

MINISTERIO DE INDUSTRIA

445801

ES

(A) A1



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

(1) CLASIFICACION INTERNACIONAL P 25 10 138.6	(2) FECHA 8 de marzo de 1.975	(3) PAIS ALEMANIA
--	----------------------------------	----------------------

(4) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(5) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07F//A01N	(6) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
---------------------------------	---	---------------------------------------

(7) TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES Y AMIDAS DE ESTERES DE ACIDOS S-(TRIFLUORCLOROETILMERCAPTO)-ETIL-(TIONO)(DI)TIOLFOSFORICOS (FOSFONICOS).
10 FEB. 1977

(8) NOMBRE DE LA EMPRESA O INSTITUCION
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

CONCEDIDA

(9) DIRECCION DE LA EMPRESA O INSTITUCION
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

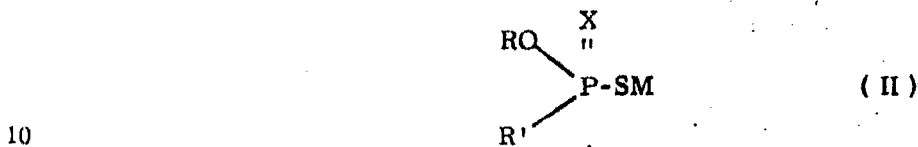
(10) NOMBRES DE LOS INVENTORES
Dr.Fritz Maurer. Dr.Hans-Jochem Riebel, Dr.Ingeborg Hemmann. Dr.Wolfgang Behrenz y Dr.Bernhard Homeyer.

UTILICES! COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

**POOR
QUALITY**

1 cadores de hojas y habitantes en el suelo-, acaricidas y nemato-
cidas.

Además se ha encontrado que los nuevos ésteres y amidas de ésteres de ácidos S-trifluorcloroetilmercapto)-etil-
5 tiol-, -ditiol-, -tiono- y -tionotiofosfóricos, y -fosfónicos de la fórmula
(I) son obtenidos si derivados de ésteres, respectivamente amidas de
ésteres de ácidos tiol-, ditiol-, tiono- y tionotiofosfóricos y -fosfónicos,
respectivamente, de la fórmula

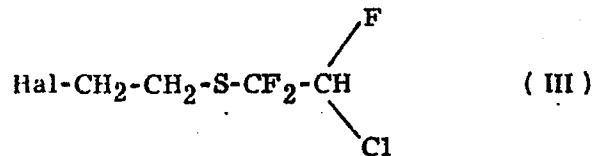


en la cual

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

M representa hidrógeno o un equivalente de álcali, metal alcalino-
térreo o amonio,

15 se hacen reaccionar con trifluorcloroetil-β-halogenoetil-tioéteres de la
fórmula



en la cual

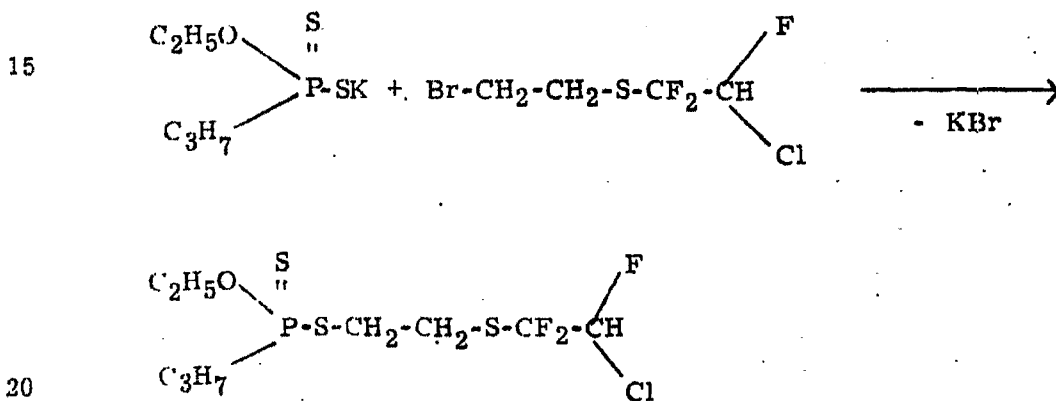
Hal representa halogeno,

eventualmente en presencia de un aceptor de ácido y eventualmente en pre-
sencia de un disolvente o diluyente.

25 Sorprendentemente, los ésteres y amidas de ésteres de ácidos S-trifluorcloroetilmercapto)-etil-tiol-, -ditiol-, -tiono- y

-tiotiofosfóricos y -fosfónicos según la invención, tienen un efecto insecticida -contra insectos atacadores de hojas e insectos habitantes en el suelo-, acaricida y nematocida superior a aquel de los compuestos más parecidos conocidos del estado de la técnica de una constitución análoga y de igual orientación de actividad, actuando las sustancias según el invento no solamente contra insectos, ácaros y nematodos que dañan a las plantas, sino también contra parásitos antihigiénicos y de provisiones. Por consiguiente, representan un verdadero enriquecimiento de la técnica.

Si como materiales de partida se emplean, a título de ejemplo, la sal potásica del éster del ácido O-etil-propano-tiotiofosfónico y el 1, 1, 2-trifluor-2-cloro-2'-bromodietiltioéter, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:



Las sustancias de partida a emplear están definidas terminantemente en forma general por las fórmulas (II) y (III). En las mismas, sin embargo, representan preferiblemente

R alquilo de cadena recta o ramificado con hasta 5, particularmente 1 a 4 átomos de carbono,

25

**POOR
QUALITY**

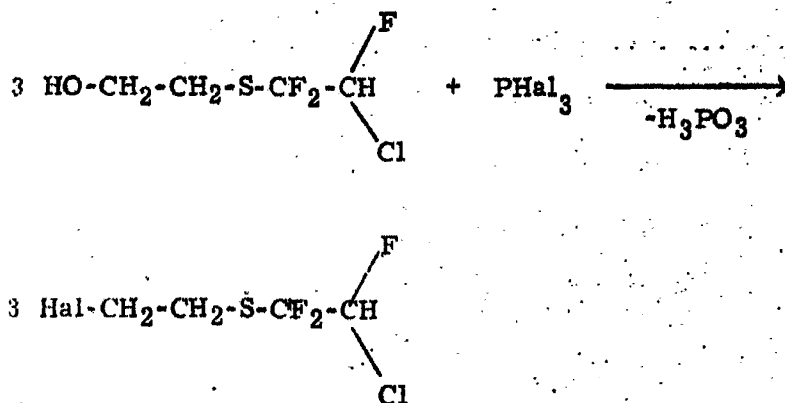
R' alquilo, alcoxi, alquilmercapto o alquilamino de cadena recta o ramificada con hasta 5, particularmente 1 a 4 átomos de carbono, amino o fenilo,

y

Hal bromo.

Los derivados de ésteres, respectivamente amidas de ésteres de ácidos tiol-, ditiol-, tiono- y tionotiofosfóricos y -fosfónicos de la fórmula (II) son conocidos de la literatura y preparables según procedimientos generalmente usuales (compárese: por ejemplo Patentes publicadas de la Rep. Fed. Alemana Nos. 1.141.634 y 1.164.408).

Los trifluorcloroetil-β-halogenoetil-tioéteres (III) pueden ser obtenidos, por ejemplo, por reacción de sulfuro de 1, 1, 2-trifluor-2-cloro-2'-hidroxi-diétilo [preparación según K. E. Rapp et. al. J. Amer. Chem. Soc. 72 (1950), página 3644] con trihalogenuros de fósforo, según la siguiente ecuación de reacción:



Como ejemplos de los derivados de ésteres, respectivamente amidas de ésteres, de ácidos tiol-, ditiol-, tiono- y tio-

3 nitiolfosfóricos y -fosfónicos, en detalle, sean mencionados:

 los diésteres de los ácidos O,O-dimetil-,
O,O-dietyl-, O,O-di-n-propil-, O,O-di-isopropil-, O,O-di-n-butil-,
O,O-di-isobutil-, O,O-di-sec-butil-, O,O-di-ter-butil-, O-etyl-O-n-pro-
5 pil-, O-etyl-O-isopropil-, O-etyl-O-n-butil-, O-etyl-O-sec-butil-,
O-etyl-O-ter-butil-, O-metil-O-etyl-, O-metil-O-n-propil-, O-metil-O-
isopropil-, O-metil-O-n-butil-, O-metil-O-sec-butil-, y O-metil-O-ter-
butil-ditiolfosfóricos, las correspondientes sales alcalinas, alcalinotérreas
o de amonio y los respectivos tiono-análogos; además,

10 los diésteres de los ácidos O,S-dimetil-,
O,S-dietyl-, O,S-di-n-propil-, O,S-di-isopropil-, O,S-di-n-butil-,
O,S-di-sec-butil-, O,S-di-isobutil-, O,S-di-ter-butil-, O,S-di-pentil-,
O-etyl-S-n-propil-, O-etyl-S-n-butil-, O-etyl-S-sec-butil-, O-etyl-S-ter-
butil-, O-propil-S-etyl- y O-isopropil-S-etilditiolfosfóricos, las corres-
15 pondientes sales alcalinas, alcalinotérreas y de amonio y los respectivos
correspondientes tiono-análogos; además,

 los ésteres de los ácidos O-metil-, O-etyl-,
O-n-propil-, O-isopropil-, O-n-butil-, O-isobutil-, O-sec-butil-,
O-ter-butil- y O-pentilmetano-, -etano-, -n-propano-, -isopropano- y
20 -feniltiolfosfónicos, las correspondientes sales alcalinas, alcalinotérreas
y de amonio y los respectivos correspondientes tiono-análogos; y

 las amidas de ésteres de los ácidos O-metil-N-
metil-, O-etyl-N-metil-, O-n-propil-N-metil-, O-isopropil-N-metil-,
O-n-butil-N-metil-, O-sec-butil-N-metil-, O-metil-N-etyl-, O-etyl-N-
25 etyl-, O-n-propil-N-etyl-, O-isopropil-N-etyl-, O-n-butil-N-etyl-,

O-sec-butyl-N-ethyl-, O-methyl-N-n-propyl-, O-ethyl-N-n-propyl-,
O-n-propyl-N-n-propyl-, O-n-propyl-N-n-butyl-, O-isopropyl-N-ethyl-,
O-isopropyl-N-n-butyl-, O-pentyl-N-ethyl-, O-pentyl-N-n-propyl-,
O-isopropyl-N-sec-butyl-, O-isopropyl-N-ter-butyl- y O-isopropyl-N-
5 pentil-tiofosfóricos, las correspondientes sales alcalinas, alcalinoté-
rreas y de amonio y cada vez los correspondientes tiono-análogos, así
como las amidas no sustituidas.

Como ejemplo de trifluorcloroetil- β -halogeno-
etiltioéter a hacerse reaccionar según el procedimiento, en detalle,
10 sea mencionado:

1, 1,2-trifluor-2-cloro-2'-bromodietiltioéter.

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

Como aceptores de ácido pueden encontrar em-
pleo todos los usuales agentes ligadores de ácido. Comprobaron ser par-
25 ticularmente eficaces los carbonatos y alcoholatos de álcali, tales como

los carbonatos, metilatos y etilatos de sodio y de potasio; además, aminas alifáticas, aromáticas o heterocíclicas, por ejemplo: trietilamina, trimetilamina, dimetilalanina, dimetilbencilamina y piridina,

La temperatura de reacción puede variar dentro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja entre 0 y 100°C, preferiblemente entre 35 y 50°C.

La reacción se lleva a cabo generalmente a la presión normal. Para la indicación del procedimiento se aplican las sustancias de partida preferiblemente en relaciones equimolares. Un exceso de uno u otro de los componentes no aporta ventajas esenciales.

La reacción es llevada a cabo preferiblemente en uno de los disolventes indicados, en la mayoría de los casos, a una temperatura elevada. Terminada la reacción, por lo general, a la mezcla de reacción se agrega un disolvente orgánico, por ejemplo tolueno, se separan las capas y se elabora la fase orgánica en la forma usual por lavado, secamiento y por destilación del disolvente.

Los nuevos compuestos se presentan en forma de aceites que, en la mayoría de los casos no pueden ser destilados sin descomposición, pero que pueden ser librados de los últimos componentes volátiles y así purificados por la llamada "destilación inicial", vale decir, por un calentamiento prolongado bajo presión reducida a temperaturas moderadamente elevadas. Para su caracterización sirve el índice de refracción.

Como ya se ha mencionado varias veces, los ésteres y amidas de ésteres de ácidos S-(trifluorcloroetilmercapto)-etil-, -ditiol-, -tione- y -tionotiofosfóricos y -fosfónicos según la invención.

cion se distinguen por una sobresaliente eficacia insecticida -contra insectos atacadores de hojas e insectos habitantes en el suelo-, acaricida y nematocida. Actúan no solamente contra insectos, ácaros y nematodos que dañan a las plantas, sino también contra parásitos antihigiénicos y de provisiones. Además, a una baja fitotoxicidad, tienen un buen efecto contra insectos tanto chupadores como devoradores y contra ácaros.

Por esta razón, los compuestos según la invención pueden ser aplicados con buen resultado, como parasiticidas, en el sector de la protección de plantas, así como en el sector de la higiene y de la protección de provisiones.

Las sustancias activas según el invento, preparables y aplicables según el invento, a una buena tolerabilidad por las plantas y a una favorable toxicidad para animales de sangre caliente, se prestan para combatir todos o ciertos de los estados de desarrollo normalmente sensibles y resistentes, con inclusión de los preembrionales, de artrópodos (nematodos), hongos fitopatógenos, en cuanto son conocidos como parásitos, respectivamente agentes patógenos, en la agricultura, en la silvicultura, en el sector de la protección de provisiones y materiales así como de la higiene.

A los parásitos de la agricultura, de la silvicultura, así como de provisiones y materiales y antihigiénicos pertenecen: del género de isópodos, por ejemplo *Oniscus asellus*, *Armadillidum vulgare*, *Porcellio scaber*, del género de diplópodos, por ejemplo *Blaniulus guttulatus*, del género de chilópodos, por ejemplo *Geophilus carpophagus*, *Scutigera*

- spec.,
del género de simphyla, por ejemplo *Scutigera immaculata*,
del género de arácnidos, por ejemplo *Scorpio maurus*, *Latreutes mac-*
tans,
5 del género de ácaros, 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 género de tisanuros, por ejemplo *Lepisma saccharina*,
del género de Collembola, por ejemplo *Onychiurus armatus*,
del género de ortópteros, por ejemplo *Blatta orientalis*, *Periplaneta*
americana, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*,
15 *Grylotalpa spec.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus di-*
fferentialis, *Schistocerca gregaria*,
del género de dermápteros, por ejemplo *Forficula auricularia*,
del género de isópteros, por ejemplo *Reticulitermes spec.*,
del género de anopluros, por ejemplo *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus*
20 *spec.*, *Pediculus humanus corporis*,
del género de tisanópteros, por ejemplo *Hercinothrips femoralis*, *Thrips*
tabaci,
del género de heterópteros, por ejemplo *Eurygaster spec.*, *Dysdercus*
intermedius, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*,
25 *Triatoma spec.*

- 1 del género de homópteros, por ejemplo *Aleurodes brassicae*, *Bemisia*
tabaci, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Breviroryne brassi-*
cae, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanige-*
num, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus cerasi*, *Myzus*
5 *persicae*, *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca spec.*, *Eusco-*
ris bilobatus, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*,
Laodelphax striatellus, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus*
hederae, *Pseudococcus spec.*, *Psylla spec.*,
- del género de lepidópteros, por ejemplo *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus*
10 *pinarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta*
padella, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorr-*
hoea, *Lymantria spec.*, *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*,
Agrotis spec., *Euxoa spec.*, *Feltia spec.*, *Earias insulana*, *Heliothis*
spec., *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prode-*
15 *nia litura*, *Spodoptera spec.*, *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*,
Pieris spec., *Chilo spec.*, *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kühniella*, *Galle-*
ria mellonella, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumife-*
rana, *Clysis ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*,
- del género de coleópteros, por ejemplo *Anobium punctatum*, *Rhizopertha*
20 *dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes*
bajulus, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*,
Diabrotica spec., *Psylloides chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria*
spec., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus spec.*, *Sitophilus spec.*,
Otiorrhynchus sulcatus, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimi-*
25 *lis*, *Hypera postica*, *Dermestes spec.*, *Trogoderma spec.*, *Anthrenus spec.*

Attagenus spec., Lycus spec., Meligethes aeneus, Ptinus spec., Niptus
hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spec., Tenebrio molitor,
Agriotes spec., Conoderus spec., Melolontha melolontha, Amphimallus
soistitialis, Costelytra zealandica,
5 del género del himenópteros, por ejemplo Diprion spec., Hoplocampa
spec., Lasius spec., Monomorium pharaonis, Vespa spec.,
del género de dípteros, por ejemplo Aedes spec., Anopheles spec., Culex
spec., Drosophila melanogaster, Musca domestica, Fannia spec.,
Stomoxys calcitrans, Hipoderma spec., Bibio hortulanus, Oscinella frit,
10 Phorbia spec., Pegomyia hyoscyami, Calliphora erythrocephala, Lucilia
spec., Chrysomyia spec., Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludo-
sa,
del género de sifonápteros, por ejemplo Xenopsylla cheopis,

Las sustancias activas según el invento tienen,
15 a una baja toxicidad para animales de sangre caliente, fuertes propiedades
nematocidas y, por ésto, pueden ser empleadas para combatir nematodos
particularmente nematodos fitopatógenos. A éstos pertenecen esencialmen-
te nematodos de hojas (Arphelenchoides), tales como los nematodos анги-
liformes de crisantemo (*A. ritzemabosi*), de frutilla (*A. fragariae*), de arroz
20 (*A. oryzae*); nematodos de tallos (*Ditilenchus*), tales como nematodos dip-
sacáceas (*D. dipsaci*); nematodos de agallas de raíces (*Meloidogyne*), tales
como *M. arenaria* y *M. incognita*; nematodos formadores de quiste (*Hete-
rodera*), tales como el nematodo de patata (*H. rostochiensis*), el nematodo
de remolacha (*H. Schachtii*); así como nematodos de raíces de vida libre,
25 por ejemplo de los géneros *Pratylenchus*, *Paratylenchus*, *Xiphinema* y

Redoprotas.

Las sustancias activas pueden ser elaboradas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, polvos enroscables, suspensiones, polvos, preparados de espolvorear, espumas, 5 pastas, polvos solubles, granulados, aerosoles, concentrados de suspensión-emulsión, polvos desinfectantes de semillas, sustancias naturales y sintéticas impregnadas con sustancias activas, encapsulaciones finísimas en sustancias polímeras y en envolturas para semillas; además, en formulaciones para dispositivos de fumigación, tales como cartuchos, latas, 10 espirales y similares de fumigación, así como formulaciones de nebulización en frío y en caliente de volumen ultrabajo.

Estas formulaciones son producidas en forma conocida, por ejemplo por mezclamiento de las sustancias activas con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos, gases licuados puestos bajo 15 presión y/o vehículos sólidos, eventualmente con el empleo de agentes tensioactivos, vale decir, emulsivos y/o agentes dispersantes y/o agentes espumantes. En el caso de la utilización del agua como diluyentes, pueden emplearse por ejemplo también disolventes orgánicos como disolventes auxiliares.

En tran en consideración esencialmente, como disolventes líquidos; Hidrocarburos aromáticos, tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos; hidrocarburos aromáticos o alifáticos clorados, 20 tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno; hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano, o parafinas, por ejemplo fracciones de aceite mineral; alcoholes, tales como butanol o glicol, así como su:

éteres y ésteres, tales como acetona, metiletilcetona, metil-
isobutilcetona o ciclohexanona; disolventes fuertemente polares, tales
como dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo, así como agua; como di-
5 luyentes o vehículos gaseosos licuados; tales líquidos que a la temperatu-
ra normal y a la presión normal son gaseosos, por ejemplo gases impe-
nantes de aerosoles, tales como hidrocarburos halogenados; como vehícu-
los sólidos: minerales naturales molidos, tales como caolines, arcillas, caolín,
talco, cuarzo, attapulguita, montmorillonita o tierra de diatomeas, o mi-
nerales sintéticos molidos, tales como ácido silícico altamente disperso,
10 óxido de aluminio y silicatos; como emulsivos y agentes espumantes; emul-
sivos no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno y áci-
dos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo éte-
res alquilaril-poliglicólicos, sulfonatos alquílicos, sulfatos alquílicos y
sulfonatos arílicos, así como hidrolizados de albúmina; como agentes dis-
15 persantes: por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

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

Por lo general, las formulaciones contienen
entre 0,1 y 95 %, preferiblemente entre 0,5 y 90 % en peso de sustancias
20 activas.

Las sustancias activas pueden ser aplicadas co-
mo tales, en forma de sus formulaciones o como formas de aplicación pre-
paradas de las últimas. La aplicación es efectuada en forma usual, por
ejemplo rociada, pulverización, nebulización, espolvoreo, esparcimiento,
25 fumigación, gasificación, riego, recubrimiento o incrustación.

POOR
QUALITY

En las preparaciones listas para el uso, las concentraciones de la sustancia activa pueden variar dentro de límites amplios. Por lo general, están entre 0,0001 y 10 %, preferiblemente entre 0,01 y 1 %.

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

10 En la aplicación contra parásitos antihigiénicos y de provisiones, las sustancias activas se distinguen por un efecto residual excelente sobre madera y arcilla, así como por una buena resistencia a álcalis sobre bases encañadas.

Ejemplo A.

Ensayo con *Drosophila*

15 Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico

20 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. Se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

25 Mediante una pipeta, se aplica 1 cm³ de la preparación de sustancia activa a un disco de papel para filtrar de 7 cm de diámetro. Se coloca este disco en estado mojado sobre la abertura de un recipiente de vidrio, en el cual se encuentran unas 50 drosofilas (*Drosophila melanogaster*) y se lo cubre con una placa de vidrio.

Al cabo de los tiempos indicados, se determina la destrucción en %, significando 100 % que fueron matadas todas las moscas, mientras que 0 % significa que no fué matada ninguna mosca.

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

Tabla 1.

(Ensayo con Drosophila)

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3\text{-NH-CO-CH-S-C}_2\text{H}_4\text{-S-P(OCH}_3)_2 \end{array}$ <p>(conocida)</p>	0, 1	0
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \quad \quad \text{F} \quad \quad \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH-C-S-C}_2\text{H}_4\text{-S-P(OCH}_3)_2 \\ \diagup \quad \\ \text{F} \quad \quad \quad \text{F} \end{array}$	0, 1	100
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \quad \quad \text{F} \quad \quad \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \diagup \quad \text{OCH}_3 \\ \text{CH-C-S-C}_2\text{H}_4\text{-S-P} \\ \diagup \quad \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{F} \quad \quad \quad \text{F} \end{array}$	0, 1	100
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \quad \quad \text{F} \quad \quad \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \diagup \quad \text{OCH}_3 \\ \text{CH-C-S-C}_2\text{H}_4\text{-S-P} \\ \diagup \quad \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad \text{NH}_2 \\ \text{F} \quad \quad \quad \text{F} \end{array}$	0, 1	100

T a b l a 1. (continuación)

(Ensayo con Drosophila)

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado destrucción en % al cabo de 1 día
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \quad \quad \text{F} \quad \quad \quad \text{S} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}-\text{C}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{F} \quad \quad \quad \text{F} \end{array} $	0,1	100
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \quad \quad \text{F} \quad \quad \quad \text{S} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}-\text{C}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{P} \quad \quad \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{F} \quad \quad \quad \text{F} \end{array} $	0,1	100
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \quad \quad \text{F} \quad \quad \quad \text{S} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\ \text{CH}-\text{C}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{P} \quad \quad \quad \text{OC}_3\text{H}_7 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{F} \quad \quad \quad \text{F} \end{array} $	0,1	100
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \quad \quad \text{F} \quad \quad \quad \text{S} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{OC}_3\text{H}_7 \\ \text{CH}-\text{C}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{P} \quad \quad \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{F} \quad \quad \quad \text{F} \end{array} $	0,1	100

Ejemplo B.

Ensayo con *Plutella*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilaril-políglícólico

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.

La preparación de sustancia activa es rociada sobre hojas de col (*Brassica oleracea*) hasta su mojadura al grado de formación de rocío, y sobre las mismas se colocan orugas del arañuelo de las coles (*Plutella maculipennis*).

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 fué matada ninguna oruga.

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

T a b l a 2.

(Ensayo con *Plutella*)

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-NH-CO-CH-S-C}_2\text{H}_4\text{-S-P(OCH}_3)_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$ (conocida)	0,1	0

T a b l a 2. (continuación)

(Ensayo con Plutella)

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 3 días
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \quad \quad \text{F} \quad \quad \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \quad \quad \quad \quad \quad // \\ \text{CH}-\text{C}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{P} \\ \diagup \quad \quad \quad \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad / \\ \text{F} \quad \quad \quad \text{F} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{OC}_3\text{H}_7 \end{array} $	0,1	100
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \quad \quad \text{F} \quad \quad \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \quad \quad \quad \quad \quad // \\ \text{CH}-\text{C}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{P} \\ \diagup \quad \quad \quad \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad / \\ \text{F} \quad \quad \quad \text{F} \quad \quad \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{OC}_3\text{H}_7 \end{array} $	0,1	100
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \quad \quad \text{F} \quad \quad \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \quad \quad \quad \quad \quad // \\ \text{CH}-\text{C}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{P} \\ \diagup \quad \quad \quad \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad / \\ \text{F} \quad \quad \quad \text{F} \quad \quad \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{SC}_3\text{H}_7 \end{array} $	0,1	100
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \quad \quad \text{F} \quad \quad \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \quad \quad \quad \quad \quad // \\ \text{CH}-\text{C}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{P} \\ \diagup \quad \quad \quad \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad / \\ \text{F} \quad \quad \quad \text{F} \quad \quad \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{NH}-\text{C}_3\text{H}_7 \end{array} $	0,1	100

T a b l a 3. (continuación).

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 1 día
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{F} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \quad // \\ \text{CH}-\text{C}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array} \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} $	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 99</p>
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{F} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \quad // \\ \text{CH}-\text{C}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} $	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 99 95</p>
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{F} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \quad // \\ \text{CH}-\text{C}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \\ \text{F} \end{array} $	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 80</p>
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{F} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \quad // \\ \text{CH}-\text{C}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_3\text{H}_7 \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \\ \text{F} \end{array} $	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 95</p>

Ejemplo D.

Ensayo con *Tetranychus* (resistente)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico

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 fué matado ningún ácaro hilador.

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

Tabla 4.

(Ensayo con Tetranychus)

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % al cabo de 2 días
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-NH-CO-CH-S-C}_2\text{H}_4\text{-S-P(O)(OCH}_3)_2 \end{array}$ <p>(conocida)</p>	0,1	0
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \\ \text{CH-C-S-C}_2\text{H}_4\text{-S-P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \\ \text{OCH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array} \\ \diagup \quad \\ \text{F} \end{array}$	0,1	100
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \\ \text{CH-C-S-C}_2\text{H}_4\text{-S-P} \begin{array}{l} \text{S} \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SC}_3\text{H}_5 \end{array} \\ \diagup \quad \\ \text{F} \end{array}$	0,1	100
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \\ \text{CH-C-S-C}_2\text{H}_4\text{-S-P} \begin{array}{l} \text{S} \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH-C}_3\text{H}_7 \end{array} \\ \diagup \quad \\ \text{F} \end{array}$	0,1	90

Ejemplo E.

Ensayo de concentración límite / insectos habitantes en el suelo I

Insecto de ensayo: Cresas de *Phorbia antiqua* en el suelo.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

5 Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico

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

10 La preparación de sustancia activa es mezclada intunamente con tierra, no siendo practicamente de ninguna importancia la concentración de la sustancia activa en la preparación, decisiva es tan solo la cantidad de la sustancia activa por unidad de volumen de la tierra, que es indicada en ppm (por ejemplo mg/l.). Se introduce la tierra en macetas y se dejan las macetas en reposo a la temperatura ambiente. Al ca-
15 bo de 24 horas, se introducen los animales de ensayo en la tierra tratada y, al cabo de otras 48 horas, se determina el grado de eficacia de la sustancia activa en %, contándose los insectos de ensayo muertos y vivos. El grado de eficacia es de un 100 %, si fueron matados todos los insectos de
20 ensayo, y de un 0 %, si sigue viviendo un número de insectos de ensayo exactamente igual a aquel de insectos testigos.

Las sustancias activas, las cantidades de aplicación y los resultados surgen de la siguiente Tabla;

Tabla 5.

(Ensayo con insecticida del suelo I / cresas de Phorbia antiqua en el suelo)

Sustancia activa	grado de destrucción en % a una concentración de la sustancia activa de 10 ppm
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{P} \begin{array}{l} / \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \backslash \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \end{array}$ <p>(c. mocida)</p>	0
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \\ \text{CH}-\text{C}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{P} \begin{array}{l} \text{S} \\ \parallel \\ / \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \backslash \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \\ \diagup \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	100
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \\ \text{CH}-\text{C}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{P} \begin{array}{l} \text{S} \\ \parallel \\ / \text{OCH}_3 \\ \backslash \text{OCH}_3 \end{array} \\ \diagup \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	100
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \\ \text{CH}-\text{C}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{P} \begin{array}{l} \text{S} \\ \parallel \\ / \text{OCH}_3 \\ \backslash \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \\ \diagup \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	100
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \\ \text{CH}-\text{C}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{P} \begin{array}{l} \text{S} \\ \parallel \\ / \text{CH}_3 \\ \backslash \text{OC}_3\text{H}_7(i) \end{array} \\ \diagup \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	100

Tabla 5. (continuación)

(Ensayo con insecticida del suelo I / cresas de Phorbia antiqua en el suelo)

Sustancia activa	grado de destrucción en % a una concentración de la sustancia activa de 10 ppm
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{F} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \quad \diagup \\ \text{CH} - \text{C} - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{P} \\ \diagup \quad \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{F} \quad \begin{array}{l} \text{OC}_3\text{H}_7 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \end{array} $	100
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{F} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \quad \diagup \\ \text{CH} - \text{C} - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{P} \\ \diagup \quad \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{F} \quad \begin{array}{l} \text{SC}_3\text{H}_7 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \end{array} $	100
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{F} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \quad \diagup \\ \text{CH} - \text{C} - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{P} \\ \diagup \quad \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{F} \quad \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH} - \text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array} \end{array} $	100
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} - \text{CF}_2 - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \end{array} $	100

Ejemplo F.

Ensayo de concentración límite / insectos habitantes en el suelo II

Insecto de ensayo: Larvas de *Tenebrio molitor* en el suelo

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

5 Emulsivo 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

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

10

La preparación de sustancia activa es mezclada íntimamente con tierra, no siendo prácticamente de ninguna importancia la concentración de la sustancia activa en la preparación, decisiva es tan solo la cantidad de la sustancia activa por unidad de volumen de la tierra, que es indicada en ppm (por ejemplo mg/l). Se introduce la tierra en macetas y se dejan las macetas en reposo a la temperatura ambiente. Al cabo de 24 horas, se introducen los animales de ensayo en la tierra tratada, y al cabo de otros 2 a 7 días, se determina el grado de eficacia de la sustancia activa en %, contándose los insectos de ensayo muertos y vivos. El grado de eficacia es de un 100 %, si fueron matados todos los insectos de ensayo, y de un 0 %, si sigue viviendo un número de insectos de ensayo exactamente igual a aquel de insectos testigos.

15

20

Las sustancias activas, las cantidades de aplicación y los resultados surgen de la siguiente Tabla:

25

Tabla 6.

(Ensayo con insecticida del suelo II / Larvas de Tenebrio molitor en el suelo)

Sustancia activa	grado de destrucción en % a una concentración de la sustancia activa de 10 ppm
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\overset{\text{S}}{\parallel}\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ <p>(conocida)</p>	0
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \\ \text{CH}-\text{C}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\overset{\text{S}}{\parallel}\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \\ \diagup \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	100
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \\ \text{CH}-\text{C}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\overset{\text{S}}{\parallel}\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \\ \diagup \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	100
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \\ \text{CH}-\text{C}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\overset{\text{S}}{\parallel}\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{OC}_3\text{H}_7 \text{ (i)} \end{array} \\ \diagup \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	100
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \\ \text{CH}-\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\overset{\text{S}}{\parallel}\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_3\text{H}_7 \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \\ \diagup \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	100

Ejemplo G.

Ensayo de concentración límite / nematodos

Nematodo de ensayo: *Meloidogyne incognita*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

5 Emulsivo: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico

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

10 Se mezcla la preparación de sustancia activa íntimamente con tierra fuertemente infestada con los nematodos de ensayo. En esto, la concentración de la sustancia activa en la preparación es prácticamente sin importancia, decisiva es tan solo la cantidad de sustancia activa por unidad de volumen de tierra, cuya cantidad de sustancia activa se indica en ppm. Se introduce la tierra en macetas, se siembra lechuga y se mantienen las macetas a una temperatura de invernáculo de 27°C. Al cabo de 4 semanas, se examinan las raíces de las plantas de lechuga en cuanto al ataque de nematodos y se determina en

15 % el grado de acción de la sustancia activa. El grado de acción es de un 100 %, si el ataque es evitado completamente; el mismo es de un 0 %, si el ataque es exactamente igual a aquel en las plantas testigos cultivadas en tierra no tratada, pero igualmente infestada.

20 Las sustancias activas, las cantidades de aplicación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla

Tabla 7.

(Ensayo con nematocida / Meloidogyne incognita)

Sustancia activa	grado de destrucción en % a una concentración de la sustancia activa de 10 ppm
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{"} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{-S-C}_2\text{H}_4\text{-S-P} \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \end{array}$ <p>(conocido)</p>	0
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \\ \text{CH-C-S-C}_2\text{H}_4\text{-S-P} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{"} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \\ \diagup \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	100
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \\ \text{CH-C-S-C}_2\text{H}_4\text{-S-P} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{"} \\ \text{OCH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \\ \diagup \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	100
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \\ \text{CH-C-S-C}_2\text{H}_4\text{-S-P} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{"} \\ \text{CH}_3 \\ \text{OC}_3\text{H}_7(i) \end{array} \\ \diagup \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	100

Ejemplo II

Ensayo de tiempo letal TL_{100} para dípteros

Insectos de ensayo: Musca domestica

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Se recogen 2 partes en peso de sustancia activa en 1000 partes en peso del disolvente. Se diluye la solución así obtenida con disolvente ulterior hasta la concentración menor deseada

Con una pipeta se introducen 2,5 ml de la solución de sustancia activa en una placa de Petri. Sobre el fondo de la placa de Petri se encuentra un papel para filtrar de un diámetro de aproximadamente 9,5 cm. La placa de Petri permanece abierta, hasta que el disolvente se haya evaporado totalmente. Según la concentración de la solución de sustancia activa, resulta diferente la cantidad de sustancia activa por m^2 de papel para filtrar. Subsiguientemente se colocan unos 25 insectos de ensayo en la placa de Petri y se la cubre con una tapa de vidrio.

Se vigila continuamente el estado de los insectos de ensayo. Determinándose el tiempo necesario para una destrucción al 100%.

Los insectos de ensayo, las sustancias activas, sus concentraciones y los tiempos, dentro de los cuales se obtiene una destrucción al 100%, se encuentran indicados en la siguiente tabla:

Tabla 8.

(Ensayo de tiempo letal para dípteros / Musca domestica)

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en la solución en %	TL ₁₀₀ (¹) en minutos, respte, (h) en horas
$\begin{array}{c} \text{H} \qquad \qquad \text{O} \\ \qquad \qquad \parallel \\ \text{CH}_3\text{NICO}-\text{C}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{P}(\text{OCH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>(conocida)</p>	0, 2	8 ^h = 20 %
$\begin{array}{c} \text{F} \qquad \qquad \text{O} \\ \qquad \qquad \parallel \\ \text{Cl}-\text{CH}-\text{C}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \\ / \quad \quad \backslash \\ \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	0, 2 0, 02	130' 6 ^h = 60 %.
$\begin{array}{c} \text{F} \qquad \qquad \text{S} \\ \qquad \qquad \parallel \\ \text{Cl}-\text{CH}-\text{C}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{P}(\text{OCH}_3)_2 \\ / \quad \quad \backslash \\ \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	0, 2 0, 02 0, 002	155' 240' 6 ^h = 70 %
$\begin{array}{c} \text{F} \qquad \qquad \text{S} \\ \qquad \qquad \parallel \\ \text{Cl}-\text{CH}-\text{C}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \\ / \quad \quad \backslash \\ \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	0, 2 0, 02 0, 002	60' 120' 6 ^h

Ejemplo I.

Ensayo de dosis letal DL₁₀₀

Insectos de ensayo: *Sitophilus granarius*

Disolvente: acetona

5 Se recogen 2 partes en peso de la sustancia activa en 1000 partes en volumen de disolvente. Se diluye la solución así obtenida con disolvente ulterior hasta las concentraciones deseadas.

10 Con una pipeta se colocan 2,5 ml de la solución de sustancia activa en una placa de Petri. Sobre el fondo de la placa de Petri se encuentra un papel para filtrar de un diámetro de aproximadamente 9,5 cm. La placa de Petri queda abierta hasta que el disolvente se haya evaporado totalmente. Según la concentración de la solución de sustancia activa, resulta diferente la cantidad de sustancia activa por m² de papel para filtrar. Subsiguientemente se introducen unos 25 insectos de
15 ensayo en la placa de Petri y se la cubre con una tapa de vidrio.

Se examina el estado de los insectos de ensayo al cabo de 3 días a contar de la iniciación de los ensayos. Se determina la destrucción en %.

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

Tabla 9.

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

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en la solución en %	grado de destrucción en %
$\begin{array}{c} \text{H} \qquad \qquad \text{O} \\ \qquad \qquad \text{"} \\ \text{CH}_3\text{CHCO}-\text{C}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{P}(\text{OCH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>(conocida)</p>	0,2	30
$\begin{array}{c} \text{Cl} \qquad \text{F} \qquad \qquad \text{O} \\ \diagdown \quad \qquad \qquad \text{"} \\ \text{CH}-\text{C}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array} \\ \diagup \quad \\ \text{F} \qquad \text{F} \end{array}$	0,2 0,02	100 40
$\begin{array}{c} \text{Cl} \qquad \text{F} \qquad \qquad \text{S} \\ \diagdown \quad \qquad \qquad \text{"} \\ \text{CH}-\text{C}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{P}(\text{OCH}_3)_2 \\ \diagup \quad \\ \text{F} \qquad \text{F} \end{array}$	0,2 0,02	100 100
$\begin{array}{c} \text{Cl} \qquad \text{F} \qquad \qquad \text{S} \\ \diagdown \quad \qquad \qquad \text{"} \\ \text{CH}-\text{C}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \\ \diagup \quad \\ \text{F} \qquad \text{F} \end{array}$	0,2 0,02	100 100


**POOR
QUALITY**

Tabla 9. (continuación)

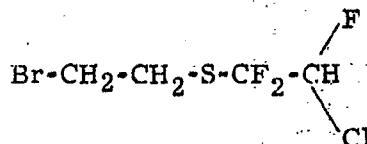
(Ensayo de dosis letal DL₁₀₀ / Sitophilus granarius)

Sustancia activa	concentración de la sustancia activa en la solución en %	grado de destrucción en %
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{F} \quad \text{S} \\ \quad \quad \\ \text{CH}-\text{C}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{P} \\ \quad \quad / \quad \backslash \\ \text{F} \quad \text{F} \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	<p>0, 2 0, 02</p>	<p>100 100</p>
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{F} \quad \text{S} \\ \quad \quad \\ \text{CH}-\text{C}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{P} \\ \quad \quad / \quad \backslash \\ \text{F} \quad \text{F} \quad \text{OCH}_3 \\ \quad \quad \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	<p>0, 2 0, 02 0, 002</p>	<p>100 100 50</p>
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{F} \quad \text{S} \\ \quad \quad \\ \text{CH}-\text{C}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{P} \\ \quad \quad / \quad \backslash \\ \text{F} \quad \text{F} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \text{OC}_3\text{H}_7 \end{array}$	<p>0, 2 0, 02</p>	<p>100 100</p>
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{F} \quad \text{S} \\ \quad \quad \\ \text{CH}-\text{C}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{P} \\ \quad \quad / \quad \backslash \\ \text{F} \quad \text{F} \quad \text{OC}_3\text{H}_7 \\ \quad \quad \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	<p>0, 2 0, 02</p>	<p>100 100</p>
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{F} \quad \text{S} \\ \quad \quad \\ \text{CH}-\text{C}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{P} \\ \quad \quad / \quad \backslash \\ \text{F} \quad \text{F} \quad \text{SC}_3\text{H}_7 \\ \quad \quad \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	<p>0, 2 0, 02</p>	<p>100 100</p>

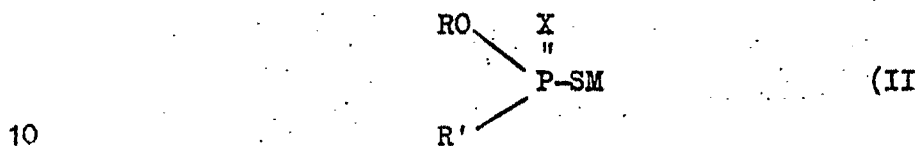
**POOR
QUALITY**

Ejemplo No.	R	R'	X	rendimiento (% de la teoría)	datos físicos (índice de refracción)
2	CH ₃ -	CH ₃ O-	S	67	n _D ²⁵ : 1,5050
3	CH ₃ -	C ₂ H ₅ -	S	92	n _D ²⁵ : 1,5237
4	iso-C ₃ H ₇ -	CH ₃ -	S	82	n _D ²⁵ : 1,5145
5	C ₂ H ₅ -	C ₂ H ₅ -	O	44	n _D ²⁶ : 1,4718
6	CH ₃ -	NH ₂ -	O	45	n _D ²² : 1,5113
7	n-C ₃ H ₇ -	C ₂ H ₅ -	S	83	n _D ²² : 1,5153
8	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇ S-	S	81	n _D ²² : 1,5260
9	C ₂ H ₅ -	 -	S	76	n _D ²³ : 1,5552
10	C ₂ H ₅ -	iso-C ₃ H ₇ NH-	S	80	n _D ²³ : 1,5114
11	iso-C ₃ H ₇ -	iso-C ₃ H ₇ O-	S	87	n _D ²² : 1,4950
12	C ₂ H ₅ -	C ₂ H ₅ O-	S	77	n _D ²² : 1,5139

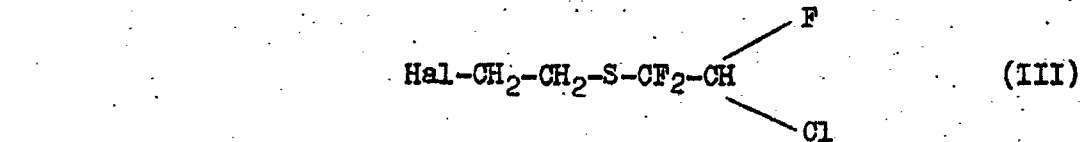
El material de partida a emplear puede ser preparado, por ejemplo como a continuación se describe:



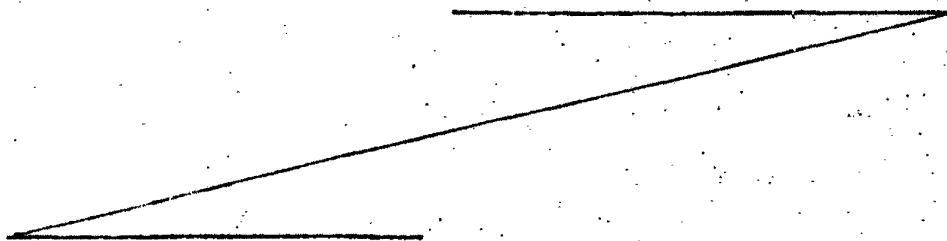
1 en la que R es alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, R' es al-
quilo, alcoxi, alquilmercapto o alquilamino con 1 a 6 átomos
de carbono, amino o fenilo y X es oxígeno o azufre; caracteri-
5 zado porque se hace reaccionar derivados de ésteres, respecti-
vamente amidas de ésteres, de ácidos (tiono)(di)tiolfosfóricos
(fosfónicos), de fórmula



15 en la cual R, R' y X tienen los significados arriba indicados
y M representa hidrógeno o un equivalente de álcali, metal al-
calinoterreo o amonio, con trifluorcloroetil-β-halogenoetil-
-tioésteres de fórmula



en la cual Hal representa halógeno, eventualmente en presencia
de un aceptor de ácido y eventualmente en presencia de un di-
solvente o diluyente, a temperaturas entre 0 y 100°C, con pre-
ferencia entre 35 y 50°C.



2^a.- Procedimiento para preparar ésteres y amidas de ésteres de ácidos S-(trifluorcloroetilmercapto)-etil-(tiono)(di)tiolfosfóricos(fosfónicos), tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 45 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

5 MAR 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

GOMEZ ACEBS Y RUBET
de p. Firmado: L. Gomez Acebs

