo-
piridacinas; además, los correspondientes derivados de 4- y/o 5-me-
tilo.

El procedimiento para la producción de los
compuestos según la invención es realizado, de preferencia, con el
15 empleo concomitante de disolventes y diluyentes apropiados. Como
tales entran en consideración prácticamente todos los disolventes
orgánicos inertes. A éstos pertenecen particularmente hidrocarburos
alifáticos y aromáticos eventualmente clorados, tales como benceno,
tolueno, xileno, bencina (nafta), cloruro de metileno, cloroformo,
20 tetracloruro de carbono, clorobenceno; éteres, por ejemplo éter
dietílico, éter dibutílico, dioxano, además, cetonas, por ejemplo
acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona y metilisobutilcetona;
además, nitrilos, tales como acetonitrilo y propionitrilo.

Como aceptores de ácidos pueden encontrar
25 aplicación todos los usuales agentes ligadores de ácidos. Comprobaron

1 ser particularmente eficaces los carbonatos y alcoholatos de álcalis,
tales como los carbonatos de sodio y de potasio, los metilatos y etila-
tos de sodio y de potasio; además, aminas alifáticas, aromáticas o
heterocíclicas, por ejemplo, trietilamina, trimetilamina, dimetil-
5 anilina, dimetilbencilamina y piridina.

La temperatura de reacción puede variar den-
tro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja entre 0 y 120°C,
preferiblemente entre 40 y 60°C.

Para la realización del procedimiento, se apli-
10 can las sustancias de partida generalmente en relaciones equimolares.
Un exceso de uno u otro de los componentes, por lo general, no aporta
ninguna ventaja substancial. La reacción es llevada a cabo generalmen-
te en presencia de un aceptor de ácidos a las temperaturas indicadas.
Al cabo de un tiempo de reacción de una o varias horas, en la mayoría
15 de los casos, a temperaturas elevadas, se enfría la mezcla de reac-
ción hasta la temperatura ambiente, se agrega un disolvente orgánico,
por ejemplo tolueno y se elabora la fase orgánica, según métodos usua-
les, por ejemplo, por lavado, secamiento y destilación.

Los nuevos compuestos se presentan a menudo
20 en forma de aceites que, en la mayoría de los casos no pueden ser
destilados sin descomposición, pero que pueden ser librados de los
últimos componentes volátiles y así purificados por la llamada "desti-
lación inicial", vale decir, por calentamiento prolongado bajo presión
reducida a temperaturas moderadamente elevadas. Para su caracteri-
25 zación sirve el índice de refracción. En parte se obtienen productos

también en forma cristalina, en este caso, pueden ser caracterizados por su punto de fusión.

Como ya se ha mencionado varias veces, los ésteres de ácidos piridacnilfosfóricos, - tiolfosfóricos, - tionofosfóricos, - tionotiofosfóricos, - fostónicos y tionofostónicos y análogos de esterres de ácidos piridacnilfosfóricos y - tionofosfóricos- según la invención se distinguen por una sobresaliente eficacia insecticida y acaricida. Son eficaces no solamente contra parásitos de plantas, antihigiénicos y de provisiones, sino también en el sector de la medicina veterinaria contra parásitos en animales (ectoparásitos), tales como larvas parasitarias de moscas. Tienen a una baja fitotoxicidad un buen efecto contra insectos tanto chupadores como mordedores y contra ácaros.

Por ésta razón, los compuestos según la invención pueden ser aplicados con buen resultado en la protección de plantas, así como en los sectores de la higiene y, de la protección de provisiones y de la veterinaria como agentes para la lucha contra las plagas.

A los parásitos económicamente importantes en la agricultura y silvicultura, así como a los parásitos de provisiones y materiales y antihigiénicos pertenecen:

Del orden de la Isopoda, por ejemplo *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*

Del orden de la Diploda, por ejemplo *Blaniulus guttulatus*

Del orden de la Chilopoda, por ejemplo *Geophilus carpophagus*,

1 Scutigera spec.

Del orden de la Symphyla, por ejemplo Scutigera imbricatula

Del orden de la Arachnida, por ejemplo Scorpio maurus, Latrodectus
mactans

5 Del orden de la Acarina, por ejemplo Acarus siro, Argas reflexus,

Ornithodoros moubata, Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis,

Phyllocoptura oleivora, Boophilus microplus, Rhipicephalus evertsi,

Sarcoptes scabiei, Tarsonemus spec. Bryobia praetiosa, Panonychus

citri, Panonychus ulmi, Tetranychus telarius, Tetranychus tumidus,

10 Tetranychus urticae,

Del orden de la Thysanura, por ejemplo Lepisma saccharina,

Del orden de la Collembola, por ejemplo Onychiurus armatus,

Del orden de la Orthoptera, por ejemplo Blatta orientalis, Periplaneta

americana, Leucophaea madeirae, Blattella germanica, Acheta domestica

15 Gryllotalpa spec., Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus

differentialis, Schistocerca gregaria,

Del orden de la Dermaptera, por ejemplo Forficula auricularia,

Del orden de la Isoptera, por ejemplo Reticulitermes spec.,

Del orden de la Anoplura, por ejemplo Phylloxera vastatrix, Pemphigus

20 spec., Pediculus humanus corporis,

Del orden de la Thysanoptera, por ejemplo Hercinothrips femoralis,

Thrips tabaci,

Del orden de la Heteroptera, por ejemplo Eurygaster spec., Dysdercus

intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus,

25 Triatoma spec.

- 1 Del orden de la Homoptera, por ejemplo *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyces ribis*, *Dorasis fabae*, *Dorasis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus persicae*, *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca spec.*
- 5 *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus spec.*, *Psylla spec.*
- Del orden de la Lepidoptera, por ejemplo, *Pectinophora gossypiella*,
- 10 *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria spec.*, *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis spec.*, *Euxoa spec.*, *Feltia spec.*, *Earias insulana*, *Heliothis spec.*, *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*,
- 15 *Panolis flammea*, *Prudenia litura*, *Spodoptera spec.*, *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris spec.*, *Chilo spec.*, *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kühniella*, *Galleria mellonella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*,
- 20 Del orden de la Coleoptera, por ejemplo, *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica spec.*, *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria spec.*, *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus spec.*,
- 25 *Sitophilus spec.*, *Otiorhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*,

- 1 Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera posuica, Dermestes spec.,
Trogloderma spec., Anthrenus spec., Attagenus spec., Lyctus spec.,
Meligethes aeneus, Ptinus spec., Niptus hololeucus, Gibbium
psyllodes, Tribolium spec., Tenebrio molitor, Agriotes spec.
- 5 Conoderus spec., Melolontha melolontha, Amphimallus solstitialis.
Costelytra zealandica,
Del orden de la Hymenoptera, por ejemplo, Diprion spec., Hoplocam-
pa spec., Lasius spec., Monomorium pharaonis, Vespa spec.,
Del orden de la Diptera, por ejemplo, Aedes spec., Anopheles spec.,
- 10 Culex spec., Drosophila melanogaster, Musca domestica, Fannia spec.,
Stomoxys calcitrans, Hypoderma spec., Bibio hortulans, Oscinella
frit, Phormia spec., Pegomyia hyoscyami, Calliphora erythrocephala,
Lucilia spec., Chrysomyia spec., Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula
paludosa,
- 15 Del orden de la Siphonaptera, por ejemplo, Xenopsylla cheopis.

Las sustancias activas pueden ser elaboradas
en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, polvos
dispersables, suspensiones, polvos, preparados aplicables por polvo
reo, espumas, pastas, polvos solubles, granulados, aerosoles, concen-
20 trados de suspensión-emulsión, polvos desinfectantes de semillas, subs-
tancias naturales y sintéticas impregnadas con sustancia activa, encapsu-
laciones finísimas en sustancias polímeras y en envolturas para
semillas; además, en formulaciones con dispositivos de combustión,
tales como cartuchos, cajas, espirales y similares de fumigación, así
25 como en formulaciones de nebulización en frío y en caliente.

1 Estas formulaciones son producidas en forma conocida, por ejemplo por mezclado de las sustancias activas con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos, gases licuados puestos bajo presión y/o vehículos sólidos, eventualmente con el empleo de agentes
5 tensioactivos, vale decir, emulsivos y /o agentes dispersantes y/o agentes espumantes. En el caso de la utilización del agua como diluyente, pueden emplearse por ejemplo también disolventes orgánicos como disolventes auxiliares.

10 Entran en consideración esencialmente, como disolventes líquidos: hidrocarburos aromáticos, tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos; hidrocarburos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloro-
15 etilenos o cloruro de metileno; hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano; parafinas, por ejemplo fracciones de aceite mineral; alcoholes, tales como butanol y glicol, así como sus éteres y ésteres, cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o
20 ciclohexanona; disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo, así como agua; como diluyentes o vehículos gaseosos licuados o sean tales líquidos que a la temperatura normal y bajo presión normal son gaseosos: por ejemplo gases impelentes de
25 aerosoles, tales como hidrocarburos halogenados; como vehículos sólidos minerales naturales molidos, tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulguita, montmorillonita o tierra de diatomeas; minerales sintéticos en polvo, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos; como emulsivos y/o agentes espumantes: emulsi-

1 vos no homogéneos y aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno y
ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo
éteres alquilaril-poliglicólicos, sulfonatos alquílicos, sulfatos alquí-
licos, sulfonatos arílicos, así como hidrolizados de albúmina, como
5 agentes dispersantes: por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito
y metilcelulosa.

Las sustancias según el invento pueden estar
presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas
conocidas.

10 Por lo general, las formulaciones contienen
entre 0,1 y 95%, preferiblemente entre 0,5 y 90% en peso de sustancia
activa.

Las sustancias activas pueden ser aplicadas
como tales, en forma de sus formulaciones o de las formas de aplicación
15 preparadas de las últimas. La aplicación es efectuada en forma usual,
por ejemplo por rociada, pulverización, nebulización, espolvoreo,
esparcimiento, fumigación, riego, desinfección o incrustación.

Las concentraciones de sustancia activa en
las preparaciones listas para el uso pueden variar dentro de límites am-
20 plios. Por lo general, son de entre 0,0001 y 10%, preferiblemente entre
0,01 y 1%.

Las sustancias activas pueden ser empleadas
también con buen resultado en el procedimiento de volumen ultrabajo,
donde es posible aplicar formulaciones de hasta un 95% o bien de hasta
25 un 100% de la sustancia activa.

T A B L A 1

(Ensayo con Plutella)

Substancia activa	Concentracion de la subst. activa en %	Grado de destruccion en % al cabo de 3 dias
$\begin{array}{c} \text{S}=\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$ <p>(conocido)</p>	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>0</p>
$\begin{array}{c} \text{S}=\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$ <p>(conocido)</p>	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>0</p>
$\begin{array}{c} \text{S}=\text{P}(\text{OCH}_3)_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CF}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>100</p>

T A B L A 1 (Continuación)
(Ensayo con Plutella)

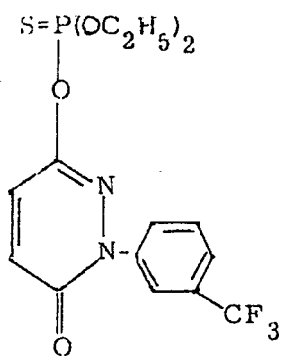
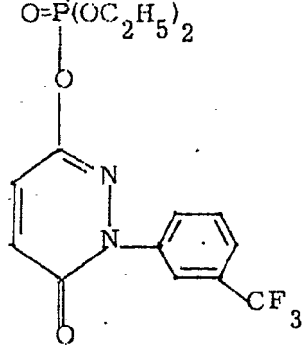
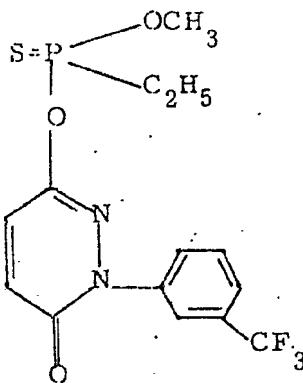
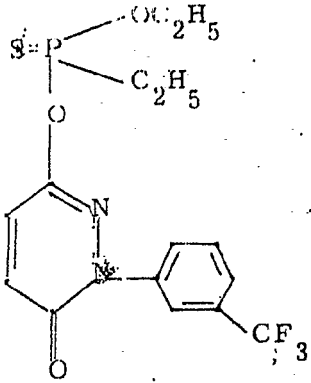
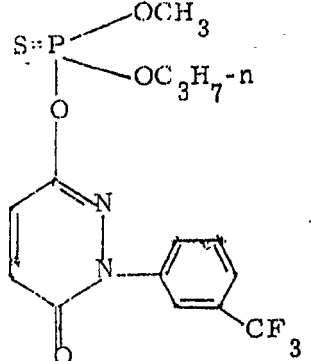
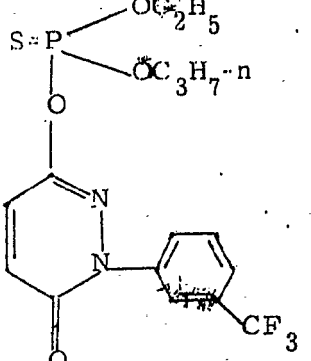
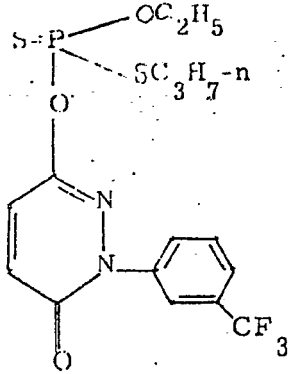
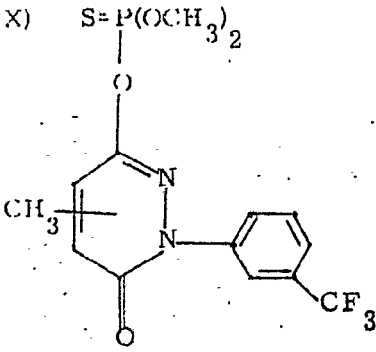
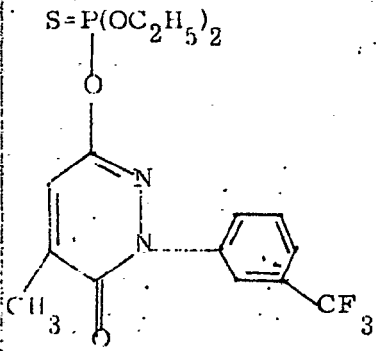
Substancia activa	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 3 días
 <p>Chemical structure: <chem>CCOP(=S)(OCC)c1ccn(c1C(=O)c2ccc(C(F)(F)F)cc2)</chem></p>	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>100</p>
 <p>Chemical structure: <chem>CCOP(=O)(OCC)c1ccn(c1C(=O)c2ccc(C(F)(F)F)cc2)</chem></p>	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>95</p>
 <p>Chemical structure: <chem>CCOP(=S)(OCC)OCc1ccn(c1C(=O)c2ccc(C(F)(F)F)cc2)</chem></p>	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>100</p>

TABLA 1 (Continuación)
(Ensayo con *Plutella*)

Substancia activa	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 3 días
 <p>Chemical structure: A phosphorus atom (P) is double-bonded to a sulfur atom (S) and single-bonded to two ethyl groups (C₂H₅). The phosphorus is also single-bonded to an oxygen atom (O), which is connected to a pyridine ring. The pyridine ring is substituted at the 2-position with a trifluoromethyl group (CF₃).</p>	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>100</p>
 <p>Chemical structure: A phosphorus atom (P) is double-bonded to a sulfur atom (S) and single-bonded to a methoxy group (OCH₃) and an n-propyl group (OC₃H_{7-n}). The phosphorus is also single-bonded to an oxygen atom (O), which is connected to a pyridine ring. The pyridine ring is substituted at the 2-position with a trifluoromethyl group (CF₃).</p>	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>100</p>
 <p>Chemical structure: A phosphorus atom (P) is double-bonded to a sulfur atom (S) and single-bonded to an ethyl group (OC₂H₅) and an n-propyl group (OC₃H_{7-n}). The phosphorus is also single-bonded to an oxygen atom (O), which is connected to a pyridine ring. The pyridine ring is substituted at the 2-position with a trifluoromethyl group (CF₃).</p>	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>100</p>

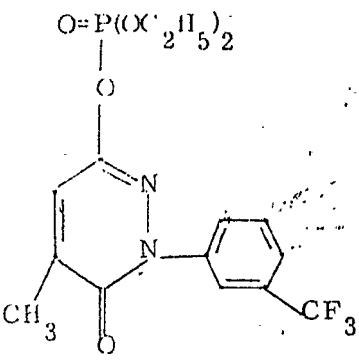
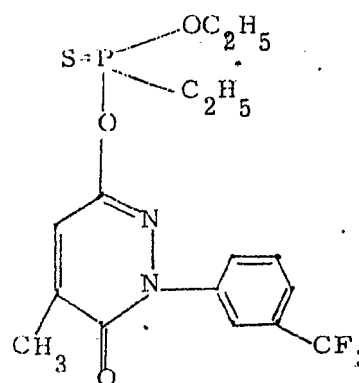
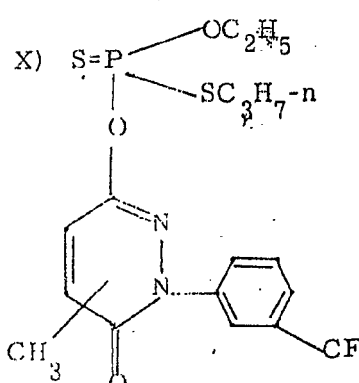
T A B L A 1 (Continuación)

(Ensayo con Plutella)

Substancia activa	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 3 días
	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>100</p>
<p>X)</p> 	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>100</p>
	<p>X) Mezcla de isómeros</p>	

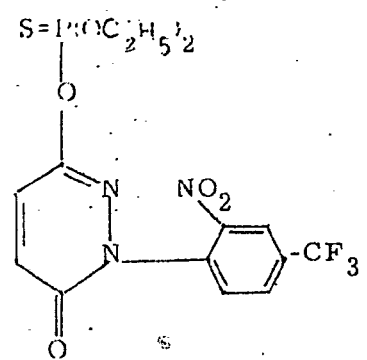
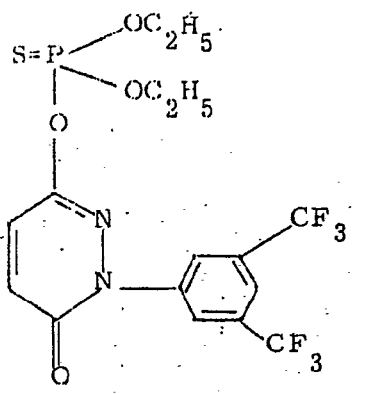
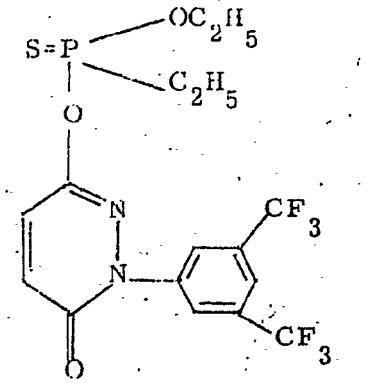
T A B L A 1 (Continuación)

(Ensayo con l'utella)

Substancia activa	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 3 días
	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>90</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>100</p>
<p>X)</p> 	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>100</p>

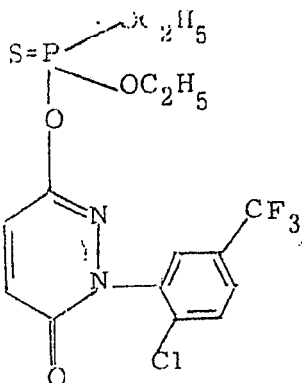
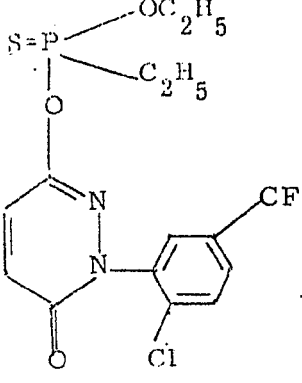
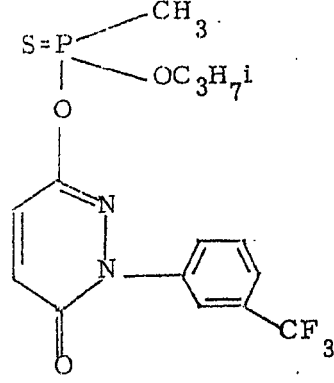
T A B L A 1 (Continuación)

(Ensayo con *Plutella*)

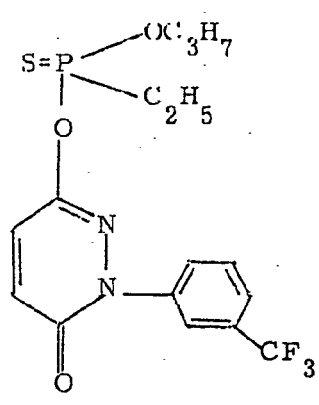
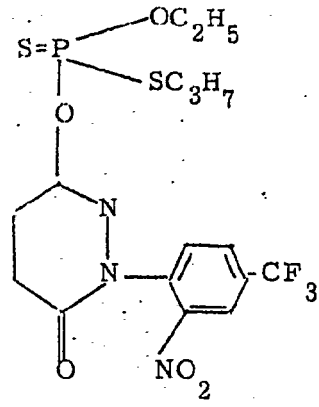
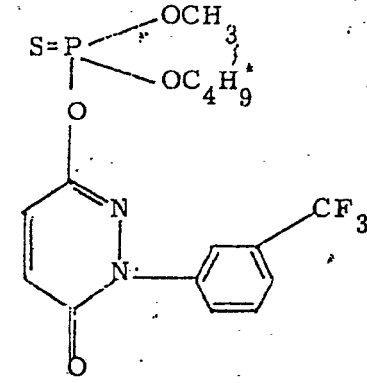
Substancia activa	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 3 días
	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>X) Mezcla de isómeros</p>	<p>100</p> <p>100</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>100</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>100</p>

T A B L A 1 (Continuación)

(Ensayo con Platella)

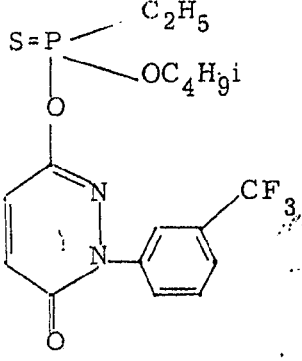
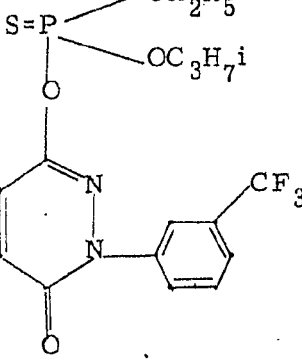
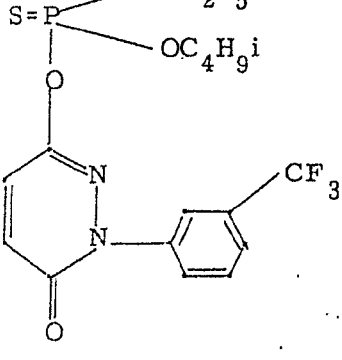
Substancia activa	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 3 días
	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>100</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>100</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>100</p>

T A B L A 1 (Continuación)
(Ensayo con *Plutella*)

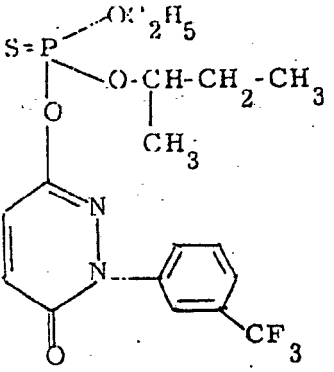
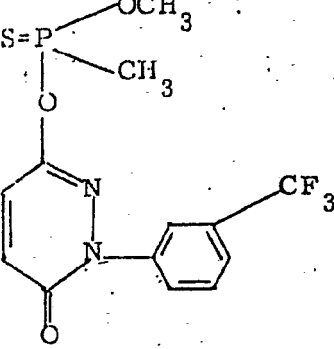
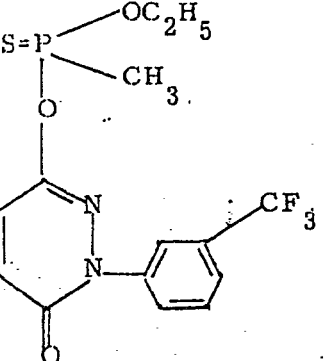
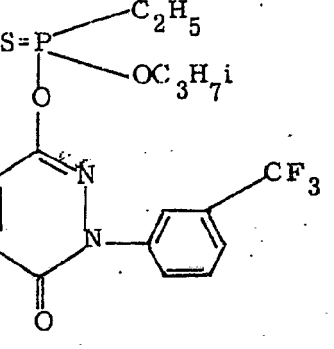
Substancia activa	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 3 días
 <p>Chemical structure: A phosphorus atom (S=P) is bonded to an ethoxy group (OC₂H₅) and a propyl group (C₃H₇). The phosphorus is also bonded to an oxygen atom, which is attached to a pyridine ring. The pyridine ring has a trifluoromethyl group (CF₃) at the 4-position.</p>	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>100</p>
 <p>Chemical structure: A phosphorus atom (S=P) is bonded to an ethoxy group (OC₂H₅) and a propyl group (SC₃H₇). The phosphorus is also bonded to an oxygen atom, which is attached to a piperidine ring. The piperidine ring has a nitro group (NO₂) at the 4-position and a trifluoromethyl group (CF₃) at the 2-position.</p>	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>100</p>
 <p>Chemical structure: A phosphorus atom (S=P) is bonded to a methoxy group (OCH₃) and a butoxy group (OC₄H₉). The phosphorus is also bonded to an oxygen atom, which is attached to a pyridine ring. The pyridine ring has a trifluoromethyl group (CF₃) at the 4-position.</p>	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>100</p>

T A B L A 1 (Continuación)

(Ensayo con Plutella)

Substancia activa	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 3 días
	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>100</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>100</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>100</p>

T A B L A 1 (Continuación)
(Ensayo con Plutella)

Substancia activa	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 3 días
	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>100</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>100</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>100</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>100</p>

1 Ejemplo B

Ensayo con *Laphygma*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona,

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

5 Para obtener una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente y con 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 algodón (*Gossypium hirsutum*) hasta su mojadura al grado de la formación de rocío, y sobre las hojas se colocan orugas de la noctuela (*Laphygma exigua*).

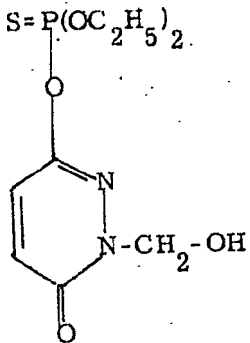
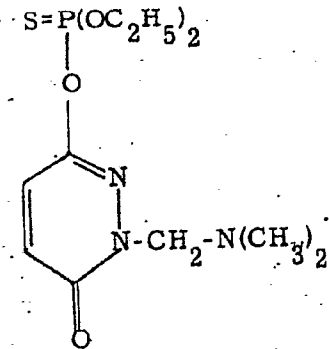
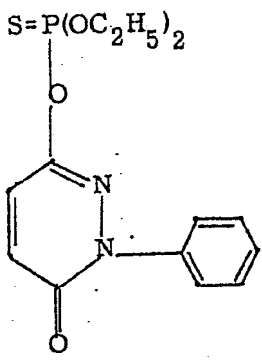
15 Al cabo de los tiempos indicados, se determina la destrucción en %, significando 100% que fueron matadas todas las orugas, mientras que 0% significa que no fue matada ninguna oruga.

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

20

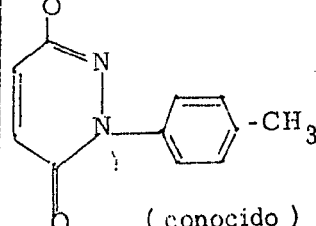
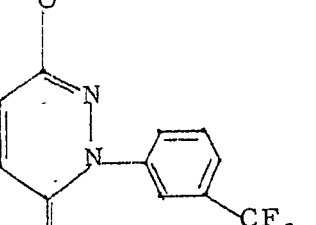
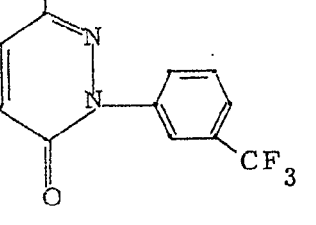
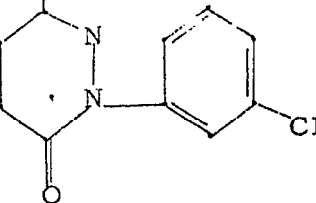
25

T A B L A 2
(Ensayo con Laphygma)

Substancia activa	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 3 días
 <p>(conocido)</p>	0,1 0,01 0,0001	100 40 0
 <p>(conocido)</p>	0,1 0,01	100 0
 <p>(conocido)</p>	0,1 0,01 0,001	100 100 0

T A B L A 2 (Continuación)

(Ensayo con Laphygma)

Substancia activa	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 3 días
$\text{S}=\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  <p>(conocido)</p>	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>0</p>
$\text{S}=\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>95</p>
$\text{S}=\text{P}$ <ul style="list-style-type: none"> — OCH_3 — OC_3H_7-n 	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>100</p>
$\text{S}=\text{P}$ <ul style="list-style-type: none"> — OC_3H_7 — C_2H_5 	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>100</p>

1 Ejemplo C

Ensayo con Myzus (efecto por contacto)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona,

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

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

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

15 Al cabo de los tiempos indicados, se determina la destrucción en %, significando 100% que fueron matados todos los pulgones, mientras que 0% significa que no fue matado ningún pulgón.

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

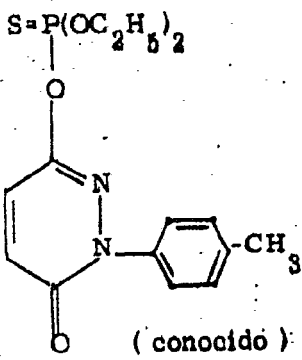
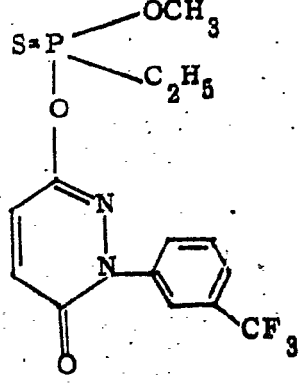
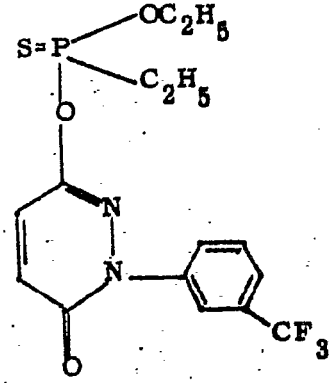
20

25

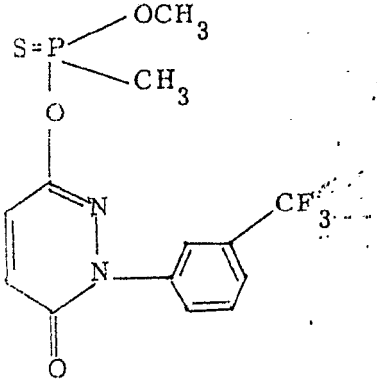
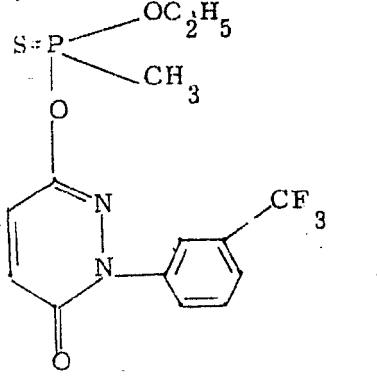
TABLA 3
(Ensayo con Myzus)

Substancia activa	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 1 día
$\begin{array}{c} \text{S}=\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$ <p>(conocido)</p>	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>75</p> <p>0</p>
$\begin{array}{c} \text{S}=\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$ <p>(conocido)</p>	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>50</p> <p>0</p>
$\begin{array}{c} \text{S}=\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{O} \end{array}$ <p>(conocido)</p>	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>95</p> <p>0</p>

T A B L A 3 (Continuación)
(Ensayo con Myzus)

Substancia activa	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 1 día
 <p>(conocido)</p>	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>85</p> <p>0</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>99</p> <p>98</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>100</p>

T A B L A 3 (Continuación)
(Ensayo con Myzus)

Substancia activa	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 1 día
	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>99</p> <p>85</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>98</p> <p>95</p>

1 Ejemplo D

Ensayo con *Tetranychus* (resistente)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona,

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-políglícólico.

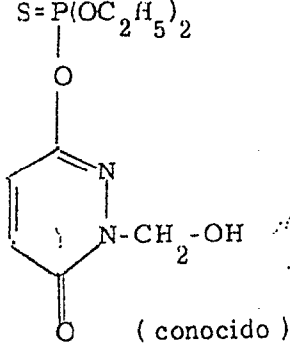
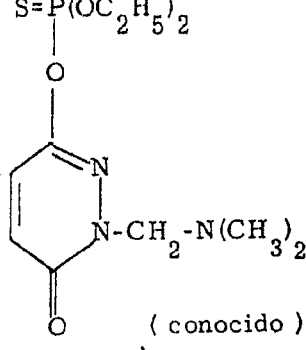
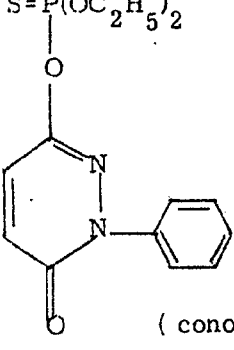
5 Para obtener una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente y con la cantidad indicada del emulsivo, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

10 La preparación de sustancia activa es pulverizada sobre plantas de judías (chauchas) (*Phaseolus vulgaris*) de una altura de 10 a 30 cm, hasta su mojadura al grado de formación de gotas. Estas plantas de judías (chauchas) están fuertemente atacadas por todos los estados de desarrollo del ácaro hilador común o del ácaro hilador de la judía (chaucha) (*Tetranychus urticae*).

15 Al cabo de los tiempos indicados, se determina la destrucción en %, significando 100% que fueron matados todos los ácaros hiladores, mientras que 0% significa que no fue matado ningún ácaro hilador.

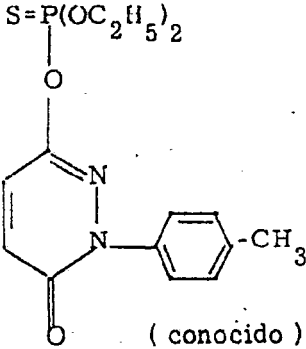
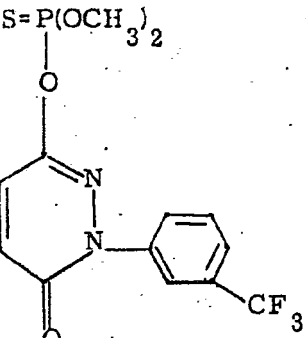
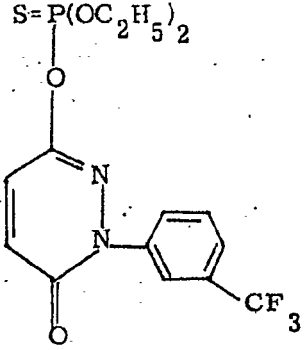
20 Las sustancias activas, sus concentraciones, los tiempos de evaluación y los resultados constan en la siguiente tabla:

T A B L A 4
(Ensayo con Tetranychus)

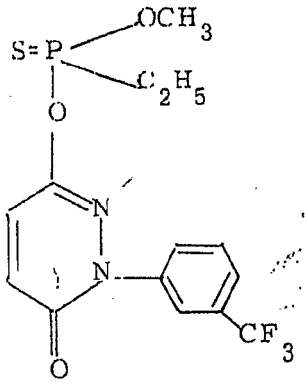
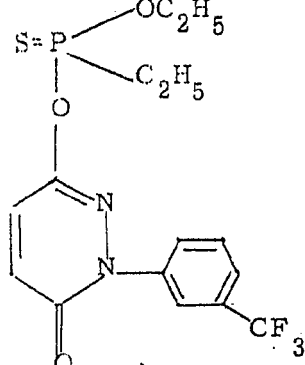
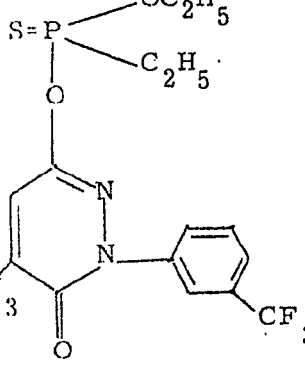
Substancia activa	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 2 días
$\text{S}=\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  <p>(conocido)</p>	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>95</p> <p>0</p>
$\text{S}=\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  <p>(conocido)</p>	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>90</p> <p>0</p>
$\text{S}=\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  <p>(conocido)</p>	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>98</p> <p>0</p>

T A B L A 4 (Continuación)

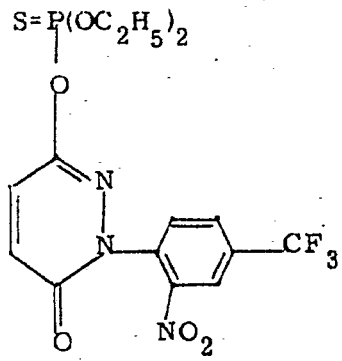
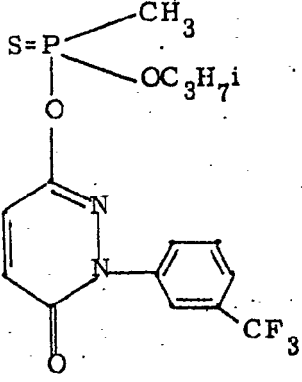
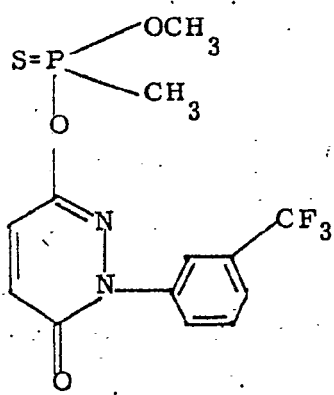
(Ensayo con Tetranychus)

Substancia activa	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 2 días
$\text{S}=\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  <p>(conocido)</p>	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>40</p> <p>0</p>
$\text{S}=\text{P}(\text{OCH}_3)_2$ 	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>95</p>
$\text{S}=\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>70</p>

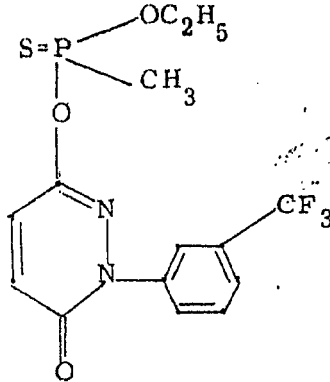
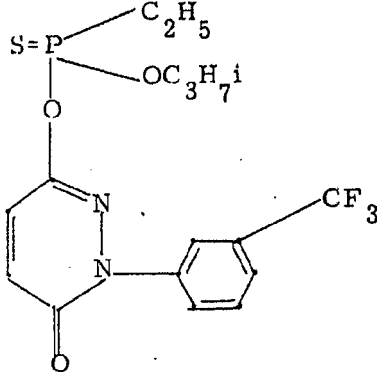
T A B L A 4 (Continuación)
(Ensayo con Tetranychus)

Substancia activa	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 2 días
	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>100</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>100</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>100</p>

T A B L A 4 (Continuación)
 (Ensayo con Tetranychus)

Substancia activa	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 2 días
 <p> $S=P(OC_2H_5)_2$ <chem>C1=CC=C(C=C1)C(=O)N2C=CC(=CN2)C3=CC=C(C=C3)C(F)(F)F</chem> </p>	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 95</p>
 <p> $S=P(CH_3)_2OC_2H_5$ <chem>C1=CC=C(C=C1)C(=O)N2C=CC(=CN2)C3=CC=C(C=C3)C(F)(F)F</chem> </p>	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 99 95</p>
 <p> $S=P(OCH_3)_2CH_3$ <chem>C1=CC=C(C=C1)C(=O)N2C=CC(=CN2)C3=CC=C(C=C3)C(F)(F)F</chem> </p>	<p>0,1 0,01</p>	<p>100 100</p>

T A B L A 4 (Continuación)
(Ensayo con Tetranychus)

Substancia activa	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 2 días
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	98
	0,1	100
	0,01	99

1 Ejemplo E

Ensayo de dosis letal DL_{100}

Animales de ensayo: *Sitophilus granarius*

Disolvente: acetona. -

5 2 partes en peso de la sustancia activa son recogidas en 1000 partes en volumen del disolvente. La solución así obtenida es diluida con solvente ulterior hasta la concentración deseada.

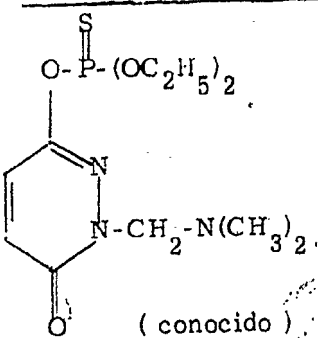
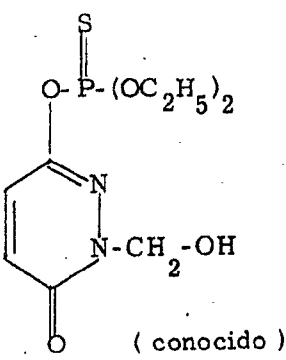
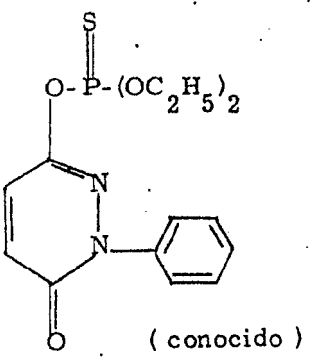
Con una pipeta se colocan 2,5 ml de la solución de sustancia activa en un platillo de Petri. Sobre el fondo del platillo de Petri se encuentra un papel para filtrar de un diámetro de unos 9,5 cm. El platillo de Petri permanece abierto hasta que el disolvente se haya evaporado totalmente. Según la concentración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

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

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

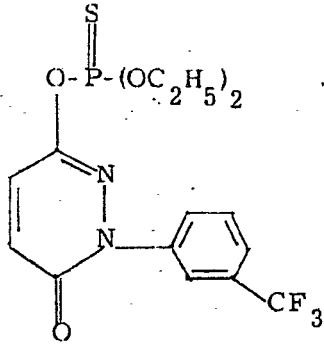
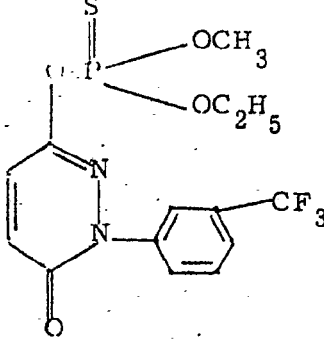
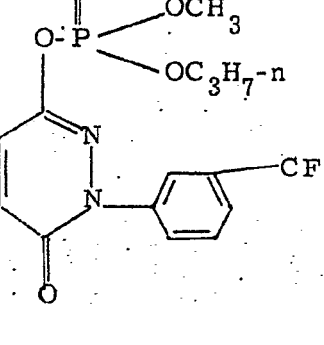
T A B L A 5

(Ensayo de dosis letal DL_{100} / *Sitophilus granarius*)

Substancia activa	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en %
 <p>(conocido)</p>	0,2	0
 <p>(conocido)</p>	0,2	90
 <p>(conocido)</p>	0,2 0,02	100 0

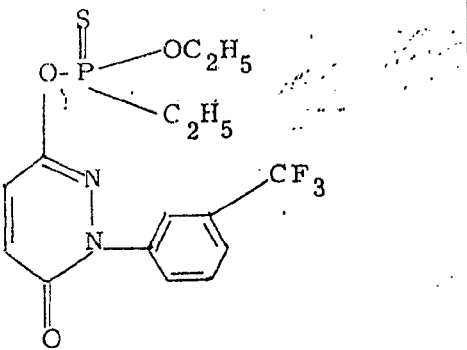
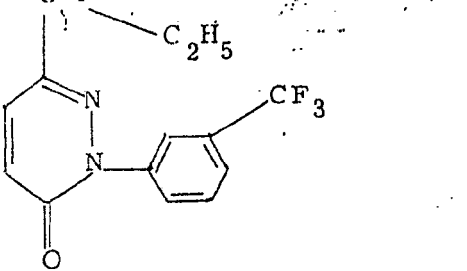
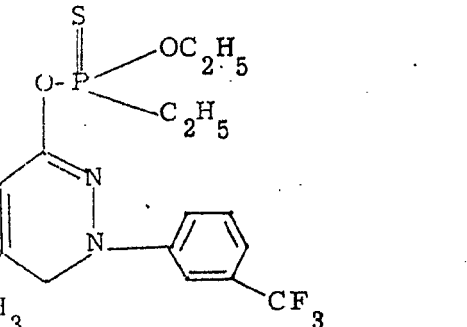
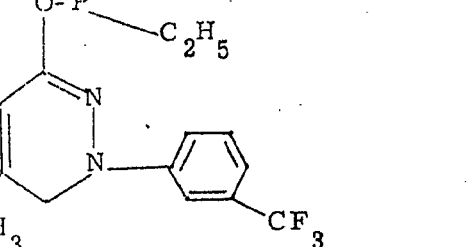
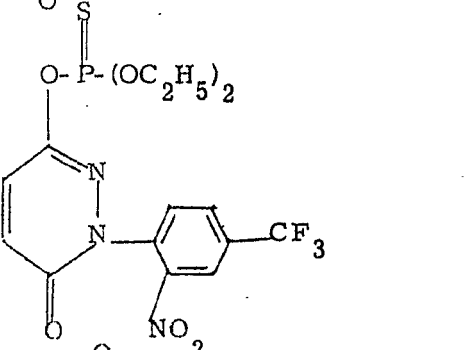
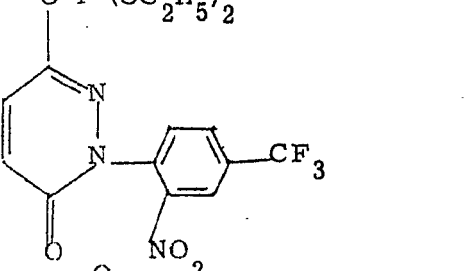
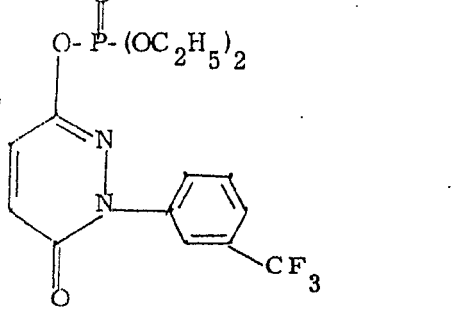
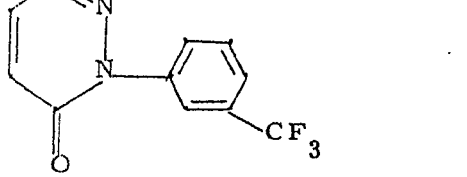
T A B L A 5 (Continuación)

(Ensayo de dosis letal DL_{100} / *Sitophilus granarius*)

Substancia activa	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en %
	0,2	100
	0,02	100
	0,2	100
	0,02	100
	0,2	100
	0,02	100

T A B L A 5 (Continuación)

(Ensayo de dosis letal DL_{100} / *Sitophilus granarius*)

Substancia activa	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en %
	0,2	100
	0,02	100
	0,2	100
	0,02	100
	0,2	100
	0,02	100
	0,2	100
	0,02	100

1 Ejemplo F

Ensayo de tiempo letal TL₁₀₀

Animales de ensayo: Aedes aegypti

Disolvente: acetona.

5 2 partes en peso de la sustancia activa son recogidas en 1000 partes en volúmen del disolvente. La solución así obtenida es diluída con disolvente ulterior hasta las concentraciones menores deseadas.

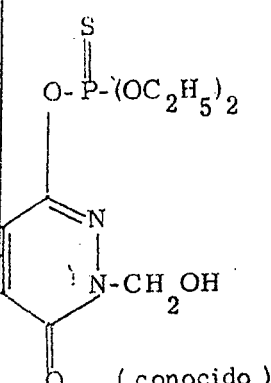
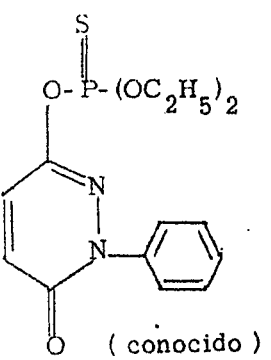
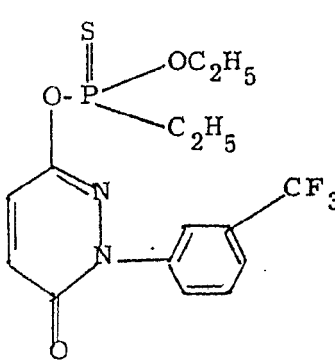
10 Mediante una pipeta, se colocan 2,5 ml de la solución de sustancia activa en un platillo de Petri. Sobre el fondo del platillo de Petri se encuentra un papel para filtrar de un diámetro de aproximadamente 9,5 cm. El platillo de Petri permanece abierto, hasta que se haya evaporado totalmente el disolvente. Según la concentración de la solución de sustancia activa, resulta distinta la cantidad
15 de sustancia activa por m² de papel para filtrar. Subsiguientemente se introducen unos 25 animales de ensayo en el platillo de Petri y se cubre éste con una tapa de vidrio.

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

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

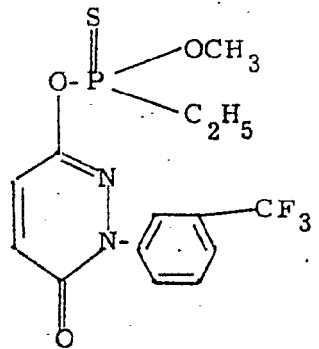
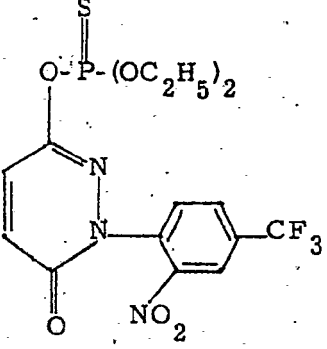
T A B L A 6

(Ensayo de tiempo letal TL_{100} / *Aedes aegypti*)

Substancia activa	Concentración de la subst. activa en %	TL_{100} en minutos (') o horas (h)
 <p>(conocido)</p>	<p>0.2</p> <p>0.02</p>	<p>180'</p> <p>3 h 0 %</p>
 <p>(conocido)</p>	<p>0.2</p> <p>0.02</p>	<p>120'</p> <p>3 h 0 %</p>
	<p>0.2</p> <p>0.02</p>	<p>120'</p> <p>180'</p>

T A B L A 6 (Continuación)

(Ensayo de tiempo letal TL₁₀₀ / *Aedes aegypti*)

Substancia activa	Concentración de la subst. activa en %	TL ₁₀₀ en minutos (') u horas (h)
	0,2	120'
	0,02	120'
	0,002	3 h 70 %
	0,2	60'
	0,02	120'
	0,002	180'

1 Ejemplo G

Ensayo de tiempo letal TL₁₀₀

Animales de ensayo: Musca doméstica

Disolvente: acetona.

5 2 partes en peso de la sustancia activa son recogidas en 1000 partes en volumen del disolvente. La solución así obtenida es diluida con disolvente ulterior hasta las concentraciones menores deseadas.

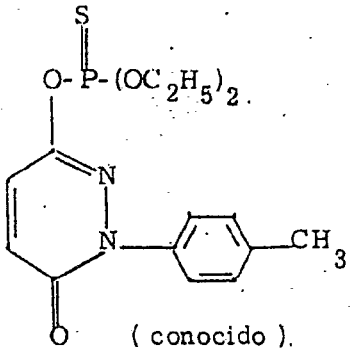
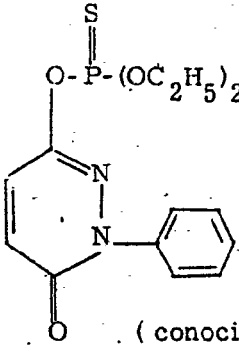
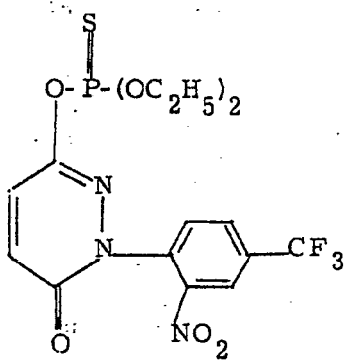
10 Mediante una pipeta, se colocan 2,5 ml de la solución de sustancia activa en un platillo de Petri. Sobre el fondo del platillo de Petri se encuentra un papel para filtrar de un diámetro de aproximadamente 9,5 cm. El platillo de Petri permanece abierto hasta que se haya evaporado totalmente el disolvente. Según la concentración de la solución de sustancia activa, resulta distinta la cantidad
15 de sustancia activa por m² de papel para filtrar. Subsiguientemente se introducen unos 25 animales de ensayo en el platillo de Petri y se cubre éste con una tapa de vidrio.

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

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

T A B L A 7

(Ensayo de tiempo letal TL_{100} para dípteros 'Musca doméstica)

Sustancia activa	Concentración de la subst. activa en %	TL_{100} en minutos (') u horas (h)
 <p>(conocido).</p>	<p>0,2</p> <p>0,02</p>	<p>60'</p> <p>6 h</p>
 <p>(conocido)</p>	<p>0,2</p> <p>0,02</p>	<p>100'</p> <p>6 h</p>
	<p>0,2</p> <p>0,02</p>	<p>30'</p> <p>80'</p>

Ejemplo II

Ensayo con larvas parasitarias de moscas.

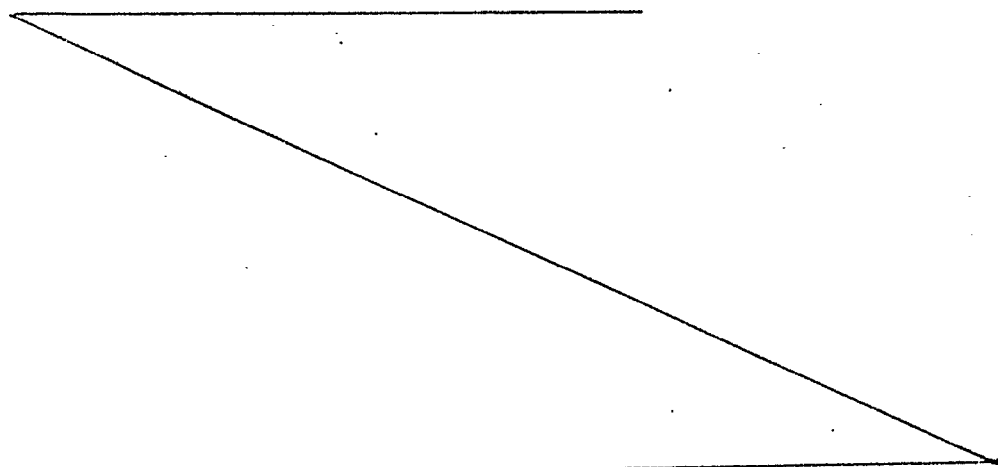
Disolventes: 35 partes en peso de éter etilenoalcolico-monometilico.

Emulsivo: 35 partes en peso de éter nonilfenolpoliglicólico.

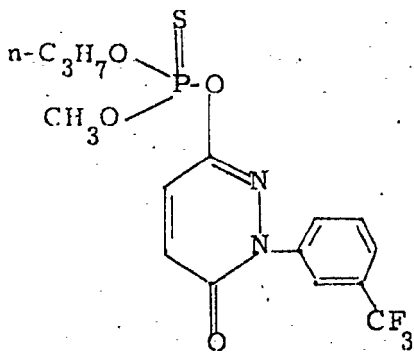
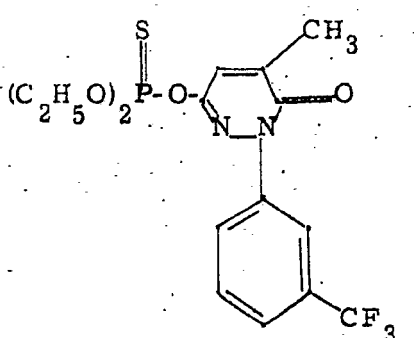
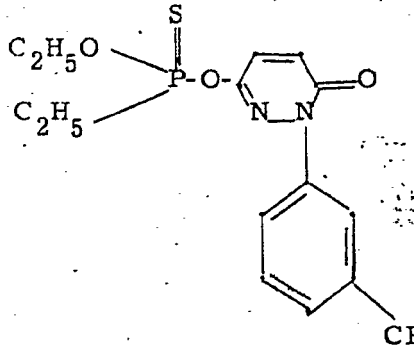
Para obtener una preparación adecuada de sustancia activa, se mezclan 30 partes en peso de la respectiva sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente que contiene la proporción arriba indicada del emulsivo y se diluye el concentrado así obtenido con agua hasta la concentración deseada.

Unas 20 larvas de moscas (*Lucilia cuprina*) son introducidas en un tubito de ensayo que contiene aproximadamente 2 cm³ de musculatura de caballo. A 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 fueron matadas todas las larvas, y 0% que no fue matada ninguna larva.

Los resultados de los ensayos están resumidos en la tabla 8. -

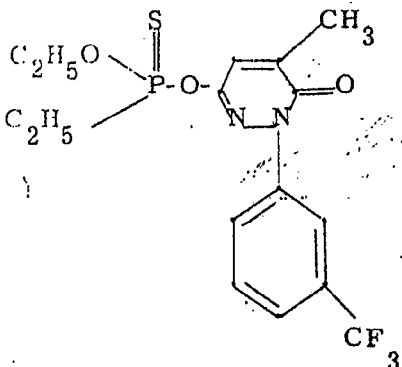
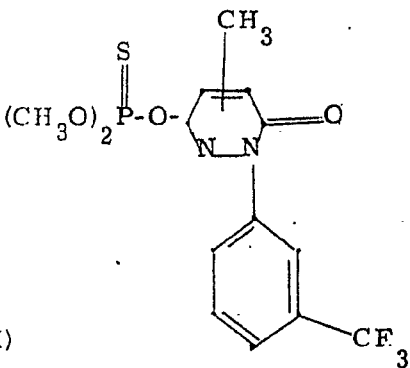


T A B L A 8
(Ensayo con larvas parasitarias de moscas)

Substancia activa	Concentración de la subst. activa en ppm	Grado de destrucción en % (Lucilia cuprina res.)
 <p>Chemical structure: A phosphorus atom is double-bonded to a sulfur atom and single-bonded to two oxygen atoms. One oxygen atom is bonded to a pyridine ring. The other oxygen atom is bonded to a methyl group (CH₃) and a n-propyl group (n-C₃H₇O). The pyridine ring is also bonded to a trifluoromethylphenyl group (a benzene ring with a CF₃ group).</p>	<p>100 30 10</p>	<p>100 100 100</p>
 <p>Chemical structure: A phosphorus atom is double-bonded to a sulfur atom and single-bonded to two oxygen atoms. One oxygen atom is bonded to a pyrazole ring. The other oxygen atom is bonded to two ethoxy groups ((C₂H₅O)₂). The pyrazole ring is also bonded to a methyl group (CH₃) and a trifluoromethylphenyl group (a benzene ring with a CF₃ group).</p>	<p>100 30</p>	<p>100 >50</p>
 <p>Chemical structure: A phosphorus atom is double-bonded to a sulfur atom and single-bonded to two oxygen atoms. One oxygen atom is bonded to a pyrazole ring. The other oxygen atom is bonded to two ethoxy groups (C₂H₅O). The pyrazole ring is also bonded to a trifluoromethylphenyl group (a benzene ring with a CF₃ group).</p>	<p>100 30</p>	<p>100 >50</p>

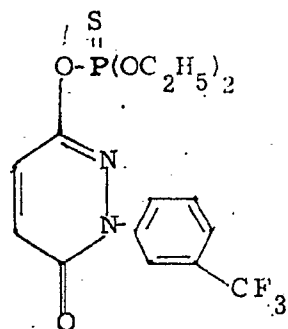
T A B L A 8 (Continuación)

(Ensayo con larvas parasitarias de moscas)

Substancia activa	Concentración de la subst. activa en ppm	Grado de destrucción en % (Lucilia cuprina res.)
	<p>100</p> <p>30</p> <p>10</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>100</p>
	<p>100</p> <p>30</p> <p>10</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>100</p>
<p>X)</p>	<p>X) mezcla de isómeros</p>	

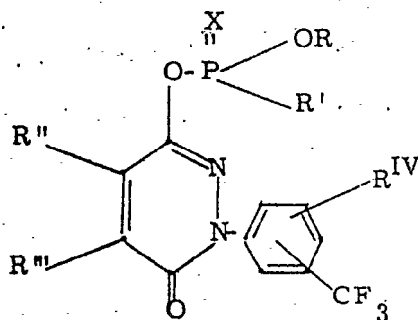
Ejemplos de Preparación

Ejemplo 1:



Una mezcla de 25,6 g (0,1 mol) de 1-(3-trifluorometilfenil)-3-hidroxi-1,6-dihidropiridacmona(6); de 20,7 g (0,15 moles) de carbonato de potasio, de 18,8 g (0,1 mol) de cloruro de diéster de ácido O,O-dietiltionofosfórico y de 300 ml de acetonitrilo, es agitada durante 4 horas a 50°C. Entonces se la enfría hasta la temperatura ambiente y, después de la adición de 400 ml de tolueno, se la agita dos veces, cada vez con 300 ml de agua. Se separa la fase orgánica, se la seca con sulfato de sodio y se la libra del disolvente en vacío. Se somete el residuo a la llamada destilación inicial. Así se obtienen 33,4 g (82% de la teoría) de éster de ácido O,O-dietil-O-[1-(3-trifluormetilfenil)-1,6-dihidropiridaz(6)on(3)il]-tionofosfórico en forma de un aceite amarillo del índice de refracción n_D^{22} : 1,5240.

Análogamente pueden prepararse los siguientes compuestos de la fórmula:



Ejemplo No	R	R'	R''	R'''	R ^{IV}	Posición del grupo CF ₃	X	Rendimiento % de la teoría	Datos físicos (índice de refracción, P.f. °C)
2	-C ₂ H ₅	-CC ₃ H ₇ -n	H	H	H	3	S	71	n _D ²¹ : 1,5212
3	-CH ₃	-C ₂ H ₅	H	H	H	3	S	65	n _D ²¹ : 1,5413
4	-CH ₃	-OC ₃ H ₇ -n	H	H	H	3	S	87	n _D ²¹ : 1,5290
5	-C ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	H	H	H	3	O	74	n _D ²⁵ : 1,4946
6	-CH ₃	-OCH ₃	H	H	H	3	S	61	58
7	-C ₂ H ₅	-SC ₃ H ₇ -n	H	H	H	3	S	53	n _D ²⁶ : 1,5475
8	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	H	H	3	S	56	n _D ²⁴ : 1,5338
9	-C ₂ H ₅	-C ₆ H ₅	H	H	H	3	S	40	n _D ²⁴ : 1,5741
10	-C ₂ H ₅	-NH-C ₃ H ₇ -iso	H	H	H	3	S	30	n _D ²⁴ : 1,5309
11	-C ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	CH ₃	H	H	3	S	76	86
12	-C ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	H	CH ₃	H	3	S	66	n _D ²⁰ : 1,5251
13	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	3	S	62	80
14	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	3	S	84	n _D ²⁰ : 1,5385
15	-C ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	CH ₃	H	H	3	O	54	72
16	-C ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	*H CH ₃	CH ₃ *H	H	3	O	84	n _D ²⁰ : 1,4987
17	-C ₂ H ₅	-SC ₃ H ₇ -n	H	CH ₃ CH ₃	H	3	S	86	n _D ²⁰ : 1,5486

Ejemplo No	R	R'	R''	R'''	R ^{IV}
2	-C ₂ H ₅	-CC ₃ H ₇ -n	H	H	H
3	-CH ₃	-C ₂ H ₅	H	H	H
4	-CH ₃	-OC ₃ H ₇ -n	H	H	H
5	-C ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	H	H	H
6	-CH ₃	-OCH ₃	H	H	H
7	-C ₂ H ₅	-SC ₃ H ₇ -n	H	H	H
8	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	H	H
9	-C ₂ H ₅	-C ₆ H ₅	H	H	H
10	-C ₂ H ₅	-NH-C ₃ H ₇ -iso	H	H	H
11	-C ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	CH ₃	H	H
12	-C ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	H	CH ₃	H
13	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	CH ₃	H	H
14	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	CH ₃	H
15	-C ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	CH ₃	H	H
16	-C ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	*H CH ₃ } H	*CH ₃ H } CH ₃	H
17	-C ₂ H ₅	-SC ₃ H ₇ -n	H	CH ₃	H

R ^{IV}	Posición del grupo CF ₃	X	Rendimiento (% de la teoría)	Datos físicos (índice de refracción, P. f. °C)
H	3	S	71	n _D ²¹ : 1,5212
H	3	S	65	n _D ²¹ : 1,5413
H	3	S	87	n _D ²¹ : 1,5290
H	3	O	74	n _D ²⁵ : 1,4946
H	3	S	61	58
H	3	S	53	n _D ²⁶ : 1,5475
H	3	S	56	n _D ²⁴ : 1,5338
H	3	S	40	n _D ²⁴ : 1,5741
H	3	S	30	n _D ²⁴ : 1,5309
H	3	S	76	86
H	3	S	66	n _D ²⁰ : 1,5251
H	3	S	62	80
H	3	S	84	n _D ²⁰ : 1,5385
H	3	O	64	72
H	3	O	84	n _D ²⁰ : 1,4987
H	3	S	86	n _D ²⁰ : 1,5486

Ejemplo No	R	R'	R''	R'''	R ^{IV}	Posición del grupo CF ₃	X	Rendimiento (% de la teoría)	Datos físicos (índice de refracción, P. f. °C)
18	-CH ₃	-OCH ₃	CH ₃ H	H CH ₃	H	3	S	54	n _D ²⁴ : 1,5375
19	-CH ₃	-OC ₃ H ₇ -n	*CH ₃ H	H CH ₃	H	3	S	59	n _D ²⁴ : 1,5300
20	-C ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	H	H	9-Cl	3	S	41	n _D ²⁴ : 1,5330
21	-C ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	H	H	5-CF ₃	3	S	72	n _D ²⁴ : 1,5009
22	-C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	6-Cl	3	S	70	n _D ²⁵ : 1,5473
23	-C ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	H	H	2-NO ₂	4	S	38	n _D ²² : 1,5431
24	-C ₃ H ₇ -iso	CH ₃	H	H	H	3	S	63	n _D ²⁵ : 1,5248
25	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	H	5-CF ₂	3	S	44	n _D ²³ : 1,5084
26	-C ₂ H ₅	-SC ₃ H ₇ -n	H	H	5-CF ₃	3	S	46	n _D ²³ : 1,5185
27	-C ₂ H ₅	-SC ₃ H ₇ -n	H	H	2-NO ₂	4	S	80	n _D ²⁶ : 1,5332
28	-C ₃ H ₇ -n	-C ₂ H ₅	H	H	H	3	S	62	n _D ²⁴ : 1,5277
29	-C ₃ H ₇ -iso	-C ₃ H ₇ -iso	H	H	H	3	S	60	n _D ²³ : 1,5173

* = Mezcla de isómeros

Ejemplo No	R	R'	R''	R'''	R ^{IV}
18	-CH ₃	-OCH ₃	[*] CH ₃ H [*] CH ₃	[*] H CH ₃ [*] H	H
19	-CH ₃	-OC ₃ H _{7-n}	H	[*] H CH ₃	H
20	-C ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	H	H	6-Cl
21	-C ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	H	H	5-CF ₃
22	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	H	6-Cl
23	-C ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	H	H	2-NO ₂
24	-C ₃ H _{7-iso}	-CH ₃	H	H	H
25	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	H	5-CF ₃
26	-C ₂ H ₅	-SC ₃ H _{7-n}	H	H	5-CF ₃
27	-C ₂ H ₅	-SC ₃ H _{7-n}	H	H	2-NO ₂
28	-C ₃ H _{7-n}	-C ₂ H ₅	H	H	H
29	-C ₃ H _{7-iso}	-C ₃ H _{7-iso}	H	H	H

* = Mezcla de isómeros

R ^{IV}	Posición del grupo CF ₃	X	Rendimiento (% de la teoría)	Datos físicos (índice de refracción, P. f. °C)
H	3	S	54	n ²⁴ _D : 1,5375
H	3	S	59	n ²⁴ _D : 1,5300
6-Cl	3	S	41	n ²⁴ _D : 1,5330
5-CF ₃	3	S	72	n ²⁴ _D : 1,5009
6-Cl	3	S	70	n ²⁵ _D : 1,5473
2-NO ₂	4	S	38	n ²² _D : 1,5431
H	3	S	63	n ²⁵ _D : 1,5248
5-CF ₃	3	S	44	n ²³ _D : 1,5084
5-CF ₃	3	S	46	n ²³ _D : 1,5185
2-NO ₂	4	S	80	n ²⁶ _D : 1,5332
H	3	S	62	n ²⁴ _D : 1,5277
H	3	S	60	n ²³ _D : 1,5173

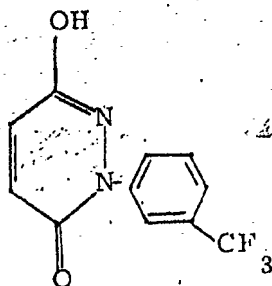
Ejemplo No.	R	R'	R''	R'''	R ^{IV}	Posición del grupo CF ₃	X	Rendimiento (% de la teoría)	Datos físicos (índice de refracción P. f. °C)
30	-C ₃ H ₇ -iso	C ₂ H ₅	H	H	H	3	S	64	n _D ²² : 1,5403
31	-C ₂ H ₅	-CH ₃	H	H	H	3	S	53	n _D ²² : 1,5495
32	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H	3	S	27	n _D ²² : 1,5570
33	-C ₄ H ₉ -n	-OCH ₃	H	H	H	3	S	71	n _D ²¹ : 1,5301
34	-C ₄ H ₉ -iso	-OC ₂ H ₅	H	H	H	3	S	62	n _D ²¹ : 1,5261
35	-C ₄ H ₉ -sec.	-OC ₂ H ₅	H	H	H	3	S	41	n _D ²¹ : 1,5422
36	-C ₄ H ₉ -iso	-C ₂ H ₅	H	H	H	3	S	81	n _D ²¹ : 1,5312
37	-C ₃ H ₇ -iso	-OC ₂ H ₅	H	H	H	3	S	66	n _D ²¹ : 1,5295

1111

Ejemplo No.	R	R'	R''	R'''	R ^{IV}
30	-C ₃ H ₇ -iso	C ₂ H ₅	H	H	H
31	-C ₂ H ₅	-CH ₃	H	H	H
32	-CH ₃	-CH ₃	H	H	H
33	-C ₄ H ₉ -n	-OCH ₃	H	H	H
34	-C ₄ H ₉ -iso	-OC ₂ H ₅	H	H	H
35	-C ₄ H ₉ -sec.	-OC ₂ H ₅	H	H	H
36	-C ₄ H ₉ -iso	-C ₂ H ₅	H	H	H
37	-C ₃ H ₇ -iso	-OC ₂ H ₅	H	H	H

IV	Posición del grupo CF ₃	X	Rendimiento (% de la teoría)	Datos físicos (índice de refracción P. f. °C)
H	3	S	64	n _D ²² : 1,5403
H	3	S	53	n _D ²² : 1,5495
H	3	S	27	n _D ²² : 1,5570
H	3	S	71	n _D ²¹ : 1,5301
H	3	S	62	n _D ²¹ : 1,5261
H	3	S	41	n _D ²¹ : 1,5422
H	3	S	81	n _D ²¹ : 1,5312
H	3	S	66	n _D ²¹ : 1,5295

1 Los derivados de 1-fenil-3-hidroxi-6-oxo-piridacina (III) requeridos como productos de partida, pueden ser producidos como sigue:



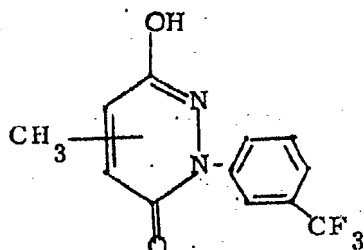
176 g (1 mol) de 3-trifluorometilfenilhidracina

10 (Preparación: Véase: Patente publicada de la Rep. Fed. Alemana No. 1. 116. 534) son disueltos en una mezcla de 1000 ml de agua y de 250 ml de ácido clorhídrico concentrado y en la solución se distribuyen a unos 90°C 98 g (1 mol) de anhídrido de ácido maléico. Subsiguientemente se agita durante una hora a 95-100°C y, después del enfriamiento de la mezcla de reacción, se recoge por succión el producto cristalizado. Para

15 su purificación, se lo puede disolver en lejía de sosa cáustica diluida y reprecipita con ácido clorhídrico. Así se obtienen 210 g (82.% de la teoría) de 1-(3-trifluorometilfenil)-3-hidroxi-1,6-dihidropiridacina (6) en forma de un polvo de color debilmente amarillo del punto de fusión de 176°C.

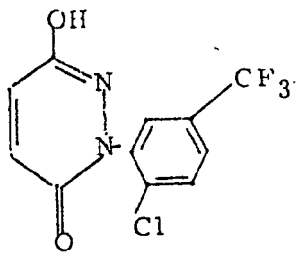
20 Análogamente pueden prepararse los siguientes

compuestos:



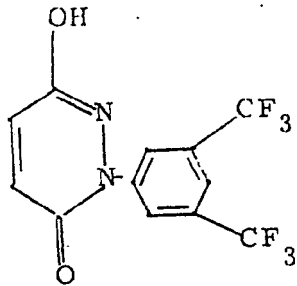
Con un rendimiento al 88% del
P. f. = 245°C

1



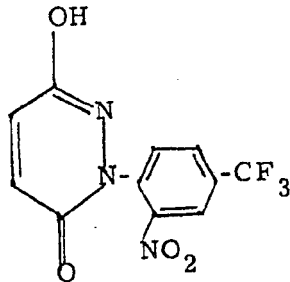
Con un rendimiento al 65 % del
P.f. = 230°C.

5



Con un rendimiento al 69% del
P.f. = 174°C.

10



Con un rendimiento al 40% del
P.f. = 208°C.

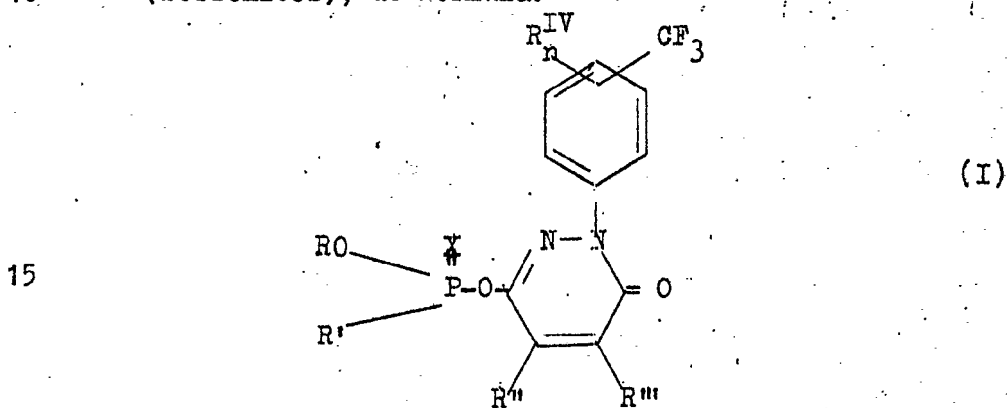
15

N O T A

20 Describa suficientemente la naturaleza del
invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe
hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas
son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no
alteren su principio fundamental. También se hace constar que
el invento corresponde a una solicitud de patente presentada
25 en Alemania con el nº P 24 46 218.8 de 27 de septiembre de

1 1.974; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:
5 PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES Y AMIDAS DE ESTERES DE ACIDOS PIRIDACINIL(TIONO)(TIOL)FOSFORICOS(FOSFONICOS); caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para preparar ésteres y amidas de ésteres de ácidos piridacnil(tiono)(tiol)fosfóricos (fosfónicos), de fórmula:

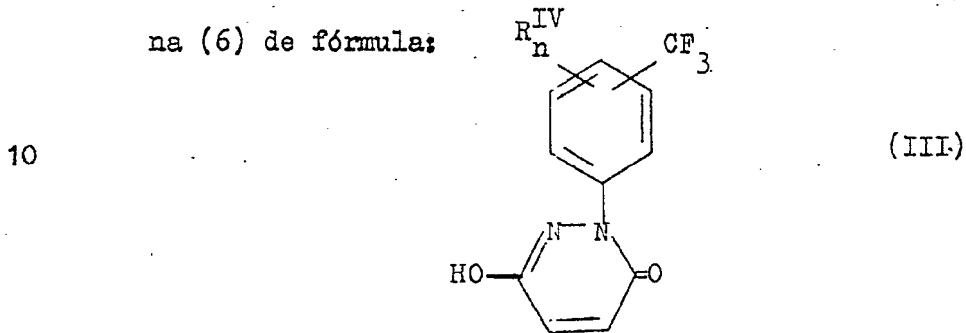


20 en la cual R representa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono y R' es fenilo, alquilo con 1 a 4, alcoxi con 1 a 6, alquiltio con 1 a 6, mono- o dialquilamino con 1 a 4 átomos de carbono por cadena alquilo, R^{II} y R^{III} pueden ser iguales o diferentes y representan hidrógeno o metilo, y R^{IV} representa hidrógeno, halógeno, nitro, halogenoalquilo con 1 a 3 átomos de carbono, n es un número entero de 1 a 4 y X significa un
25 átomo de oxígeno o de azufre; caracterizado porque halogenuros de ésteres y de amidas de ésteres de ácidos (tiono)(tiol)-

1 (fosfóricos(fosfónicos) de fórmula



5 en la cual R, R' y X tienen los significados arriba definidos y Hal significa un átomo de halógeno, se hacen reaccionar con derivados de 1-fenil-3-hidroxi-1,6-dihidropiridacina (6) de fórmula:



15 en la cual R^{IV} tiene el significado arriba definido, eventualmente en presencia de agentes ligadores de ácidos, a temperaturas entre 0 y 120°C, preferentemente entre 40 y 60°C.

20 2.- Procedimiento para preparar ésteres y amidas de ésteres de ácidos piridacínil(tiono)(tio)fosfóricos(fosfónicos), tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 59 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 SET. 1975

25

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEES Y MODET

P. P. Firmado: L. García Fernández

