

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



20 JUL. 1978

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

10 ES	11 NUMERO	10 A1
21	457.522	
22	FECHA DE PRESENTACION	

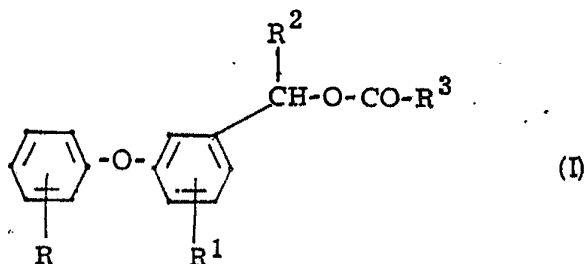
PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 26 15 435.8	9.4.76	Rep. Federal Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C/A01N	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DERIVADOS SUSTITUIDOS DE FENOXIBENCILO XICARBONILO.		
71 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Rainer Alois Fuchs., Dr. Ingeborg Hammann., Dr. Wolfgang Behrenz., Dr. Bernhard Homeyer., Dr. Wilhelm Stendel		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.		

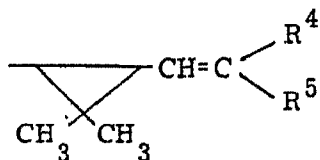
La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de nuevos derivados sustituidos de fenoxibenciloxycarbonilo, útiles y acaricidas.

5 Ya es conocido que acetatos y carboxilatos de fenoxibencilo, por ejemplo el α -isopropil-(3,4-dimetoxi- ó 4-bromo- ó 4-fluor- ó 3,4-dioximetilenfenil)-acetato de 3'-fenoxibencilo y el [2,2-dimetil-3-(2,2-diclorovinil)-ciclopropano]/carboxilato de 3'-fenoxibencilo, tienen propiedades insecticidas y acaricidas, (compárense: Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. de Alemania nº 2.335.347 y Patente belga nº 801.946).

Fué encontrado que los nuevos derivados de fenoxibenciloxycarbonilo de fórmula (I)



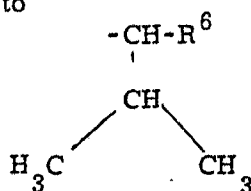
en la cual
15 R y R¹ son diferentes entre si y representan hidrógeno, fluor o bromo,
R² representa ciano o etinilo y
R³ el resto



en cuya fórmula

R^4 y R^5 son iguales y representan cloro, bromo o metilo,

o bien el resto



5

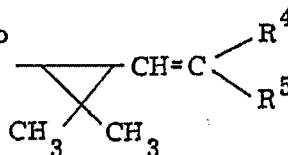
en cuya fórmula

R^6 representa un anillo de fenilo eventualmente substituído por halógeno, alquilo (C_1-C_4), alquil (C_1-C_4)tio, alcoxi (C_1-C_4), nitro o metilendioxi, y

10

R^2 representa hidrógeno cuando

R^3 representa el resto

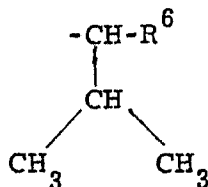


en cuya fórmula

R^4 y R^5 son iguales y representan cloro o bromo

15

o bien el resto



en cuya fórmula

R^6 tiene el significado arriba indicado,

se distinguen por una fuerte eficacia insecticida y acaricida.

Son preferidos los derivados de fenoxibencíloxycarbonilo substituídos de fórmula general (I), en la cual representan:

- 5 R fluor o bromo,
R¹ hidrógeno o fluor,
R² ciano o etinilo y
R³ un resto 2, 2-dimetil-3-(2, 2-dicloro- ó 2, 2-dibromo- ó
2, 2-dimetil-vinil)-ciclopropano, o un resto α -isopropil-
10 bencilo que eventualmente puede estar substituído en el
anillo una o varias veces igual o diferentemente por fluor,
cloro, bromo, metilendioxi, metoxi, etoxi, metiltio,
etiltilio, alquilo lineal o ramificado con 1 a 3 átomos de
carbono y/o nitro, y
15 R² representa hidrógeno, cuando
R³ significa un resto 2, 2-dime til-3-(2, 2-dicloro- ó
2, 2-dibromo-vinil)ciclopropano ó un resto α -isopropil-
bencilo que eventualmente puede estar substituído una o
20 varias veces en el anillo igual o diferentemente por fluor,
cloro, bromo, metilendioxi, metoxi, etoxi, metiltio,
etiltilio, alquilo lineal o ramificado con 1 a 3 átomos de
carbono y/o nitro.

La fórmula general (I) también incluye los diversos estereoisómeros posibles, los isómeros ópticos

y las mezclas de éstos componentes.

Además fue encontrado que los nuevos derivados de fenoxibenciloxycarbonilo substituídos de fórmula (I) son obtenidos cuando se hacen reaccionar halogenuros de carbonilo de fórmula (II)

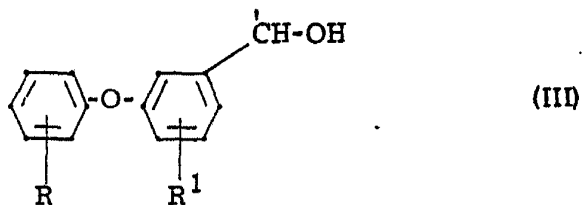


en la cual

R^3 tiene el significado arriba indicado y

Hal representa halógeno, preferiblemente cloro,

con alcoholes fenoxibencílicos substituídos de fórmula (III)



en la cual

R , R^1 y R^2 tienen los significados arriba indicados,

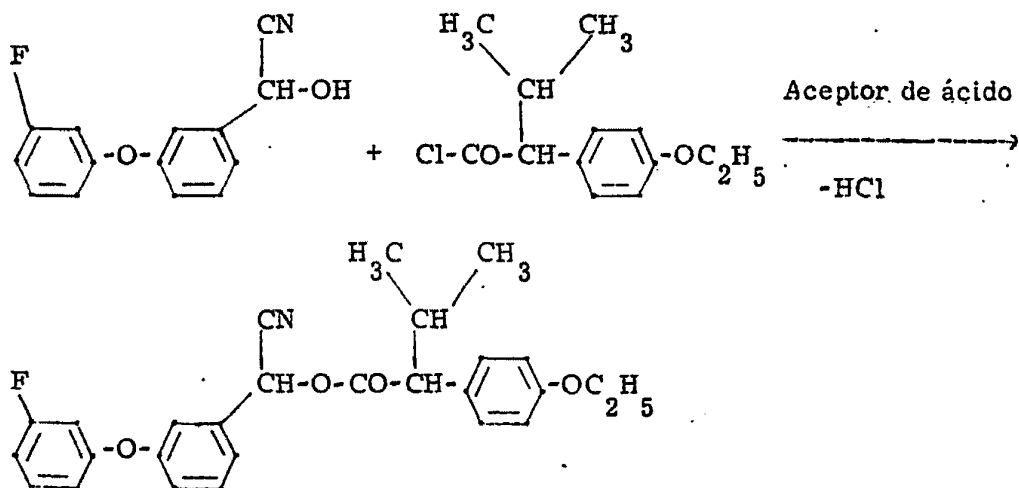
eventualmente en presencia de un aceptor de ácido y eventualmente

en presencia de un disolvente.

Sorprendentemente los derivados de fenoxibenciloxycarbonilo substituídos según la invención muestran un efecto insecticida y acaricida mejor que los correspondientes productos anteriormente conocidos de constitución análoga y de igual orientación de actividad. Por consiguiente los productos de acuerdo con la presente invención representan un enriquecimiento real de la técnica.

Si se emplean como materiales de partida, a título de ejemplo, el alcohol 3-(3-fluorofenoxi)- α -ciano-bencílico y el cloruro del ácido α -isopropil-4-etoxifenilacético, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:

5



Las sustancias de partida a emplear están definidas terminantemente por las fórmulas generales (II) y (III). En las mismas, sin embargo, representan con preferencia:

10

- R . fluor o bromo,
- R¹ . hidrógeno o fluor,
- R² . hidrógeno, ciano o etinilo y
- R³ . un resto 2, 2-dimetil-3-(2, 2-dicloro- ó 2, 2-dibromo- ó 2, 2-dimetil-vinil)-ciclopropano ó el radical α -isopropil-bencilo que eventualmente puede estar substituído una o varias veces en el anillo igual o diferentemente por fluor, cloro, bromo, metilendioxi, metoxi, etoxi, metiltio, etiltio, alquilo lineal o ramificado con 1 a 3 átomos de

15

carbono y/o nitro.

Los halogenuros de carbonilo (II)

a emplear como productos de partida, son conocidos y preparables según procedimientos habituales descritos en la literatura (compárense, por ejemplo las Patentes publicadas no examinadas de la Rep. Fed. de Alemania Nos. 2. 365. 555; 1. 926. 433 y 2. 231. 312).

Como ejemplos de los mismos, en detalle sean mencionados,

cloruro del ácido 2, 2-dimetil-3-(2, 2-diclorovinil)-ciclopropano-carboxílico,

cloruro del ácido 2, 2-dimetil-3-(2, 2-dibromovinil)-ciclopropano-carboxílico,

cloruro del ácido 2, 2-dimetil-3-(2, 2-dimetilvinil)-ciclopropano-carboxílico,

cloruro del ácido α -isopropil-fenilacético,

cloruro del ácido α -isopropil-4-fluorofenilacético,

cloruro del ácido α -isopropil-4-clorofenilacético,

cloruro del ácido α -isopropil-4-bromofenilacético,

cloruro del ácido α -isopropil-4-metilfenilacético,

cloruro del ácido α -isopropil-4-etilfenilacético,

cloruro del ácido α -isopropil-4-n-propilfenilacético,

cloruro del ácido α -isopropil-4-iso-propilfenilacético,

cloruro del ácido α -isopropil-4-metoxifenilacético,

cloruro del ácido α -isopropil-4-etoxifenilacético,

cloruro del ácido α -isopropil-4-metilfenilacético,

- cloruro del ácido α -isopropil-4-etiltiofenilacético,
cloruro del ácido α -isopropil-4-nitrofenilacético,
cloruro del ácido α -isopropil-3-fluorofenilacético,
cloruro del ácido α -isopropil-3-clorofenilacético,
5 cloruro del ácido α -isopropil-3-bromofenilacético,
cloruro del ácido α -isopropil-3-metilfenilacético,
cloruro del ácido α -isopropil-3-etilfenilacético,
cloruro del ácido α -isopropil-3-metoxifenilacético,
cloruro del ácido α -isopropil-3-etoxifenilacético,
10 cloruro del ácido α -isopropil-3-metiltiofenilacético,
cloruro del ácido α -isopropil-3-etiltiofenilacético,
cloruro del ácido α -isopropil-3,4-metilendioxfenilacético,

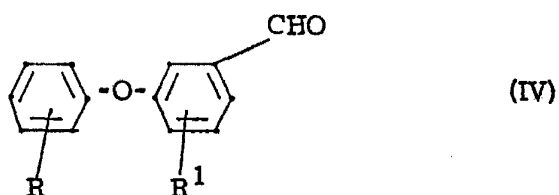
Los alcoholes fenoxibencílicos (III)

a emplear además como compuestos de partida, son nuevos.

15

Son obtenidos cuando los fenoxibenzal-

dehidos de fórmula (IV)



en la cual

R y R¹ tienen los significados arriba indicados:

20

- a) en el caso de que R² representa hidrógeno, se reducen con un hidruro metálico complejo en un disolvente inerte;
- b) en el caso de R² representa ciano, se hacen reaccionar

con un cianuro de metal alcalino, por ejemplo cianuro de sodio o de potasio, en presencia de un ácido eventualmente con adición de un disolvente, o

5 c) en el caso de que R^2 represente etinilo, se hacen reaccionar con un compuesto de etinilo de fórmula (V)



en la cual

Hal representa halógeno,

en un disolvente apropiado.

10

Si se emplean a título de ejemplo,

como materiales de partida según la variante de procedimiento (a),

el 3-(3-fluorofenoxi)-benzaldehido y el hidruro de litio-aluminio,

según la variante de procedimiento (b), el 3-(2-fluorofenoxi)-benzalde-

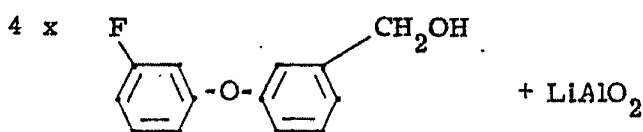
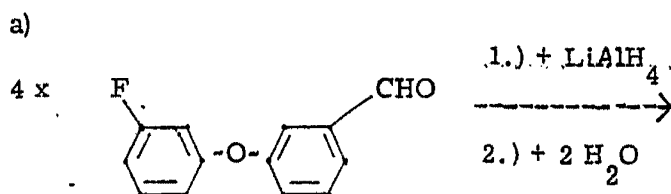
hido y el cianuro de potasio, y según la variante de procedimiento (c),

15

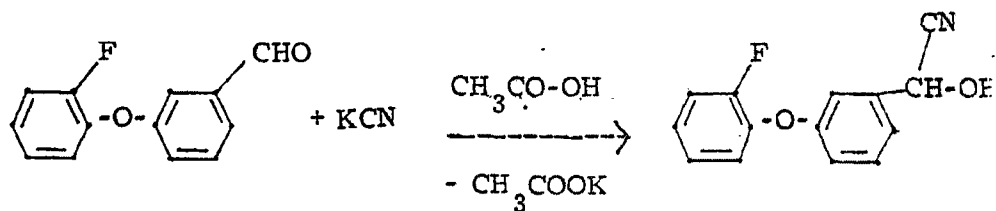
el 3-(4-bromofenoxi)-benzaldehido y el bromuro de etinilmagnesio, el

desarrollo de las respectivas reacciones puede ser representado por

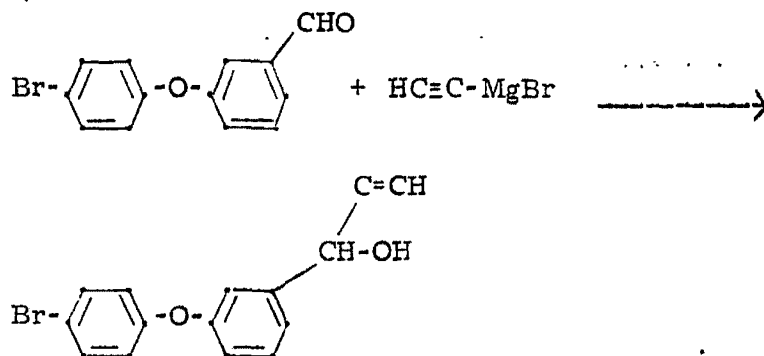
los siguientes esquemas de fórmulas:



b)



c)



Las sustancias de partida a emplear

5

están definidas terminantemente por las fórmulas (II) y (III). En las mismas, sin embargo, representa con preferencia

R fluor o bromo,
 R¹ hidrógeno o fluor y
 Hal bromo.

10

Los compuestos de etinilo de fórmula

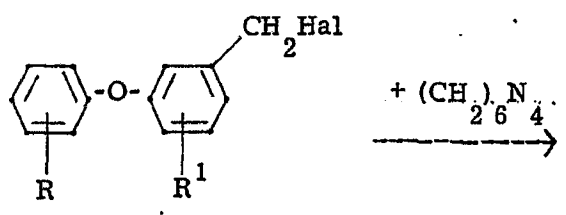
(V) están descriptos en la literatura, lo mismo que los cianuros alcalinos, y los hidruros metálicos complejos.

Los fenoxi-benzaldehidos de fórmula

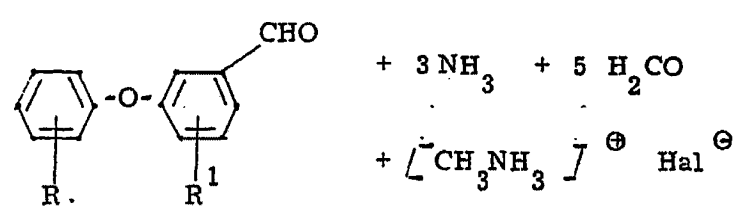
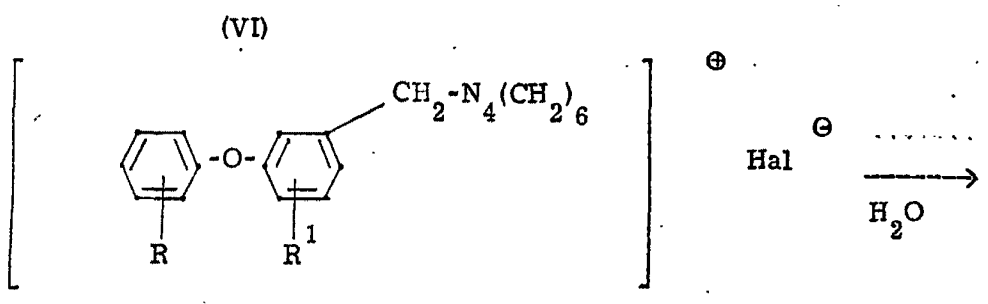
(IV) pueden ser preparados según procedimientos habituales, es decir, haciendo reaccionar, por ejemplo, los correspondientes halogenuros

15

de fenoxibencilo de fórmula (VI) preparados según los métodos usuales a partir de los correspondientes fenoxitoluenos, con hexametilentetramina según el siguiente esquema



5



en la cual

R y R¹ tienen los significados arriba indicados y

Hal representa halógeno.

10

Como ejemplos de los fenoxi-benzaldehidos que se hacen reaccionar según el procedimiento sean mencionados en detalle:

3-(4-fluorofenoxi)-benzaldehido,

3-(3-fluorofenoxi)-benzaldehido,
3-(2-fluorofenoxi)-benzaldehido,
3-(4-bromofenoxi)-benzaldehido,
3-(3-bromofenoxi)-benzaldehido,
5 3-(2-bromofenoxi)-benzaldehido,
3-fenoxi-6-fluoro-benzaldehido,

Las variantes (a) hasta (c) para la
producción de los compuestos según la invención son realizadas pre-
feriblemente con el empleo concomitante de disolventes y diluyentes
10 apropiados.

Para la realización de la variante (a)
se prestan preferiblemente los éteres, tales como éter dietílico,
tetrahidrofurano, dioxano, así como los hidrocarburos, tales como
tolueno y nafta. Cuando se usa el borohidruro de sodio como agente
15 de reducción, pueden emplearse adicionalmente agua; alcoholes,
tales como metanol, y etanol; nitrilos, tales como acetonitrilo y pro-
pionitrilo. Para la realización de la variante (b) son apropiados pre-
feriblemente el agua, los alcoholes, tales como metanol y etanol, o
los éteres, tales como éter dietílico, tetrahidrofurano, o los nitrilos,
20 tales como, acetonitrilo. Para la variante (c) son apropiados preferi-
blemente los éteres, tales como éter dietílico, tetrahidrofurano y
dioxano.

Como hidruros metálicos complejos para
la variante de procedimiento (c) sean mencionados preferiblemente
25 el hidruro de litio-aluminio y el borohidruro de sodio.

Como ácidos en la variante de procedimiento (b) pueden ser empleados los ácidos inorgánicos, por ejemplo ácido clorhídrico o sulfúrico, o los ácidos orgánicos, por ejemplo ácido acético o fórmico.

5 La temperatura de reacción puede ser variada en todos los procedimientos dentro de un rango amplio. Por lo general se trabaja entre -10 y $+110^{\circ}\text{C}$; en la variante (a), preferiblemente entre 0 y 60°C , en la variante (b), preferiblemente entre -5 y $+20^{\circ}\text{C}$,
10 en la variante (c), preferiblemente entre 0 y 80°C .

Por lo general, las reacciones son llevadas a cabo a la presión normal.

Para la realización de la variante (a) se aplican los componentes de reacción preferiblemente en cantidades
15 equimolares. Un exceso de uno u otro de los componentes no aporta ninguna ventaja. En la variante (b), el cianuro es aplicado en un exceso de un 100 hasta un 150%. En la variante (c) el compuesto de etinilo es aplicado en un exceso de un 20 hasta un 50 %. La reacción es realizada preferiblemente en uno de los disolventes o diluyentes arriba indi-
20 cados con agitación a las temperaturas indicadas. Al cabo de una reacción de una o varias horas, en la mayoría de los casos a temperatura elevada, la mezcla de reacción es elaborada según los métodos habituales.

Los nuevos compuestos se presentan
25 en forma de aceites que pueden ser destilados o bien pueden ser liberados de los últimos componentes volátiles y así purificados por la

llamada "destilación incipiente", vale decir, por un calentamiento prolongado bajo presión reducida a temperaturas moderadamente elevadas. Para su caracterización sirve el índice de refracción o el punto de ebullición.

5

Como ejemplos de los nuevos alcoholes

fenoxibencílicos aplicables para la producción de los derivados de fenoxibenciloxicarbonilo según la invención, sean mencionados en detalle:

alcohol 3-(4-fluorofenoxi)-6-fluor-bencílico,

alcohol 3-(4-fluorofenoxi)-bencílico,

10

alcohol 3-(3-fluorofenoxi)-bencílico,

alcohol 3-(4-bromofenoxi)-bencílico,

alcohol 3-(3-bromofenoxi)-bencílico,

alcohol 3-(2-fluorofenoxi)-bencílico,

alcohol 3-(2-bromofenoxi)-bencílico,

15

alcohol 3-(4-fluorofenoxi)- α -cianobencílico,

alcohol 3-(3-fluorofenoxi)- α -cianobencílico,

alcohol 3-(4-bromofenoxi)- α -cianobencílico,

alcohol 3-(3-bromofenoxi)- α -cianobencílico,

alcohol 3-(2-fluorofenoxi)- α -cianobencílico,

20

alcohol 3-(2-bromofenoxi)- α -cianobencílico,

alcohol 3-(4-fluorofenoxi)- α -etinilbencílico,

alcohol 3-(3-fluorofenoxi)- α -etinilbencílico,

alcohol 3-(4-bromofenoxi)- α -etinilbencílico,

alcohol 3-(3-bromofenoxi)- α -etinilbencílico,

alcohol 3-(2-fluorofenoxi)- α -etinilbencílico,

alcohol 3-(2-bromofenoxi)- α -etinilbencílico,

5 Para la producción de los derivados de fenoxibenciloxycarbonilo de acuerdo con la invención pueden emplearse como aceptores de ácido todos los usuales agentes ligadores de ácido. Comprobaron ser particularmente eficaces los carbonatos y alcoholatos alcalinos, tales como los carbonatos de sodio y de potasio, los metilatos o etilatos de sodio y de potasio; además, las aminas alifáticas, aromáticas o heterocíclicas, por ejemplo trietilamina, 10 trimetilamina, dimetilnilina, dimetilbencilamina y piridina.

La temperatura de reacción puede ser variada dentro de un rango amplio. Por lo general se trabaja entre 0 y 100°C, preferiblemente entre 15 y 40°C.

15 Generalmente se deja desarrollar la reacción a la presión normal.

El procedimiento para la producción de los compuestos según la invención es realizado preferiblemente con el empleo concomitante de disolventes y diluyentes apropiados. Como tales entran en consideración prácticamente todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen particularmente los hidrocarburos alifáticos y aromáticos eventualmente clorados, tales como 20 benceno, tolueno, xileno, nafta, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno, o los éteres, por ejemplo éter dietílico y éter dibutílico, dioxano; además las cetonas, por ejem-

acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona y metilisobutilcetona; además los nitrilos, tales como acetonitrilo y propionitrilo.

5 Para la realización del procedimiento se aplican los componentes de partida preferiblemente en relaciones equimolares. Un exceso de uno u otro de los componentes no aporta ninguna ventaja esencial. Por lo general los componentes de reacción son reunidos en uno de los disolventes indicados y, en la mayoría de los casos, son agitados durante una o varias horas a una temperatura elevada para completar la reacción. Subsiguientemente se vierte la mezcla de reacción en agua, se separa la fase orgánica y se la lava 10 ulteriormente con agua. Después de la deshidratación, el disolvente es eliminado por destilación en vacío.

15 Los nuevos compuestos se presentan en forma de aceites que en parte no pueden ser destilados sin descomposición, pero que pueden ser liberados de los últimos vestigios volátiles por la llamada "destilación incipiente", vale decir, por calentamiento prolongado bajo presión reducida a temperaturas moderadamente elevadas y así purificados.

20 Para su caracterización sirve el índice de refracción, o el punto de ebullición.

Como ya se ha mencionado varias veces los derivados de fenoxibenciloxycarbonilo substituídos según la invención se distinguen por una sobresaliente eficacia insecticida y acaricida.

A una buena tolerabilidad por las plantas y a una favorable toxicidad para animales de sangre caliente, las sustancias activas se prestan para combatir parásitos animales, particularmente insectos, arácnidos y nematodos que ocurren en la agricultura, en la silvicultura, en el sector de la protección de provisiones y materiales, así como en el sector de la higiene. Son eficaces contra especies normalmente sensibles y resistentes, así como contra todos los estados o estados individuales de desarrollo.

A los prásitos arriba mencionados pertenecen:

10 Del orden de los isópodos, por ejemplo *Oniscos asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcelio scaber*.

Del orden de diplópodos, por ejemplo *Blaniulus guttulatus*.

Del orden de quilópodos, por ejemplo *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*

15 Del orden de Symphyla, por ejemplo *Scutigera immaculata*.

Del orden de los tisanuros, por ejemplo *Lepisma saccharina*.

Del orden de Collembola, por ejemplo *Onychiuros armatus*.

20 Del orden de ortópteros, por ejemplo *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Grylotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*,

Melanoplus differentialis, *Schistocerca gregaria*.

Del orden de dermápteros, por ejemplo *Forficula auricularia*.

Del orden de los isópteros, por ejemplo *Reticulitermes spp.*

Del orden de Anoplura, por ejemplo *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp.

5

Del orden de Mallophaga, por ejemplo *Trichodectes* spp., *Damalinea* spp.

Del orden de los tisanópteros, por ejemplo *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.

10

Del orden de los heterópteros, por ejemplo *Eurygaster* spp, *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.

15

Del orden de los homópteros, por ejemplo *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp..

20

Del orden de los lepidópteros, por ejemplo *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hiponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp.,

- Earias insulana, Heliothis spp., Laphygma exigua, Mamestra brassicae, Panolis Flammea, Prodenia litura, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella,
- 5 Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana.
- Del orden de los coleópteros, por ejemplo Anobium punctatum, Rhizophorthera dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata,
- 10 Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assisimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp.,
- 15 Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psyllodes, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica.
- Del orden de los himenópteros, por ejemplo Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.
- 20 Del orden de los dípteros, por ejemplo Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hypobosca spp., Stomoxys spp.,

Oestrus spp., Hupoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp.,
Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyiscyami,
Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa.

Del orden de los sifonápteros, por ejemplo Xenopsylla cheopis,

5 Ceratophyllus spp.,

Del orden de los arácnidos, por ejemplo Scorpio maurus, Latrodectus
mactans.

Del orden de los ácaros, por ejemplo Acarus siro, Argas spp.,

Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis,

10 Phyllocoptura pleivera, Boophilus spp., Rhipicephalus spp.,

Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp.,

Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia

praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp..

A los nematodos parasitarios de plan-

15 tas pertenecen:

Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci,

Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Meloidgyne spp.,

Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp. Trichodorus
spp.

20

Las sustancias según el invento mues-
tran fuertes propiedades ectoparasiticidas o garrapaticidas, particu-
larmente contra garrapatas que como ectoparásitos animales atacan
animales domesticados, por ejemplo vacas y ovejas. Al mismo tiem-
po, las sustancias activas según el invento tienen una favorable toxi-

idad para animales de sangre caliente. Por esto se prestan bien para combatir ectoparásitos en animales, particularmente las garrapatas.

5 Como ectoparásitos económicamente importantes de esta clase que son de gran importancia particularmente en países tropicales y subtropicales, sean mencionadas a título de ejemplo: las garrapatas australiana y sud-americana de bóvidos de hospedero único *Boophilus microplus*, la garrapata sud-africana de bóvidos *Boophilus decoloratus*, ambas de la familia de ixódidos, las
10 garrapatas africanas de bóvidos y ovejas de hospederos varios, tales como por ejemplo: *Rhipicephalus appendiculatus*, *Rhipicephalus evertsi*, *Ambliomma Hebraeum*, *Hyalomma truncatum*, así como las garrapatas sud-americanas de bóvidos de hospederos varios, tales como por ejemplo *Amblyomma cajennense* y *Amblyomma americanum*.

15 En el transcurso del tiempo, en numerosas regiones, las garrapatas llegaron a ser resistentes a los ésteres de ácidos fosfóricos y a los carbamatos empleados hasta ahora como medios para combatir las mismas, de modo que el éxito de la lucha en muchas regiones es puesto en duda a un grado creciente. Para
20 asegurar una cría de ganado económica en las regiones de ataque de referencia, existe una necesidad urgente de ectoparasiticidas con los cuales pueden ser combatidos con seguridad todos los estados de desarrollo, vale decir, larvas, metalarvas, ninfas, metaninfas y adultas también de especies resistentes, por ejemplo, del Genus *Boophilus*.

Resistentes a un grado elevado contra las composiciones a base de ésteres de ácidos fosfóricos hasta ahora aplicados, son por ejemplo, en Australia, las especies Mackay, Mt-Alfort y Biarra de *Boophilus microplus*.

5 Las sustancias activas según el invento tienen una eficacia igualmente buena, tanto contra especies normalmente sensibles, como también contra especies resistentes, por ejemplo de *Boophilus*. En su forma de aplicación usual al animal hospedero, actúan directamente con efecto letal sobre todas las formas
10 parásitas en el animal, con el resultado de que es interrumpido el ciclo de desarrollo de las garrapatas en la fase parásita sobre el animal.

La puesta de huevos fértiles, y con ella el desarrollo y la salida de larvas, es inhibida.

15 La aplicación procede, por ejemplo en el baño de sumersión (dip), en cuyo caso las sustancias activas deben quedar estables durante 6 meses o mas en el líquido de baño acuoso ensuciado y expuesto al ataque de microbios. Otras formas de aplicación son la rociada (spray) y el vertimiento (pour on).

20 En todas las formas de aplicación, los compuestos caracterizados en la cláusula reivindicatoria tienen una estabilidad total, vale decir, una caída o disminución del efecto no puede ser comprobada ni al cabo de 6 meses.

25 Las sustancias activas pueden ser elaboradas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, polvos arrojables, suspensiones, polvos, preparados

de espolvorear, espumas, pastas, polvos solubles, granulados, aerosoles, concentrados de suspensión-emulsión, polvos desinfectantes de semilla, 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, 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 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 diluyente, pueden emplearse por ejemplo también disolventes orgánicos como disolventes auxiliares.

Entran en consideración esencialmente, como disolventes líquidos; Hidrocarburos aromáticos, tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos; hidrocarburos aromáticos o alifáticos clorados, 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 éteres y ésteres; cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona; disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo, así como agua.

como diluyentes o vehículos gaseosos licuados: líquidos que a la temperatura normal y a la presión normal son gaseosos, por ejemplo gases impelentes de aerosoles, tales como hidrocarburos halogenados, como vehículos sólidos: minerales naturales molidos, tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulguita, montmorillonita o tierra de diatomeas, y minerales sintéticos molidos, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos; como vehículos sólidos para granulados: piedras naturales quebradas y fraccionadas, tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, así como granulados sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas, así como granulados de material orgánico, tales como aserrines, cáscaras de nueces de coco, mazorcas y tallos de tabaco como agentes emulsionantes y/o espumantes: emulsivos no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo éteres alquilarilpoliglicólicos, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de arilo, así como hidrolizados de proteínas; como agentes dispersantes: por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

En las formulaciones pueden emplearse agentes adherentes tales como carboximetilcelulosa, polímeros pulverulentos, granulares o en forma de látices naturales y sintéticos, tales como goma arábica, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo.

Pueden emplearse colorantes, tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo óxido de hierro, óxido de titanio, azul de

ferrocianuro, y colorantes orgánicos, tales como alizarina, colorantes azoicos de ftalocianina metálica, y micronutrientes, tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.

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

La aplicación de las sustancia activa según el invento se efectúa en la forma de sus formulaciones comerciales y/o de las formas de aplicación preparadas de estas formulaciones.

10 El contenido de sustancia activa de las formas de aplicación preparadas a partir de las formulaciones comerciales pueden variar dentro de márgenes amplios. La concentración de sustancia activa de las formas de aplicación puede ser de 0,0000001 hasta 100% en peso de sustancia activa, preferiblemente entre 0,01 y 10%
15 en peso.

La aplicación es efectuada de la manera usual, adaptada a las formas de aplicación.

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

T A B L A 1

(Insectos nocivos para plantas)

Ensayo con Myzus

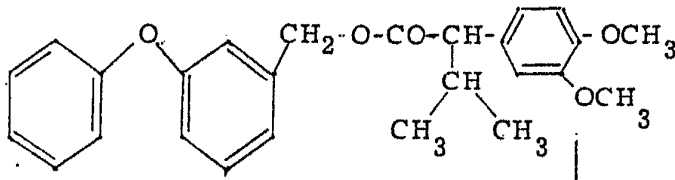
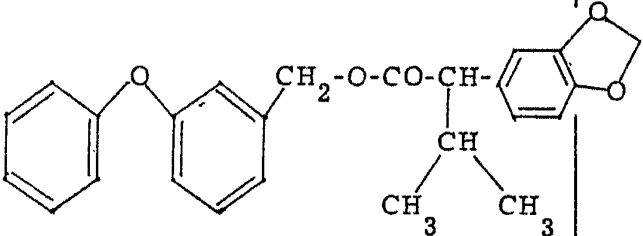
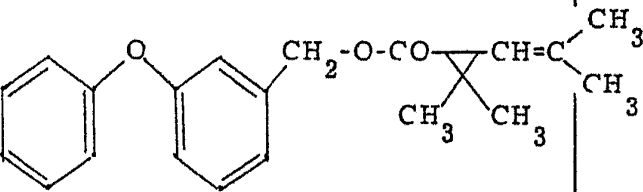
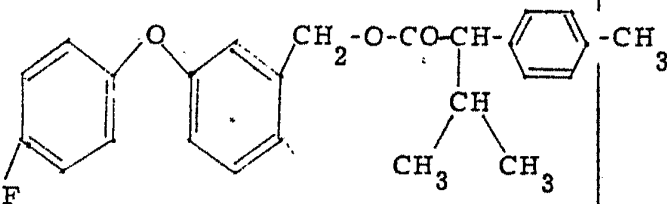
Substancias activas	Concentración de la subs. activa en ‰	Grado de destrucción en ‰ al cabo de 1 día
 <p>(conocido)</p>	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>90</p> <p>0</p>
 <p>(conocido)</p>	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>95</p> <p>0</p>
 <p>(conocido)</p>	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>0</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>95</p>

Tabla 1 (Continuación)

(Insectos nocivos para plantas)

Ensayo con Myzus

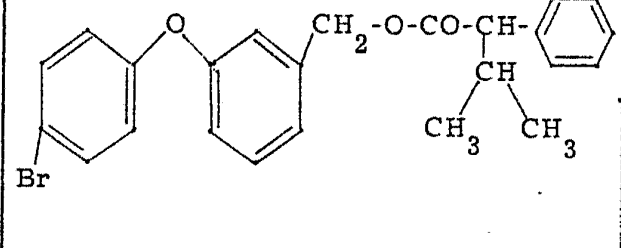
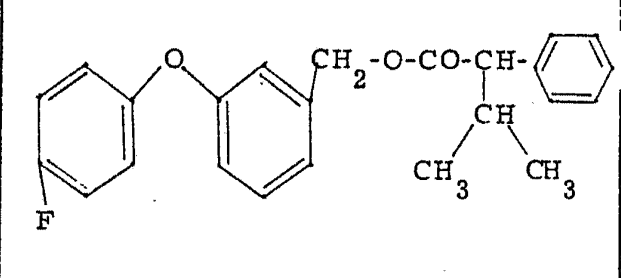
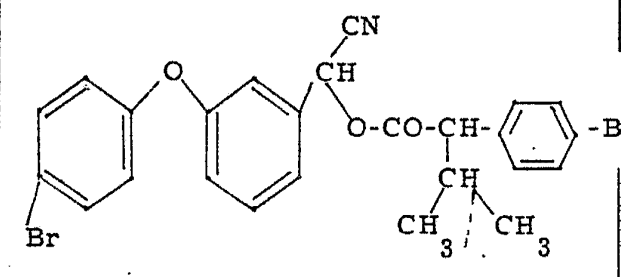
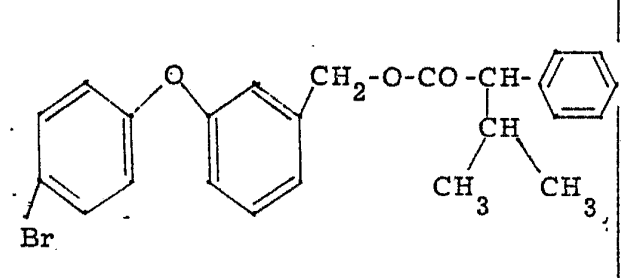
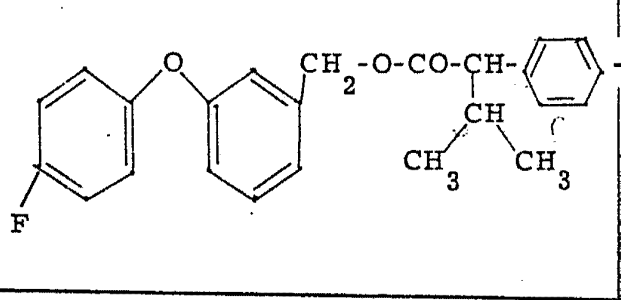
Substancias activas	Concentración de la subs. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 1 día
	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>95</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>100</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>100</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>80</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>95</p>

Tabla 1 (Continuación)
(Insectos nocivos para plantas)

Ensayo con Myzus

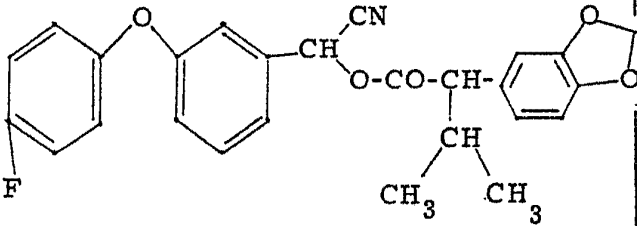
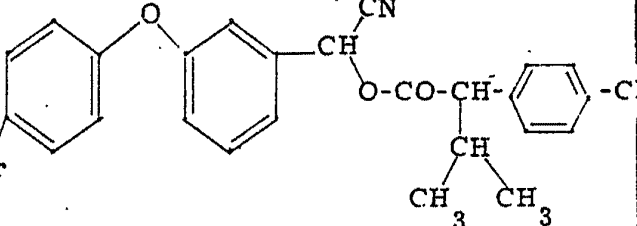
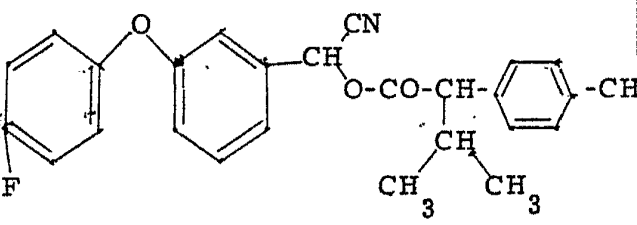
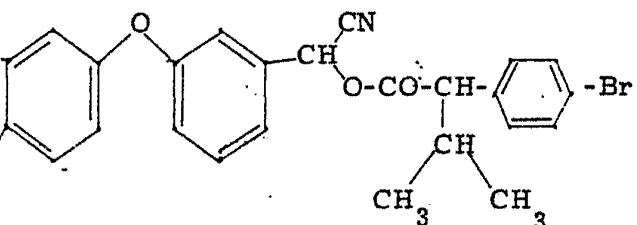
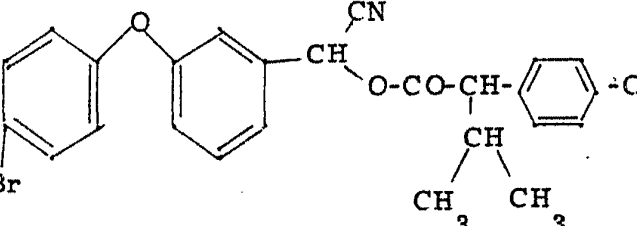
Substancias activas	Concentración de la subs. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 1 día
	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>99</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>100</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>100</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>100</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>100</p>

Tabla 1 (Continuación)

(Insectos nocivos para plantas)

Ensayo con Myzus

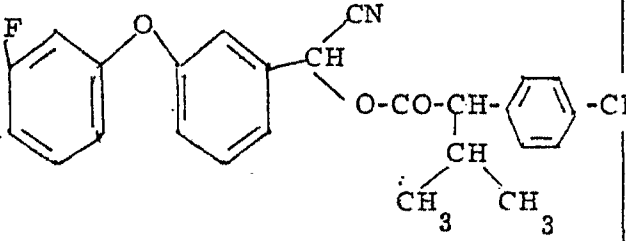
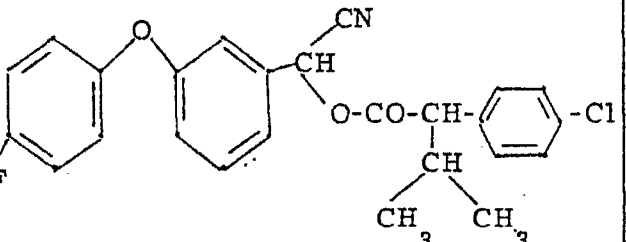
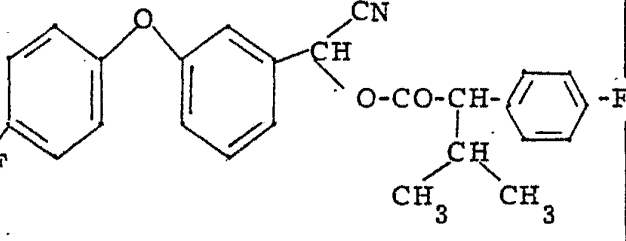
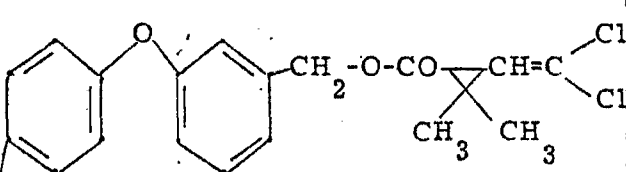
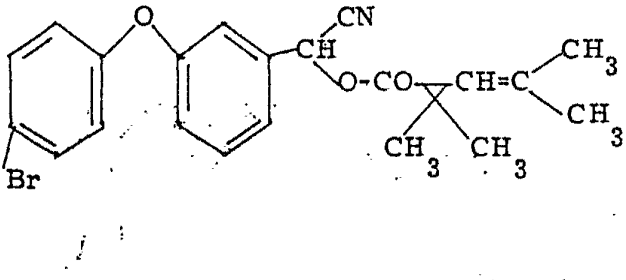
Substancias activas	Concentración de la subs. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 1 día
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	95

Tabla 1 (Continuación)

(Insectos nocivos para plantas)

Ensayo con Myzus

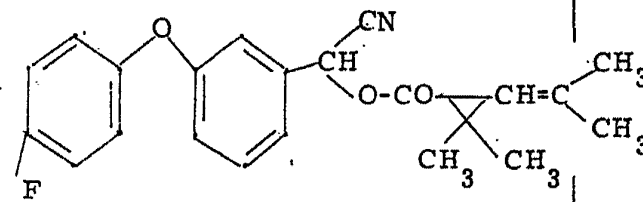
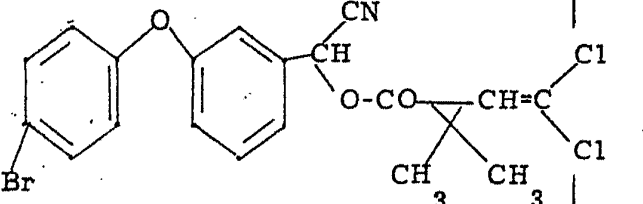
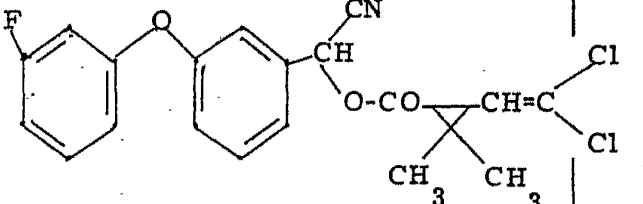
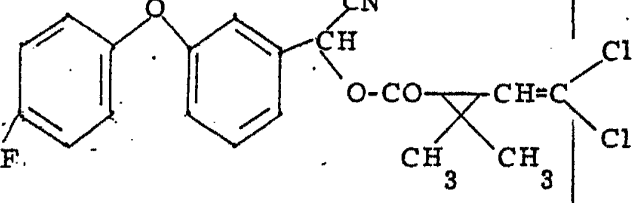
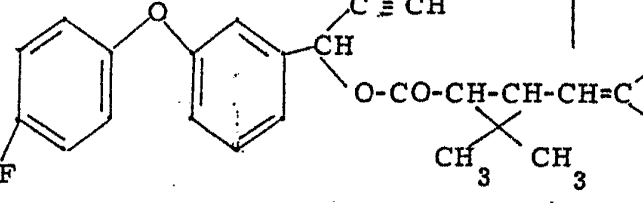
Substancias activas	Concentración de la subs. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 1 día
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	98
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	100
	0,1	100
	0,01	100
	0,001	98

Tabla 1 (Continuación)

(Insectos nocivos para plantas)

Ensayo con Myzus

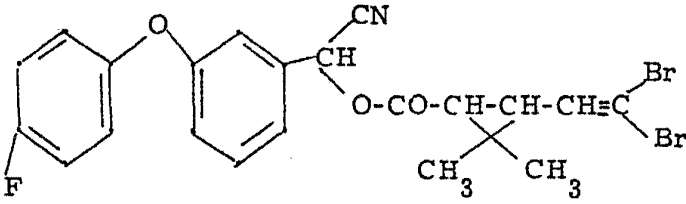
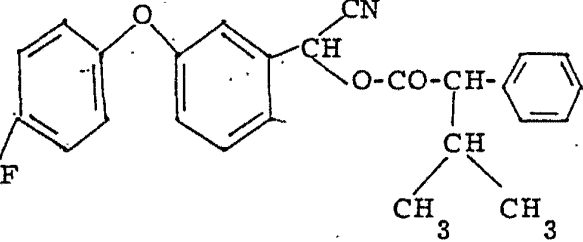
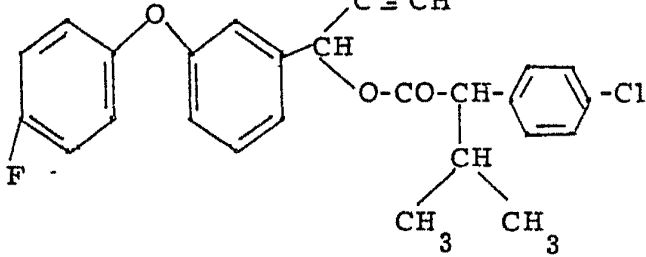
Substancias activas	Concentración de la subs. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 1 día
	0,1 0,01 0,001	100 100 100
	0,1 0,01 0,001	100 100 80
	0,1 0,01 0,001	100 100 95

TABLA 2
 (Insectos nocivos para plantas)
 Ensayo con Laphygma

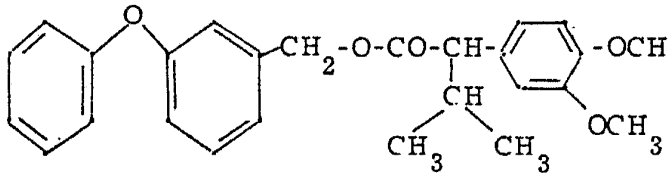
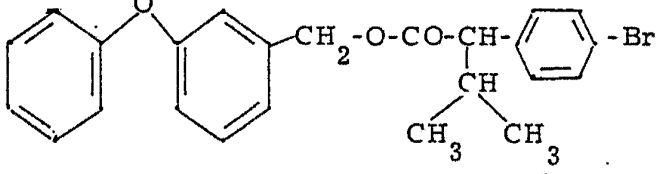
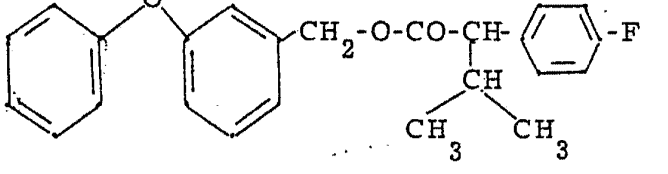
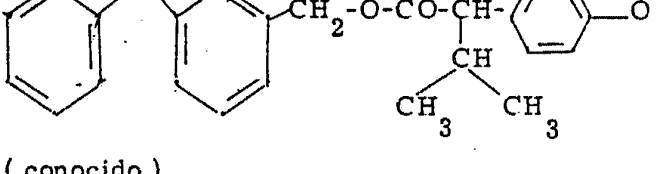
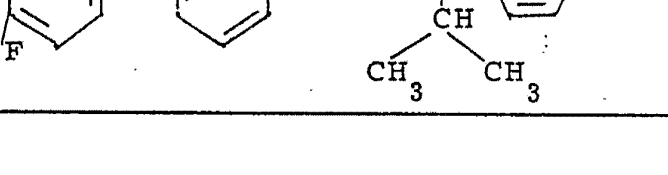
Substancias activas	Concentración de la subs. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 3 días
 <p>(conocido)</p>	0,1 0,01 0,001	100 80 0
 <p>(conocido)</p>	0,1 0,01 0,001	100 95 0
 <p>(conocido)</p>	0,1 0,01 0,001	100 100 0
 <p>(conocido)</p>	0,1 0,01 0,001	100 100 0
	0,1 0,01 0,001	100 100 100

Tabla 2 (Continuación)

(Insectos nocivos para plantas)

Ensayo con Laphygma

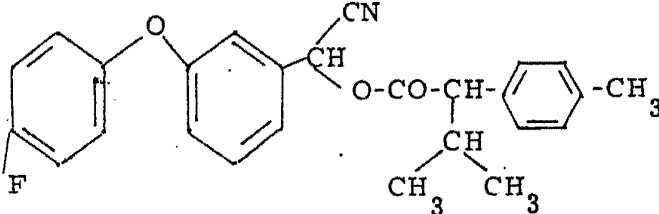
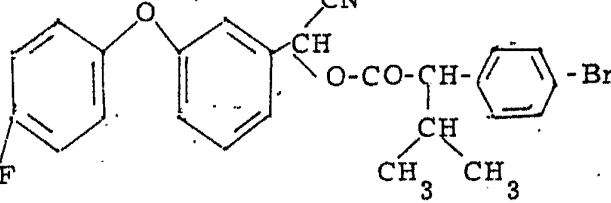
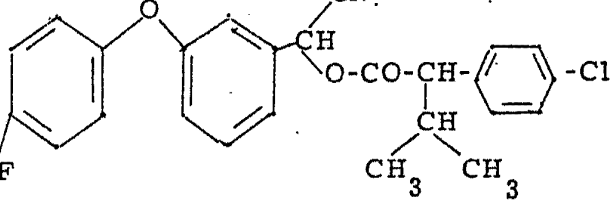
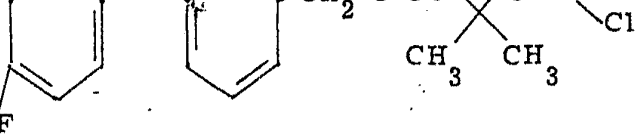
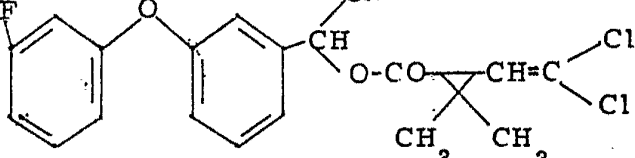
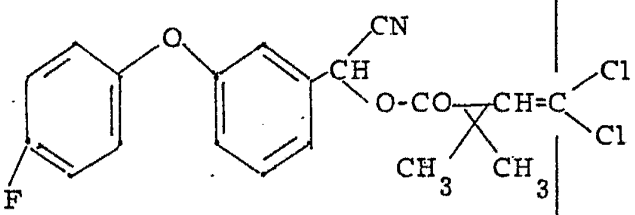
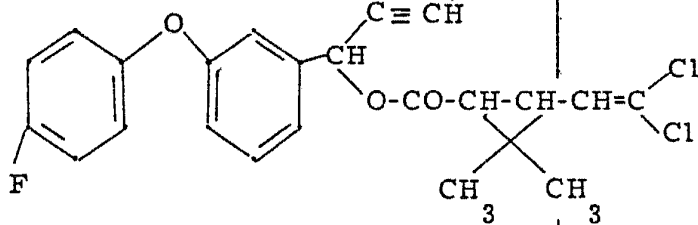
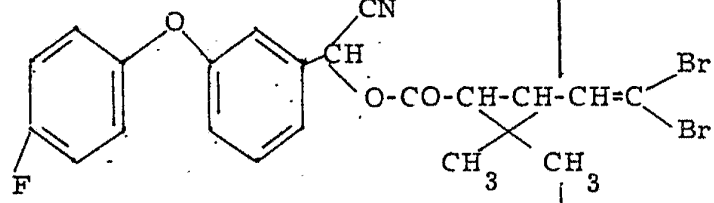
Substancias activas	Concentración de la subs. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 3 días
	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>100</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>100</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>100</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>100</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>100</p>

Tabla 2 (Continuación)

(Insectos novicos para plantas)

Ensayo con Laphygma

Substancias activas	Concentración de la subs. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 3 días
	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>100</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p> <p>0,001</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>100</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

(Acaros nocivos para plantas)

Ensayo con Tetranychus

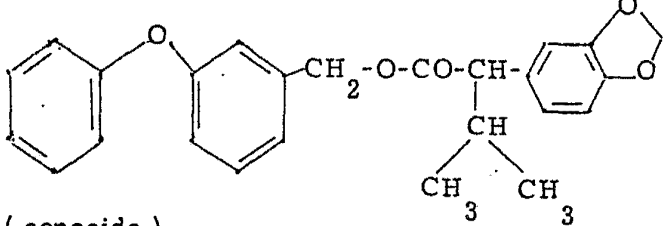
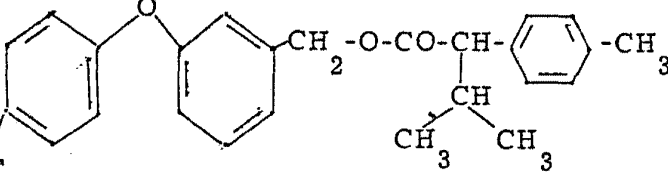
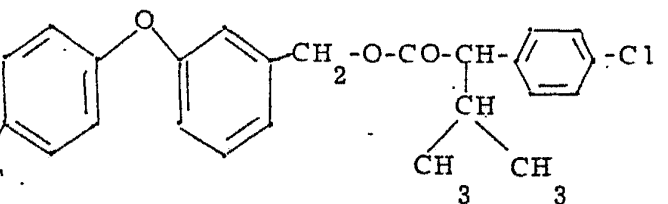
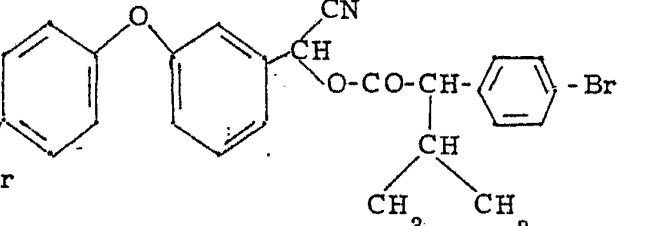
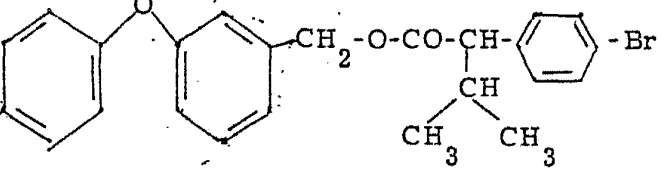
Substancias activas	Concentración de la subs. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 2 días
 <p>(conocido)</p>	0,1	0
	0,1	100
	0,1	100
	0,1	98
	0,1	100

Tabla 3 (Continuación)

(Acaros nocivos para plantas)

Ensayo con Tetranychus

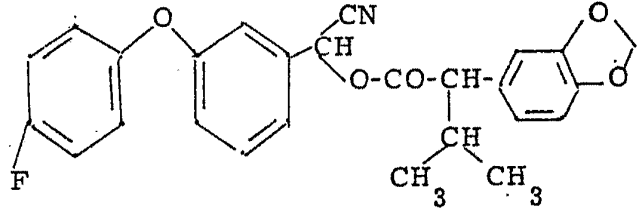
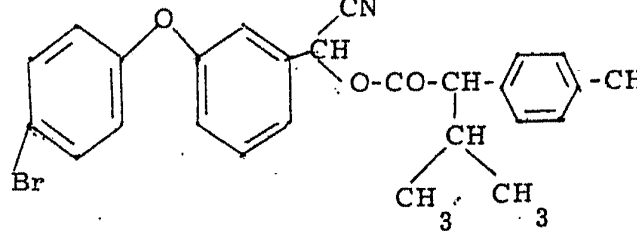
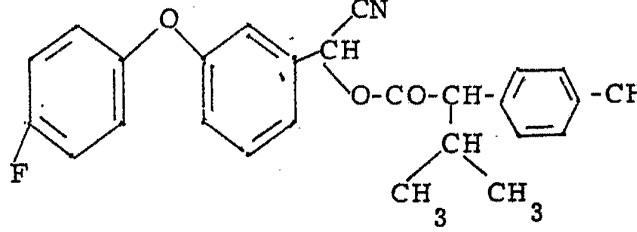
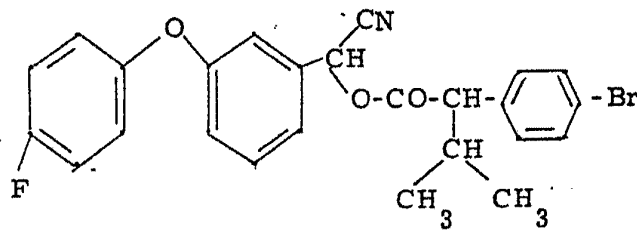
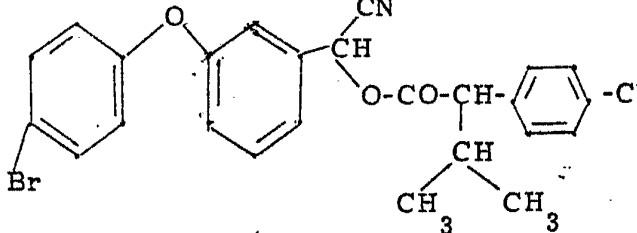
Substancias activas	Concentración de la subs. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 2 días
	0,1	99
	0,1	98
	0,1	99
	0,1	100
	0,1	99

Tabla 3 (Continuación)

(Acaros nocivos para plantas)

Ensayo con Tetranychus

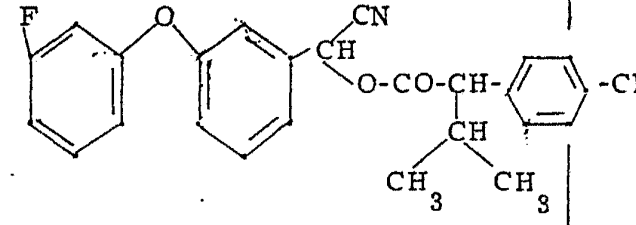
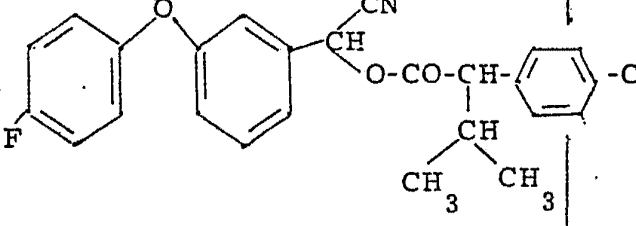
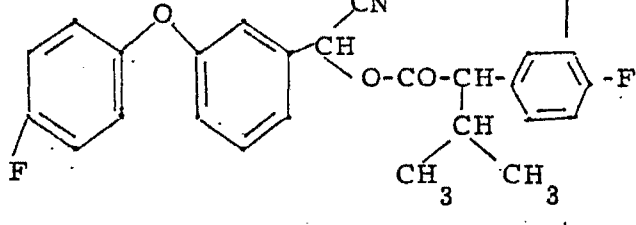
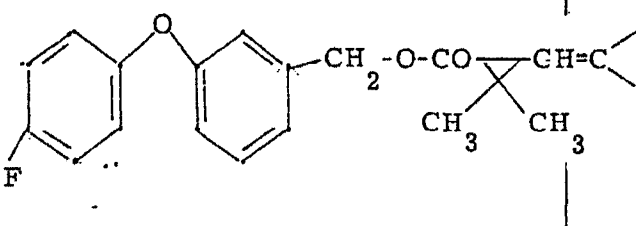
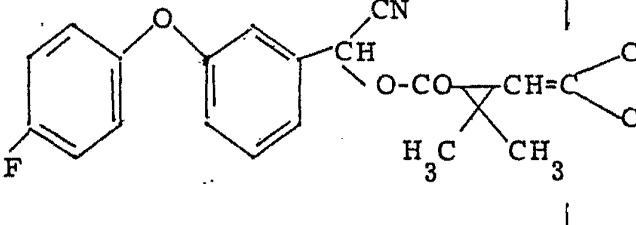
Substancias activas	Concentración de la subs. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 2 días
	0,1	100
	0,1	100
	0,1	100
	0,1	100
	0,1	100

Tabla 3 (Continuación)

(Acaros nocivos para plantas)

Ensayo con Tetranychus

Substancias activas	Concentración de la subs. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 2 días
	0,1	99.
	0,1	100
	0,1	99
	0,1	100
	0,1	100

Ejemplo D

Ensayo de concentración límite/insectos habitantes en el suelo.

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

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

5 Emulsionante: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico.

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

10

Se mezcla la preparación de substancia activa íntimamente con tierra. En esto, la concentración de la substancia activa en la preparación no tiene prácticamente ninguna importancia, decisiva es tan solo la cantidad en peso de la substancia activa por unidad de volumen de la tierra, cuya cantidad se indica en ppm (= mg/litro). Se introduce la tierra en macetas y se dejan éstas en reposo a la temperatura ambiente.

15

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 en % el grado de efecto de la substancia activa, contándose los insectos de ensayo muertos y vivos. El grado de efecto es de un 100%, si todos los insectos de ensayo fueron matados, y es de un 0%, si sigue viviendo todavía un número de insectos de ensayo exactamente igual que en la tierra testigo no tratada.

20

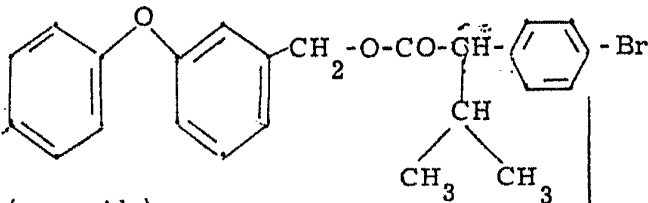
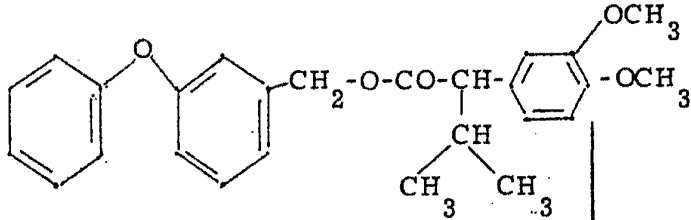
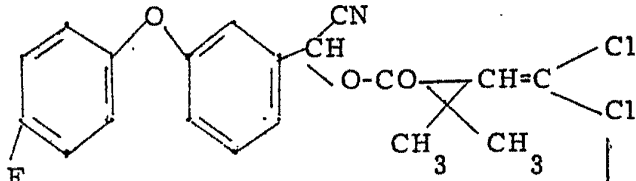
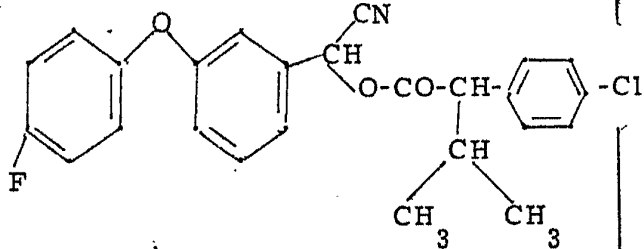
25

Las substancias activas, sus cantidades de aplicación y los resultados constan en la siguiente tabla 4:

T A B L A 4

(Insecticidas eficaces en el suelo)

Larvas de Tenebrio molitor en el suelo

Substancia activa (Constitución)	Grado de destrucción en % a una concentración de la subs- tancia activa de 2,5 ppm
 <p>(conocido)</p>	0
 <p>(conocido)</p>	0
	100
	100

Ejemplo F

Ensayo de concentración límite/insectos habitantes en el suelo.

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

Disolvente: 3 partes en peso de acetona:

5 Emulsionante: 1 parte en peso de éter alquilaril-poliglicólico.

Para obtener una preparación adecuada de
substancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa
con la cantidad indicada del disolvente, se agrega la cantidad indicada
del emulsionante y se diluye el concentrado con agua hasta la concen-
10 tración deseada.

Se mezcla la preparación de sustancia activa
íntimamente con tierra. En ésto, la concentración de la sustancia ac-
tiva en la preparación no tiene prácticamente ninguna importancia,
decisiva es tan solo la cantidad en peso de la sustancia activa por uni-
15 dad de volúmen de la tierra, cuya cantidad se indica en ppm (= mg/litro)
Se introduce la tierra en macetas y se dejan éstas en reposo a la tem-
peratura ambiente.

Al cabo de 24 horas, se introducen los anima-
les de ensayo en la tierra tratada y, al cabo de otros 2 a 7 días, se
20 determina en % el grado de efecto de la sustancia activa, contándose
los insectos de ensayo muertos y vivos. El grado de efecto es de un
100%, si todos los insectos de ensayo fueron matados, y es de 0%, si
sigue viviendo todavía un número de insectos de ensayo exactamente
igual que en la tierra testigo no tratada.

25 Las sustancias activas, sus cantidades de
aplicación y los resultados constan en la siguiente tabla 5:

T A B L A 5
 (Insecticidas eficaces en el suelo)
 Cresas de *Phorbia antiqua* en el suelo

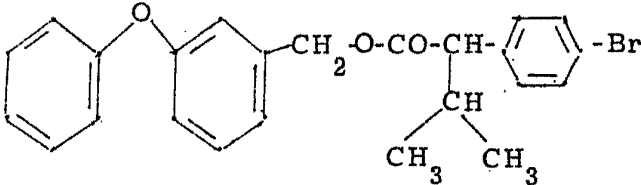
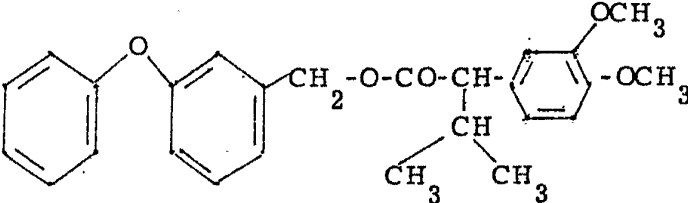
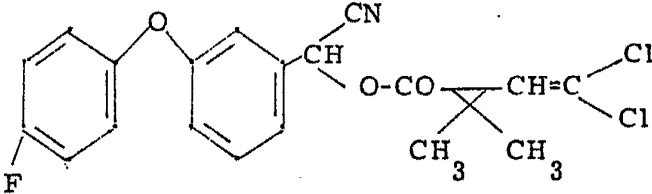
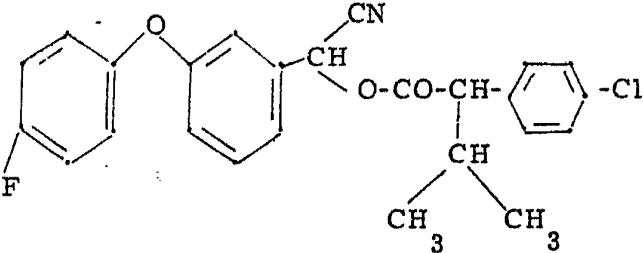
Substancia activa (Constitución)	Grado de destrucción en % a una concentración de la subs- tancia activa de 2,5 ppm.
 <p>(conocido)</p>	0
 <p>(conocido)</p>	0
	100
	100

Tabla 5 (Continuación)

(Insecticidas eficaces en el suelo)

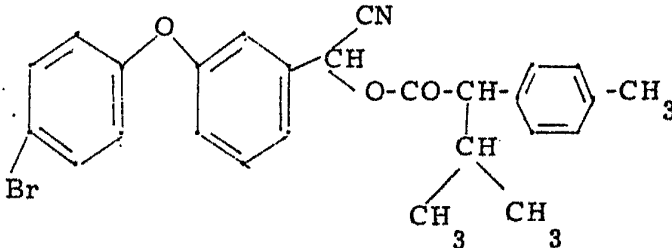
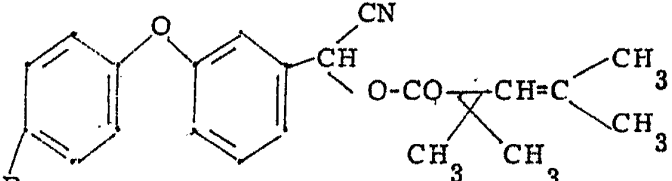
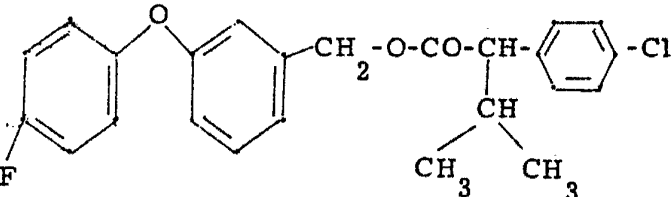
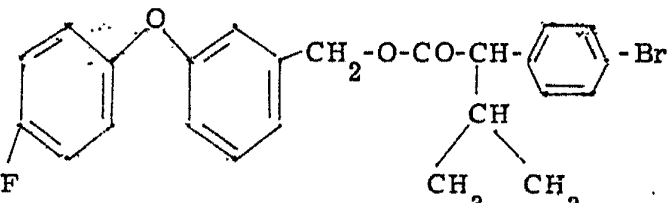
Cresas de *Phorbia antiqua* en el suelo

Substancia activa (Constitución)	Grado de destrucción en % a una concentración de la subs. tancia activa de 2,5 ppm.
	100
	100
	100
	100

Tabla 5 (Continuación)

(Insecticidas eficaces en el suelo)

Cuegas de Phorbia antiqua en el suelo

Substancia activa (Constitución)	Grado de destrucción en % a una concentración de la subs. tancia activa de 2,5 ppm.
 <p>Chemical structure: A diphenyl ether with a bromine atom on the left ring and a -CH(CN) group on the right ring. The right ring is also connected to an ester group: -O-CO-CH(CH₃)₂-C₆H₄-CH₃.</p>	100
 <p>Chemical structure: A diphenyl ether with a bromine atom on the left ring and a -CH(CN) group on the right ring. The right ring is also connected to an ester group: -O-CO-C(CH₃)₂-CH=C(CH₃)₂.</p>	100
 <p>Chemical structure: A diphenyl ether with a fluorine atom on the left ring and a -CH₂-O-CO-CH(CH₃)₂-C₆H₄-Cl group on the right ring.</p>	100
 <p>Chemical structure: A diphenyl ether with a fluorine atom on the left ring and a -CH₂-O-CO-CH(CH₃)₂-C₆H₄-Br group on the right ring.</p>	100

T A B L A 6
 Ensayo de dosis letal DL₁₀₀

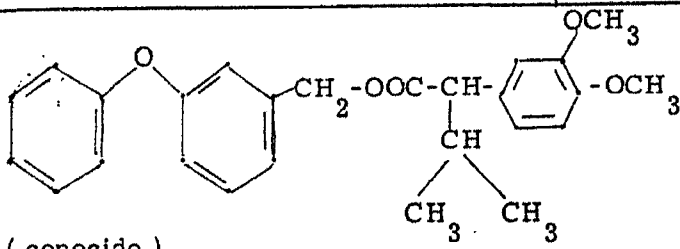
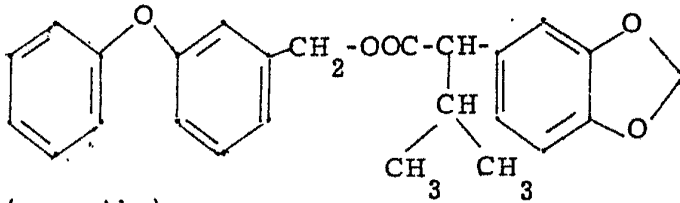
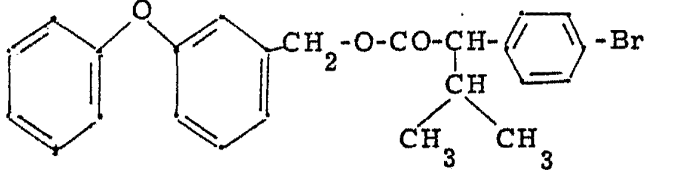
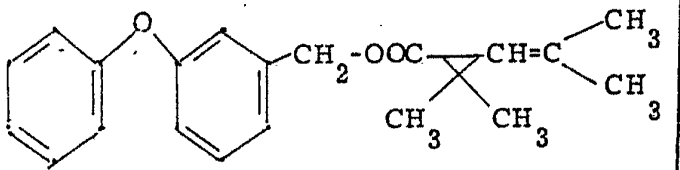
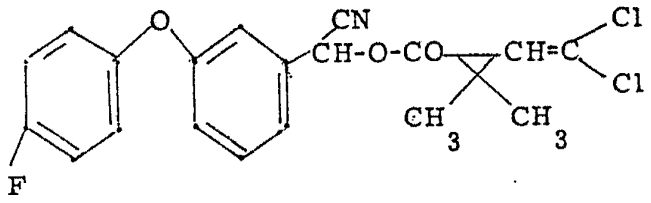
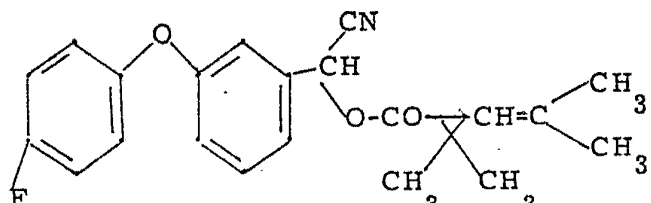
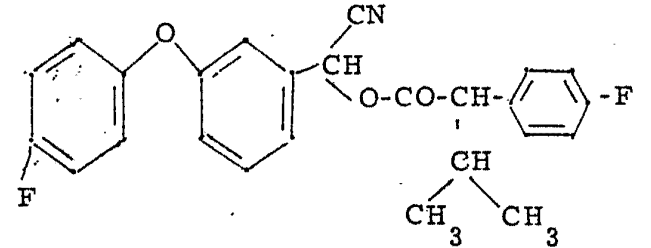
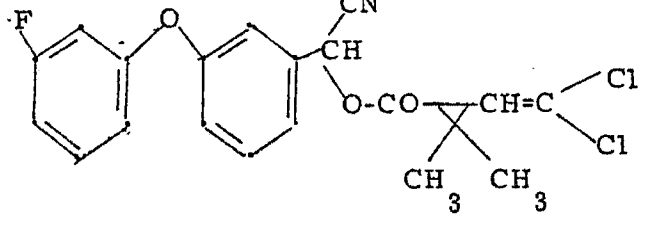
Substancias activas	Concentración de la subs. activa en la solución en %	Destrucción en %
 <p>(conocido)</p>	0,2	0
 <p>(conocido)</p>	0,2	0
 <p>(conocido)</p>	0,2	0
 <p>(conocido)</p>	0,2	0

Tabla 6 (Continuación)

Ensayo de dosis letal DL₁₀₀

Substancias activas	Concentración de la subs. activa en la solución en %	Destrucción en %
	0,02	100
	0,2	100
	0,2	100
	0,2	100

Ejemplo G

Ensayo de tiempo letal TL_{100} para dípteros

Animales de ensayo: Musca domestica

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 de sustancia activa por m^2 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.

15

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 7.

T A B L A 7

Ensayo de tiempo letal TL₁₀₀ (Musca domestica)

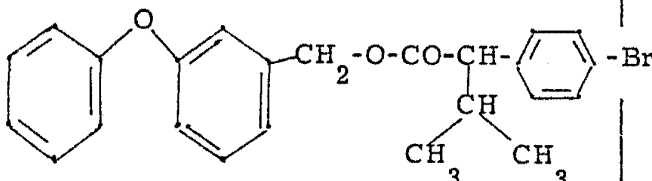
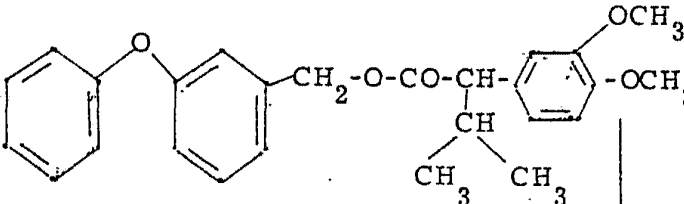
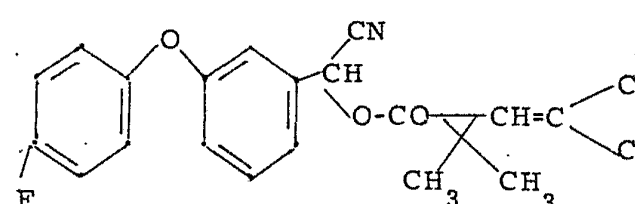
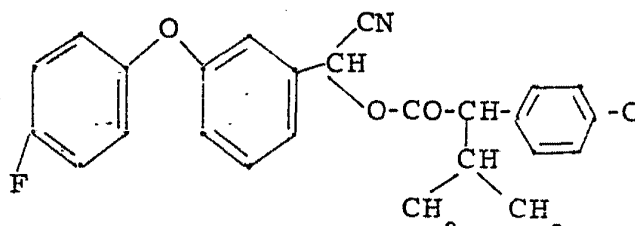
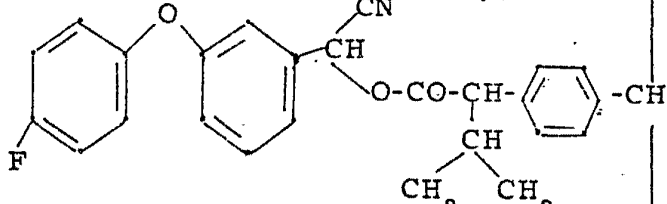
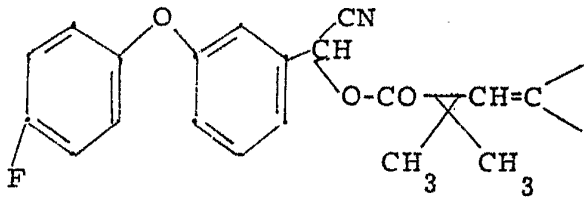
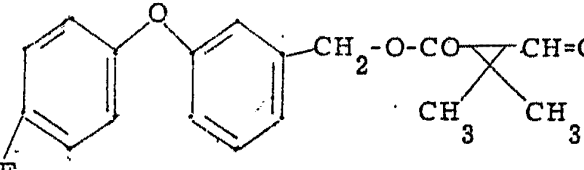
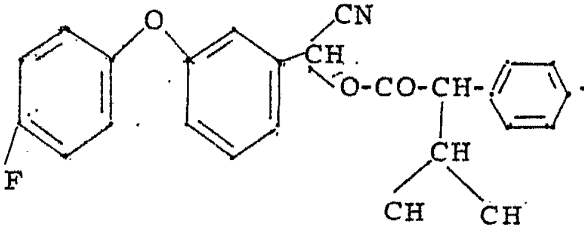
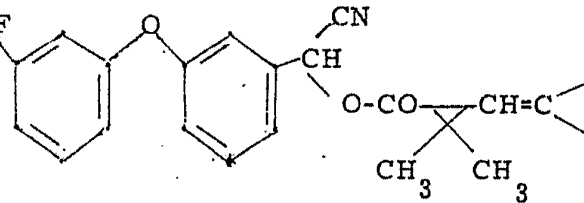
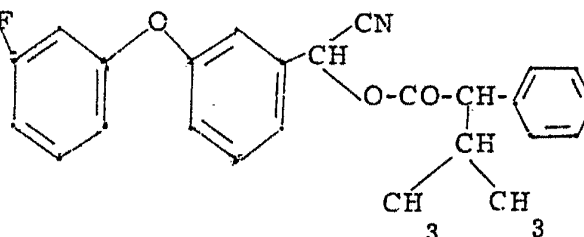
Substancias activas	Concentración de la subs. activa en la solución en %	TL ₁₀₀
 <p>(conocido)</p>	<p>0,2</p> <p>0,02</p>	<p>70'</p> <p>6 h = 0%</p>
 <p>(conocido)</p>	<p>0,2</p> <p>0,02</p>	<p>150'</p> <p>6 h = 0%</p>
	<p>0,2</p> <p>0,02</p> <p>0,002</p>	<p>30'</p> <p>60'</p> <p>6 h</p>
	<p>0,2</p> <p>0,02</p>	<p>80'</p> <p>6 h</p>
	<p>0,2</p> <p>0,02</p>	<p>40'</p> <p>6 h = 70%</p>

Tabla 7 (Continuación)

Ensayo de tiempo letal TL₁₀₀ (Musca doméstica)

Substancias activas	Concentración de la subs. activa en la solución en %	TL ₁₀₀
	<p>0,2</p> <p>0,02</p>	<p>30'</p> <p>100'</p>
	<p>0,2</p> <p>0,02</p>	<p>55'</p> <p>6 h</p>
	<p>0,2</p> <p>0,02</p>	<p>55'</p> <p>6 h = 60 %</p>
	<p>0,2</p> <p>0,02</p> <p>0,002</p>	<p>55'</p> <p>90'</p> <p>6 h = 60 %</p>
	<p>0,2</p> <p>0,02</p>	<p>140'</p> <p>160'</p>

Ejemplo H

Ensayo con un aerosol

Animales de ensayo: Musca doméstica oo (resistente a ésteres del ácido fosfórico) ++

5 Disolvente: Acetona/cantidad: 2 cm^3 .

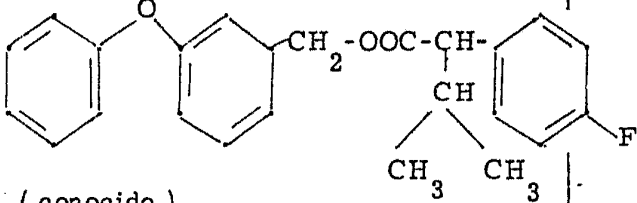
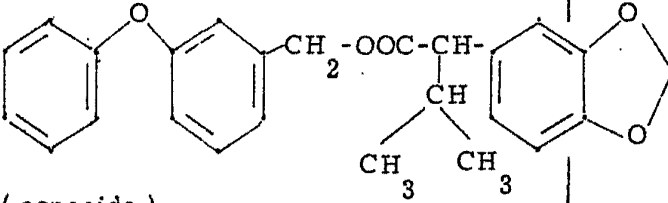
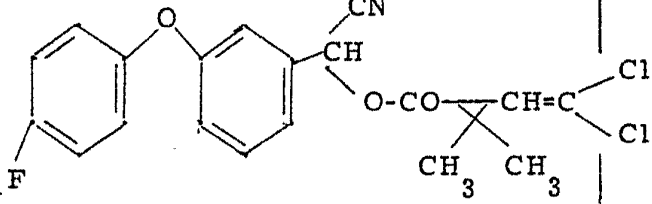
Para obtener una preparación adecuada de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente.

10 En el centro de una cámara herméticamente cerrada de un tamaño de 1 m^3 se cuelga una jaula de alambre, en la cual se encuentran aproximadamente 25 animales de ensayo. Después de volver a cerrarse la cámara, en la misma se atomizan 2 ml de la preparación de sustancia activa. A través de las paredes de vidrio desde afuera se observó permanentemente el estado de los animales
15 de ensayo y se determinó el tiempo necesario para la destrucción al 95 % de los animales.

Las sustancias activas, sus concentraciones y los tiempos, dentro de los cuales existe una destrucción al 95 %, constan en la siguiente tabla 8.

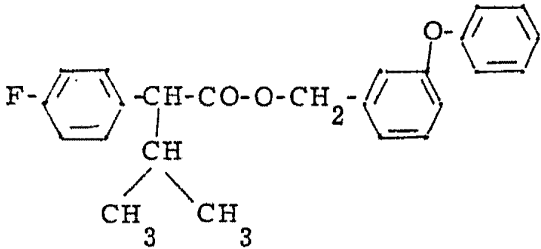
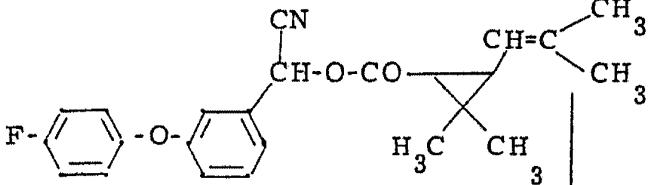
T A B L A 8

Ensayo con un aerosol

Substancias activas	Concentración de la subs. ac. mg/m ³ de aire	TL ₉₅
 <p>(conocido)</p>	2	1 h = 50 %
 <p>(conocido)</p>	2	1 h = 20 %
	2	19'30''

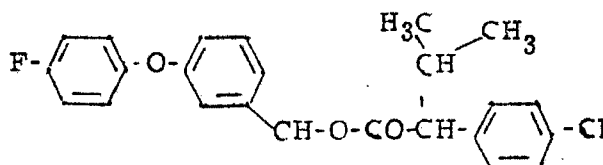
T A B L A 9

Ensayo con garrapatas (*Boophilus microplus*, especie Biarra resistente)

Substancia activa	Concentración de la subs. activa en ppm	Efecto de destrucción en %
 <p>(conocido)</p>	<p>10 000</p>	<p>0</p>
	<p>10 000</p> <p>1 000</p> <p>100</p>	<p>100</p> <p>100</p> <p>0</p>

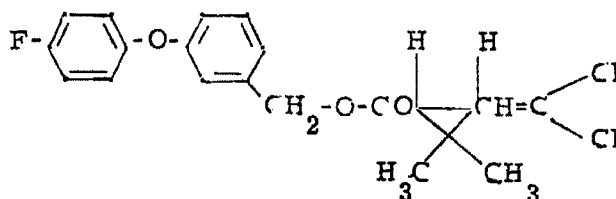
Ejemplos de Preparación

Ejemplo 1:



8 g (0,033 moles) de alcohol 3-(4-fluorofenoxi)-
 5 o'-cianobencílico y 7,6 g (0,033 moles) de cloruro de ácido o-isopropil-
 4-clorofenilacético son disueltos en 150 ml de tolueno anhidro y a
 25-30°C se agregan gota a gota bajo agitación 2,64 g (0,033 moles)
 de piridina disueltos en 50 ml de tolueno. Subsiguientemente se agita
 durante otras 3 horas a 25°C. La mezcla de reacción se vierte en
 10 150 ml de agua, la fase orgánica es separada y es lavada otra vez
 con 100 ml de agua. Seguidamente, la fase toluénica es deshidratada
 con sulfato de sodio y el disolvente es eliminado por destilación en el
 vacío de una trompa de agua. Los últimos restos del disolvente son
 eliminados por una breve destilación incipiente a 60°C de la temperatu-
 15 ra del baño a 1 torr. Se obtienen 13,2 g (91 % de la teor.) de o-isopropil-4-
 clorófenil acetato de 3'-(4-fluorofenoxi-o'-cianobencílico como aceite
 amarillo con un índice de refracción $n_D^{25} = 1,5549$.

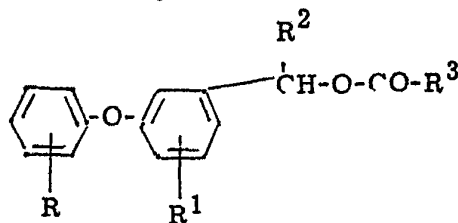
Ejemplo 2:

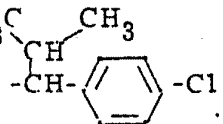
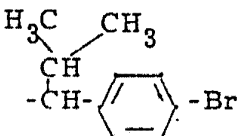
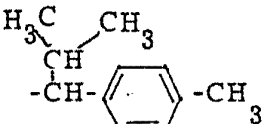
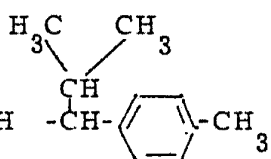
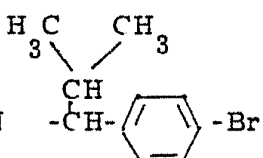
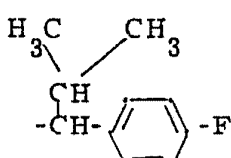
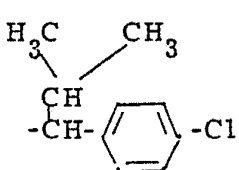
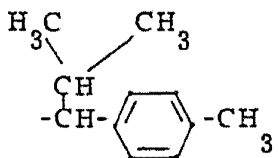


7,6 g (0,035 moles) de alcohol 3-(4-fluorofenoxi)-bencílico y 7,95 g (0,035 moles) de cloruro del ácido 2,2 dimetil-3-(2,2-diclorovinil)-ciclopropanocarboxílico son disueltos en 100 ml de tolueno anhidro y a 25-30°C son instilados bajo agitación 2,8 g (0,035 moles) de piridina disueltos en 50 ml de tolueno.

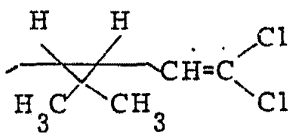
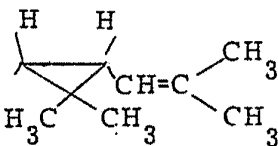
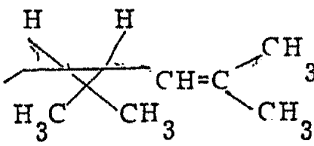
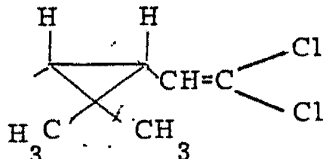
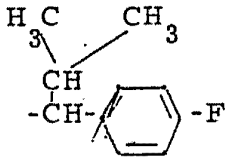
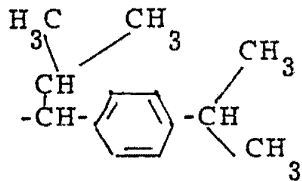
Subsiguientemente se agita durante otras 3 horas a 25°C. Entonces se vierte la mezcla de reacción en 150 ml de agua se separa la fase toluénica y se la lava otra vez con 100 ml de agua. La fase orgánica es deshidratada con sulfato de sodio y seguidamente el tolueno es eliminado por destilación en el vacío de una trompa de agua. Los últimos restos del disolvente son removidos por destilación incipiente a una temperatura del baño de 60°C y a 1 torr. Se obtienen 11 g (77 % de la teoría de 2,2-dimetil-3-(2,2-diclorovinil)-ciclopropano-carboxilato de 3'-(4-fluorofenoxi)-bencilo como aceite amarillo con un índice de refracción $n_D^{22} = 1,5559$.








Análogamente a uno de los ejemplos 1 y 2 pueden prepararse los compuestos de fórmula



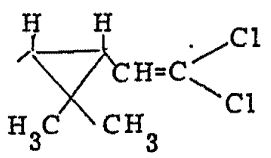
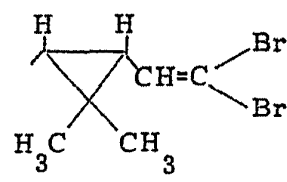
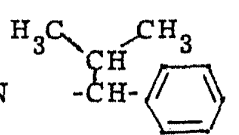
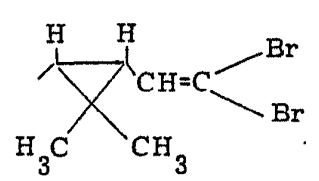
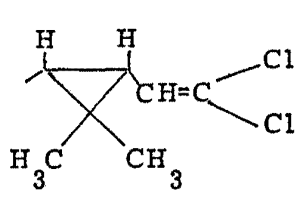
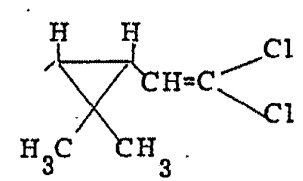
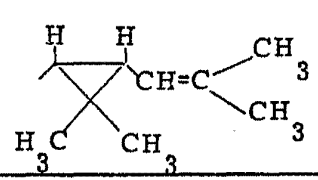
Ejem- plo No.	R	R ¹	R ²	R ³	Datos físicos (índice de re- fracción)	Rendimien- to (% de la teoría)
3	4-F	H	H		n _D ²⁴ : 1,5585	85
4	4-F	H	H		n _D ²⁴ : 1,5668	70
5	4-F	H	H		n _D ²⁴ : 1,5499	93
6	4-F	H	H		n _D ²⁴ : 1,5452	83
7	4-F	H	CN		n _D ²⁴ : 1,5658	71
8	4-F	H	CN		n _D ²⁴ : 1,5447	81
9	3-F	H	CN		n _D ²² : 1,5510	81
10	4-Br	H	CN		n _D ²⁴ : 1,5688	96

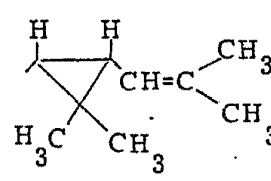
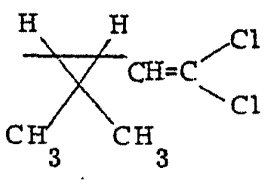
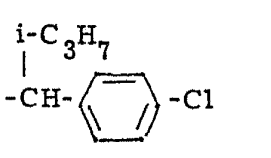
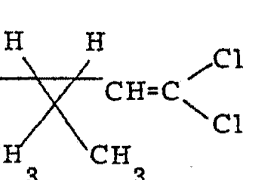
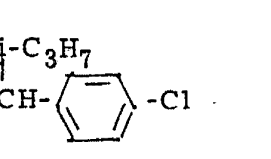
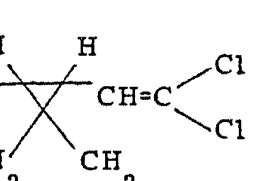
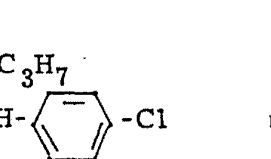
Ejem- plo No.	R	R ¹	R ²	R ³	Datos físicos (índice de re- fracción)	Rendimien- to (% de la teoría)
11	4-Br	H	H		n ²⁴ _D : 1,5778	95
12	4-Br	H	H		n ²⁴ _D : 1,5880	87
13	4-Br	H	H		n ²⁴ _D : 1,5707	91
14	4-Br	H	CN		n ²⁴ _D : 1,5840	77
15	4-Br	H	CN		n ²⁴ _D : 1,5757	85
16	4-F	H	CN		n ²³ _D : 1,5574	68
17	3-F	H	CN		n ²² _D : 1,5513	88

Ejem- plo No.	R	R ¹	R ²	R ³	Datos físicos (índice de re- fracción)	Rendimien- to (% de la teoría)
18	4-F	H	CN		n _D ²⁵ : 1,5505	89
19	4-Br	H	CN		n _D ²⁴ : 1,5578	77
21	4-F	H	CN		n _D ²⁴ : 1,5348	78
23	4-Br	H	CN		n _D ²² : 1,5596	88
Además pueden prepararse:						
24	4-F	H	H			
25	4-F	H	H			

Ejem- plo No.	R	R ¹	R ²	R ³	Datos físicos (índice de re- fracción)	Rendimien- to (% de la teoría)
26	4-F	H	H	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{CH} \\ \\ \text{-CH-} \end{array}$ 		
27	4-F	H	C≡CH	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{CH} \\ \\ \text{-CH-} \end{array}$ 	n ²⁴ _D : 1,5613	83
28	4-F	H	C≡CH	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{CH} \\ \\ \text{-CH-} \end{array}$ 		
29	3-F	H	C≡CH	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{CH} \\ \\ \text{-CH-} \end{array}$ 		
30	3-F	H	C≡CH	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{CH} \\ \\ \text{-CH-} \end{array}$ 		
31	4-F	H	CN	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{CH} \\ \\ \text{-CH-} \end{array}$ 		
32	4-F	H	CN	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{CH} \\ \\ \text{-CH-} \end{array}$ 		

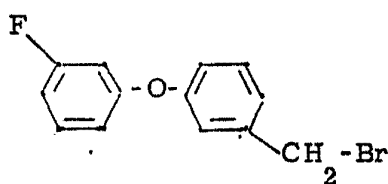
Ejem- plo No.	R	R ¹	R ²	R ³	Datos físicos (índice de re- fracción)	Rendimien- to (% de la teoría)
33	3-F	H	CN			
34	3-F	H	CN			
35	3-F	H	CN			
36	3-F	H	CN			
37	4-F	H	H			
38	3-F	H	CN			
39	4-F	H	H			

Ejem- plo No	R	R ¹	R ²	R ³	Datos físicos (índice de re- fracción)	Rendimien- to (% de la teoría)
40	4-F	H	C≡CH		n _D ²⁴ : 1,5573	77
41	4-F	H	CN		n _D ²⁴ : 1,5630	84
42	4-F	H	CN		n _D ²² : 1,5519	83
43	3-F	H	H			
44	3-F	H	H			
45	3-F	H	C≡CH			
46	3-F	H	C≡CH			

Ejem- plo No.	R	R ¹	R ²	R ³	Datos físicos (índice de re- fracción)	Rendimier. to(% de la teoría)
47	4-F	H	C≡CH			
48	2-F	H	CN		n _D ²² : 1,5564	84
49	2-F	H	CN		n _D ²² = 1,5571	74
50	H	6-F	CN		n _D ²⁶ = 1,5435	71
51	H	6-F	CN		n _D ²⁶ = 1,5473	76
52	H	6-F	H		n _D ²⁶ = 1,5555	68
53	H	6-F	H		n _D ²⁶ = 1,5601	72

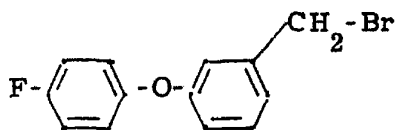
Los alcoholes fenoxibencílicos requeridos como compuestos de partida, pueden ser preparados como se describe en lo que sigue:

a)



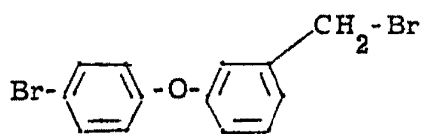
5 90 g (0,445 moles) de 3-(3-fluorofenoxi)-tolueno son disueltos en 300 ml de tetracloruro de carbono anhidro y conjuntamente con 79,3 g de N-bromosuccinimida son calentados con reflujo. Alcanzada la temperatura de 70°C, se agregan 5 g de nitrilo de ácido azodiisobutírico; al cabo de unos 10 a 20 minutos, la reacción
10 comienza con desarrollo de calor y, después del decrecimiento de la reacción exotérmica, se calienta durante 4 horas mas con reflujo. La mezcla de reacción entonces es enfriada hasta 10°C, la succinimida es recogida por succión y el tetracloruro de carbono es eliminado por destilación en vacío. El aceite que queda, es destilado a 143-150°C y
15 1 torr. Se obtienen 72,9 g (58,2% de la teoría) de bromuro de 3-(3-fluorofenoxi)-bencilo.

Análogamente pueden ser preparados:



Punto de ebullición: 145-150°C / 1 torr

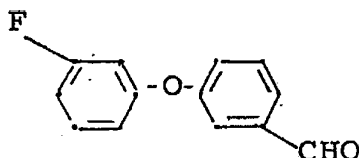
Rendimiento: 61% de la teoría.



Punto de ebullición: 160-165°C / 3 torr.

Rendimiento: 54,5% de la teoría.

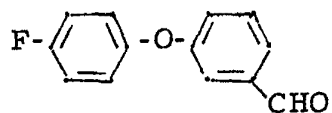
b)



48 g (0,17 moles) de bromuro de 3-(3-fluorofeno-

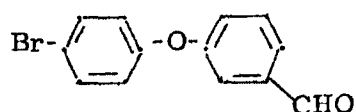
xi)-bencilo y 47,8 g de hexametilentetramina en 250 ml de cloruro
5 de metileno son calentados durante 3 horas con reflujo. Subsiguiente-
mente se enfría hasta 5 a 10°C y el precipitado formado es recogido
por succión. Se lo lava con 100 ml de cloruro de metileno y se filtra
al vacío hasta que este seco, y entonces es calentado en 100 ml de áci-
do acético acuoso al 50% durante 5 horas con reflujo. Luego se agre-
10 gan 25 ml de ácido clorhídrico concentrado, se calienta otra vez duran-
te 30 minutos con reflujo y subsiguientemente se enfría hasta 10 a 20°C.
La mezcla de reacción es mezclada con 200 ml de agua y es extraída
dos veces con 150 ml de éter cada vez, y las fases etéreas reunidas
son lavadas subsiguientemente con una solución de carbonato de sodio
15 e hidrógeno y secadas con sulfato de sodio. El éter es eliminado por
destilación en vacío. Se obtiene el 3-(3-fluorofenoxy)-benzaldehído con
un rendimiento del 31%, con un punto de ebullición de 142-148°C a 1
torr.

Análogamente pueden prepararse:



Punto de fusión: 48°C

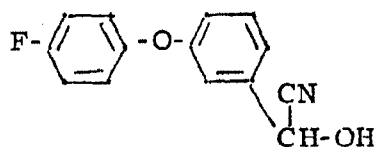
Rendimiento: 62% de la teoría.



Índice de refracción n_D^{22} : 1,6109

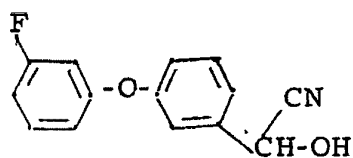
Rendimiento: 67% de la teoría.

5 C)
1



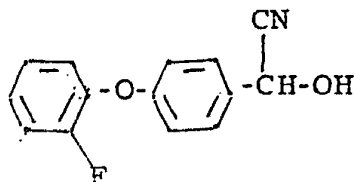
21,6 g (0,1 mol) de 3-(4-fluorofenoxi)-benzal-
dehido son disueltos en 25 ml de ácido acético glacial y a 5°C bajo agi-
tación son instilados 10,2 g de cianuro de sodio disueltos en 25 ml
10 de agua. Subsiguientemente se agita durante 8 horas a 20°C; la mez-
cla de reacción es vertida en 100 ml de agua y extraída con 200 ml
de éter y la fase etérea es separada. Para la eliminación del ácido
acético glacial, la fase etérea es lavada con una solución diluída de
bicarbonato de sodio y es secada luego con sulfato de sodio. Después
15 de la eliminación del éter por destilación en vacío, se obtienen 17 g
(70% de la teoría) de alcohol 3-(4-fluorofenoxi)- α -cianobencílico con
un índice de refracción $n_D^{23} = 1,5643$.

Análogamente pueden prepararse:



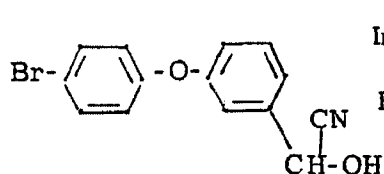
Indice de refracción $n_D^{21} = 1,5561$

Rendimiento: 93% de la teoría.



Indice de refracción $n_D^{22} = 1,5700$

Rendimiento: 69 % de la teoría

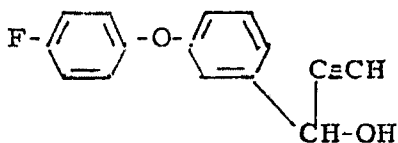


Indice de refracción $n_D^{22} =$

Rendimiento: 88% de la teoría.

C₂)

5

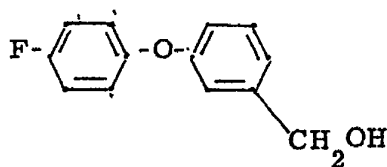


10

A 2,4 g (0,1 mol) de virutas de magnesio en 70 ml de tetrahydrofurano anhidro se agregan lentamente gota a gota bajo agitación a 30-40°C, 14 g (0,13 moles) de bromoetano y subsiguientemente se agita durante 30 minutos mas a 50°C. La solución de Grignard así preparada es trasvasada bajo nitrógeno a un embudo de goteo y es instilada en porciones en una solución saturada a 20°C de acetileno en 40 ml de tetrahydrofurano anhidro, en la cual se introduce continuamente mas acetileno hasta 30-45 minutos después de terminada la instilación. En la suspensión de bromuro etínico de magnesio

así preparada se intilan a 25-30°C 10,8 g (0,05 moles) de 3-(4-fluorofenoxi)-benzaldehido disueltos en 50 ml de tetrahidrofurano absoluto y subsiguientemente se la calienta durante 4 horas a 40°C. La mezcla de reacción es luego enfriada hasta 10°C y es vertida en
5 500 ml de agua helada, el precipitado formado es disuelto por adición de ácido clorhídrico concentrado. Subsiguientemente se extrae dos veces con 150 ml de éter cada vez, las fases etéreas son secadas con sulfato de sodio y entonces el éter es eliminado por destilación en vacío. Se obtienen 7,3 g (61 % de la teoría) de alcohol 3-(4-fluorofenoxi)- α -
10 etinil-bencílico como aceite amarillo con un punto de ebullición de 160-180°C/ a 3 torr.

C₃)

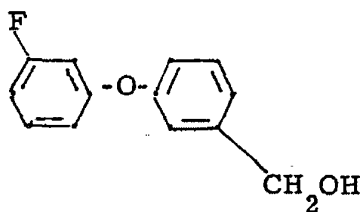


A 3,8 g de hidruro de litio-aluminio en 100 ml
15 de éter anhidro, a la temperatura de ebullición, se agregan gota a gota y con buena agitación 54 g (0,25 moles) de 3-(4-fluorofenoxi)-benzaldehido disueltos en 50 ml de éter seco. Subsiguientemente se agita durante 10 horas mas a 22°C, entonces la mezcla de reacción es enfriada hasta 0°C y bajo agitación se instila agua helada hasta que
20 deje de observarse el desarrollo de hidrógeno. El precipitado formado es disuelto por adición de 10% de ácido sulfúrico y subsiguientemente la mezcla de reacción es extraída dos veces con 100 ml de éter, cada

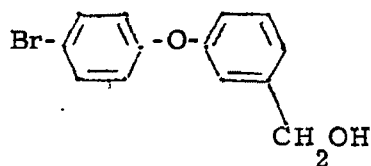
vez. Las fases etéreas son separadas, lavadas con una solución saturada de sal común y secadas con sulfato de sodio. Después de la eliminación del éter por destilación en vacío se obtienen 41,5 g (76,1% de la teoría) de alcohol 3-(4-fluorofenoxi)-bencílico con un índice de refracción $n_D^{21} = 1,5725$.

5

Análogamente pueden prepararse:



Rendimiento: 76 % de la teoría

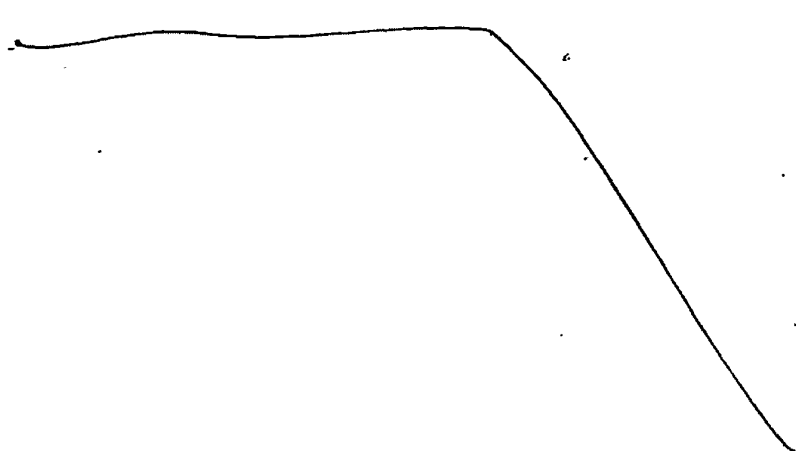


Rendimiento: 71 % de la teoría

Índice de refracción $n_D^{24} = 1,6009$.

10

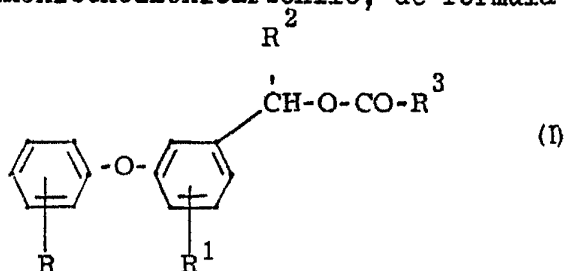
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



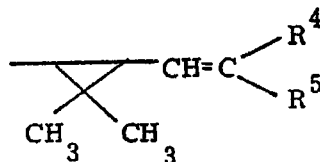
REIVINDICACIONES

=====

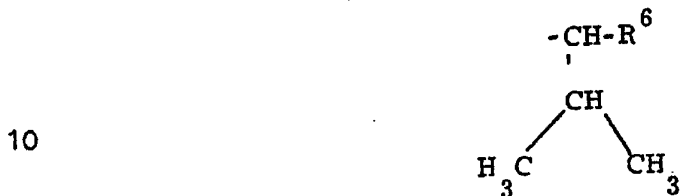
1. Procedimiento para preparar derivados sustituidos de fenoxibenciloxicarbonilo, de fórmula (I)



5 en la cual R y R¹ son diferentes entre si y representan hidrógeno, fluor o bromo R² representa ciano o etinilo y R³ es el resto

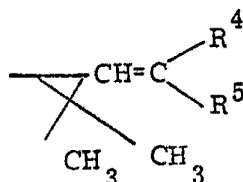


en cuya fórmula R⁴ y R⁵ son iguales y representan cloro, bromo o metilo, o bien el resto

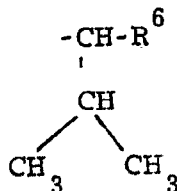


10 en cuya fórmula R⁶ representa un anillo de fenilo eventualmente sustituido por halógeno, alquilo (C₁-C₄), alquil (C₁-C₄)tio, alcoxi (C₁-C₄), nitro o metilendioxi, y R² representa hidrógeno, cuando R³ representa el resto

M



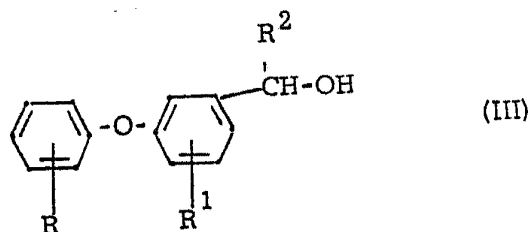
en cuya fórmula R^4 y R^5 son iguales y representa cloro o bromo o bién el resto



5 en cuya fórmula R^6 tiene el significado arriba indicado; caracterizado porque se hacen reaccionar halogenuros de carbonilo de fórmula (II).



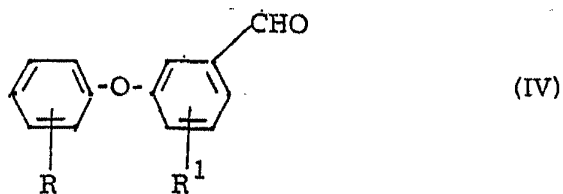
10 en la cual R^3 tienen el significado arriba inidcado y Hal representa halógeno, preferiblemente cloro, con alcoholes fenoxibencflicos sustituidos de fórmula (III)



15 en la cual R, R^1 y R^2 tienen los significados arriba indicados, eventualmente en presencia de un aceptor de ácido y eventualmen- te en presencia de un disolvente a temperaturas entre 0 y 100°C, con preferencia entre 15 y 40°C.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
 racterizados porque los alcoholes fenoxibencflicos de fórmula
 (III), empleados como productos de partida, se obtienen si feno-

xibenzaldehidos de fórmula (IV)



en la cual R y R¹ tienen los significados arriba indicados:

- 5 a) en el caso de que R² representa hidrógeno, se reducen con un hidruro metálico complejo en un disolvente inerte;
- b) en el caso de que R² representa ciano, se hacen reaccionar con un cianuro de metal alcalino, por ejemplo cianuro de sodio o de potasio, en presencia de un ácido eventualmente con adición de un disolvente, o
- 10 c) en el caso de que R² represente etinilo, se hacen reaccionar con un compuesto de etinilo de fórmula (V)



en la cual Hal representa halógeno, en un disolvente apropiado.

15 3. Procedimiento para preparar derivados sustituidos de fenoxibenciloxicarbonilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 75 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

20

Madrid, 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

JOSE MIGUEL GOMEZ SOLDO Y POMBO

p. p. Firmado: A. García Brevo