



194306

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

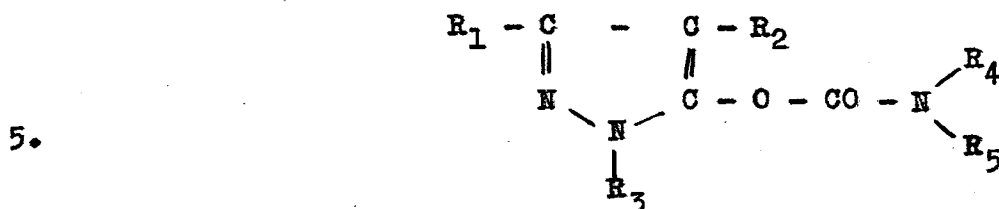
194306

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE LA PIRAZOLONA, PARA SU EMPLEO COMO INSECTICIDA", a favor de la firma suiza, J. R. GEIGY.- A.G., de Basilea (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que los ésteres de ácido 1-aril-pirazolil-(5)-carbámicos de la fórmula general



en la cual significan

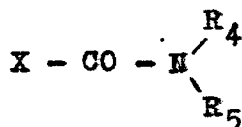
- 10.
- R_1 y R_2 hidrógeno, o radicales alquilo inferiores,
 R_3 un radical arilo, eventualmente substituido, y
 R_4 y R_5 radicales alquilo inferiores,
- constituyen una nueva clase de compuestos que, entre otras cosas, resultan eminentemente adecuados para combatir parásitos, como insectos y otros artrópodos, así como los estados evolutivos de los mismos.
15. Los nuevos compuestos pueden prepararse por transposi

19430621A



- por ejemplo, uno o varios átomos de halógeno, particularmente flúor, cloro, o bromo, grupos nitro, grupos alquilo, -alcoxi, y -alquilmercapto inferiores, grupos metilo halogenados, como el grupo trifluometilo, grupos ariloxi y -arilmercapto, grupos amino terciarios o acilados, grupos de óxido sulfónico y de sulfona, grupos de sulfona halogenados, como los grupos clorometil sulfónico, o -trifluometilsulfónico, derivados funcionales de grupos carboxilo, como por ejemplo, grupos carbalcoxi, -carbami no, o -ciano, grupos sulfocianógenos o grupos sulfonamida. Además, pueden presentar los productos de partida en el radical arilo, asimismo, grupos que en la transposición con los derivados aptos para reaccionar de ácido dialquil-carbámico reaccionan también, dando por consiguiente en los productos finales, sustituyentes, que contienen el radical dialquilcarbaminilo, como los grupos hidroxilo, o -mercapto, así como grupos amino primarios y secundarios.

Los derivados de ácido carbámico de la fórmula general



- en la cual R_4 , R_5 y X tienen el significado antes indicado, son conocidos en una gran parte. Los halogenuros pueden prepararse en rendimiento muy bueno a base de dialquilaminas inferiores, cuyos radicales alquilo pueden estar iguales o distintos, saturados o no saturados, por transposición con dihalogenuros de ácido carbónico, especialmente con fósgeno. Las soluciones que se van presentando en su preparación en disolventes indiferentes pueden emplearse, asimismo, directamente para la transformación con las 1-aril-5-pirazolonas. Los ésteres fenílicos de ácido dialquilcarbámico pueden prepararse, por ejemplo, por conversión de ésteres fenílicos de ácido clorocarbó

19430621 AGO



nico, eventualmente substituídos, con dialquilaminas inferiores.

Los derivados de ácido carbámico pueden derivarse, por ejemplo, de las siguientes dialquilaminas inferiores:

5. Dimetilamina, dietilamina, di-n-propilamina, diisopropilamina, dibutilaminas, diamilaminas, dialilamina, metil-etilamina, metil-isopropilamina, metil-n-butilamina, etil-alilamina.

10. Los siguientes Ejemplos están destinados para dilucidar la preparación de los nuevos compuestos. La parte, al efecto, significan siempre partes en peso, las indicaciones de temperatura se refieren a centígrados.

EJEMPLO 1

15. 175 partes de 1-fenil-3-metil-5-pirazoloja son calentadas con 600 partes de benzol y 135 partes de carbonato potásico, bajo agitación a ebullición, separando por destilación benzol, el tiempo necesario, hasta que ya no se va pasando agua. La mezcla es enfriada y seguidamente mezclada con 120 partes de cloruro de ácido dimetilcarbámico. En esta operación debe cuidarse de que la reacción no transcurra demasiado turbulenta, lo cual es logrado, eventualmente, mediante enfriamiento. Una vez atenuada la reacción, es calentado a ebullición, durante 10-12 horas, en cuya operación el agua que se va formando es eliminada en un separador. Seguidamente la mezcla reaccional es enfriada, mezclada con 400 partes de agua y la suficiente solución potásica concentrada para que la solución acuosa, después de sacudida con la capa benzólica presente reacción marcadamente alcalina a la fenolftaleína. Después de separada la porción acuosa, es lavada la solución benzólica con agua hasta reacción neutra, separándose seguidamente el benzol por destilación. Después de separado de algún cloruro de ácido dimetilcarbámico invariado,
- 20.
- 25.
- 30.

194306 460



hierve el 1-fenil-3-metil-pirazolil-(5)-dimetil-carbamato bajo presión de 0,2 mm. a 160-162°.

5. El correspondiente 1-fenil-3-metil-pirazolil-(5)-dimetilcarbamato puede prepararse de modo análogo; presenta un punto de ebullición de 151-153°, bajo 0,3 mm de presión, representando un líquido de coloración ligeramente amarilla.

EJEMPLO 2

10. 22 partes de 1-fenil-3-metil-4-isopropil-5-pirazolona son mezcladas con 40 partes de lejía de sosa al 10 por ciento y calentadas a ebullición con 400 partes de benzol y destiladas aceotrópicamente el tiempo preciso, hasta que ya no va pasando agua. Seguidamente se suspende la sal sódica en 200 partes de benzol, calentando durante 20 horas con 12 partes de cloruro de ácido dimetilcarbámico a ebullición. El producto reaccional
15. enfriado es mezclado con solución de sosa al 10 por ciento, hasta acusar reacción alcalina a la fenolftaleína. La solución benzólica es liberada de la capa acuosa, lavada con agua y secada. Después de separado el disolvente por destilación es
20. rectificado el 1-fenil-3-metil-4-isopropil-pirazolil-(5)-dimetilcarbamato en el alto vacío. La substancia hierve a 155-158° bajo 0,12 mm de presión.

EJEMPLO 3.

25. 24 partes de la sal sódica de la 1-(p-nitrofenil)3-metil-5-pirazolona son suspendidas en 200 partes de toluol y calentadas durante 12 horas con 12 partes de cloruro de ácido dimetilcarbámico a 100-110°. La mezcla reaccional es liberada del modo descrito en el Ejemplo 1 de las sales inorgánicas y, eventualmente, de material de partida no transpuesto. Después de separado el toluol por destilación se recristaliza el 1-(p-nitrofenil)-3-metil-pirazolil-(5)-dimetilcarbamato de éster acético. La
- 30.

194306



substancia que se va cristalizando en prismas tiene un punto de fusión de 131-132°.

5. Si se emplea, en lugar del sodio o de 1-(p-nitrofenil)-3-metil-5-oxipirazol, el correspondiente sodio de 1-(m-clorofenil)-3-metil-5-oxipirazol como material de partida, entonces se obtiene del modo enteramente análogo el 1-(m-clorofenil)-3-metil-pirazolil-(5)-dimetilcarbamato. La substancia presenta un aceite viscoso del punto de ebullición 178-179 bajo 0,2 mm de presión. El aceite se va convirtiendo paulatinamente por solidificación en cuerpo sólido. De modo análogo se obtiene, asimismo
10. el 1-(p-tolil)-3-metil-pirazolil-(5)-dimetilcarbamato del punto de ebullición 188-190°, bajo 0,5 mm de presión, que se va transformando inmediatamente por solidificación en una masa cristalina incolora que, recristalizada de ciclohexano presenta un punto
15. de fusión de 65-66°.

- Las propiedades biológicas de los nuevos compuestos pueden aprovecharse en los terrenos más variados de la lucha antiparasitaria, y las formas de aplicación pueden adaptarse completamente a las finalidades de empleo. Los compuestos activos
20. pueden aplicarse como tales, por ejemplo, en forma pulverulenta, en forma de gas o de neblina, o bien como humo. No obstante, resulta más económico para la mayor parte de las finalidades, combinarlos con convenientes materias de vehículo y dispersantes. A continuación se realaciona un número de tales substancias
25. para las usuales formas de aplicación, como productos de espolvoreamiento, de pulverización (suspensiones), soluciones, aerosoles, emulsiones y preparaciones semisólidas (pomadas).

- Como materias de vehículo pulverulentas, sólidas, entran en consideración, por ejemplo, carbonato cálcico en forma
30. de creta lavada o piedra caliza molida, caolín, silicato de

194306 21A



- aluminio, bentonita, talco, Magnesia ústa, harina fósil, ácido bórico, fosfato tricálcico, pero también harina de madera, harina de corcho, y otros materiales de origen vegetal. Por adición de agentes mojantes y coloides protectores, pueden
5. hacerse aptas preparaciones pulverulentas para su suspensión en agua y su empleo como productos de pulverización. La copulación de las sustancias activas con las materias de vehículo, puede tener lugar, por ejemplo, por impregnación de las materias de vehículo con disoluciones de las sustancias acti
10. vas, por mezcla de las sustancias activas fundidas con las materias de vehículo, o por molienda común de los componentes.

- Soluciones (Sprays) en disolventes con punto de ebulli
15. ción más elevado, como queroseno y semejantes fracciones de aceite mineral, en metilnaftalinas, xiloles, etc., se prestan mejor para el rociamiento directo de objetos, pero asimismo, para impregnar la madera; aquellas en disolventes de punto de ebullición más bajo, como tricloroetileno, tetracloroetano, cloruro de etileno, para el nebulizado de las sustancias acti
20. vas. Los disolventes citados en último lugar, así como, además, por ejemplo, bencina, xilol y clorobenzol, resultan asi
- mismo apropiados para la impregnación de materias textiles.

Como agentes de disolución e impulsión para aerosoles se citan flúor-triclorometano y diflúor-diclorometano.

- Como emulgentes entran en consideración, tanto los de
25. naturaleza cationactiva, como compuestos cuaternarios de amo
- nio, productos anionactivos como jabón, jabón verde, moncés
- teres de ácido sulfúrico alifáticos y ácidos sulfónicos ali
- fático-aromáticos, como asimismo, emulgentes no ionógenos, co
30. mo productos de condensación de óxido de etileno de peso mole
- cular más elevado. Son convertidos por mezcla con las substan

3143



194306

5. cias activas con o sin adición de disolventes adecuados, como por ejemplo, acetona, alcoholes, ciclohexanona, benzol, toluol, xilol, tetrahidronaftalina, naftalinas alquiladas, ésteres ftálicos, aceites minerales y vegetales y, eventualmente, agua en productos de concentración emulsionables.

Como agentes dispersantes semisólidos resultan apropiados, vaselina u otras bases de pomada, a las cuales puede incorporarse la sustancia activa.

10. Las sustancias activas también pueden emplearse juntamente con materias atractivas o cebos, como por ejemplo, azúcar, vg. en forma de producto de espolvoreamiento con azúcar como materia de vehículo principal, en forma de productos de pulverización, o de papel atrapamoscas.

15. Las diversas formas de aplicación pueden adaptarse del modo usual por adición de materias que mejoren la dispersión, adherencia y resistencia a la lluvia, en la superficie tratada, como por ejemplo, ácidos grasos, resinas, mojantes, cola caseína, o alginatos, más estrechamente a las finalidades de empleo. Igualmente se puede ampliar su eficacia biológica por adición

20. de sustancias con propiedades bactericidas, fungicidas, o igualmente, insecticidas.

25. Como materias bactericidas entran en consideración, por ejemplo, fenoles clorados y compuestos cuaternarios del amonio, como compuestos fungicidas, por ejemplo, azufre, en las formas de aplicación más variadas, como por ejemplo, caldo a base de sulfuro de cal, compuestos de cobre, como oxiclorigo de cobre o caldo burdalés, y fluoruros. A título de compuestos insecticidas, además, se citan productos sintéticos como 1,1-bis-(p-clorofenil)

30. -2,2,2-tricloroetano, gamma-hexaclorociclohexano, tiofosfato de p-nitrofenil-dietilo, pirofosfato de tetraetilo, canfeno clora

1943 6



do, 1,2,4,5,6,7,8,8-octacloro-4,7-metano-3a, 4,7,7a-tetrahidroindano, y 5,5-dimetil-dihidrorresorcina-dimetilcarbamato, como productos vegetales , piretrina y rotén.

En los siguientes Ejemplos, siempre se entiende por partes, partes en peso.

5.

EJEMPLO 4

PRODUCTO DE ESPOLVOREAMIENTO:

10 partes de 1-fenil-3-metil-pirazolil-(5)-dimetilcarbamato son molidas lo más finamente posible con 90 partes de talco. La adherencia de este polvo puede aumentarse, en caso deseado, por adición de 2 partes de un ácido graso líquido y 1 parte de cal apagada. Este producto de espolvoreamiento puede emplearse, por ejemplo, para combatir insectos nocivos en la protección de las plantas y en la economía doméstica.

10.

EJEMPLO 5

PRODUCTO DE PULVERIZACION

25 partes de 1-fenil-3-metil-pirazolil-(5)-dimetilcarbamato, 35 partes de caolín, 30 partes de una materia vehículo porosa, por ejemplo, ácido silícico coloidal, 5 partes de sulfonato de alcohol graso, y 5 partes de lejía residual de sulfato son juntamente pulverizados lo más finamente. Por amasado en agua se obtiene un producto de pulverización eminentemente adecuado, por ejemplo, para combatir las moscas en los establos.

15.

20.

EJEMPLO 6

PRODUCTO DE ROCIAMIENTO (Spray)

a) 2 partes de 1-fenil-3-metil-4-isopropil-pirazolil-(5)-dimetilcarbamato son disueltas en 10 partes de xilol y 88 partes de petróleo.

b) 2 partes de 1-fenil-3-metil-pirazolil-(5)-dimetilcarbamato y 3 partes de 1,1-bis-(p-cloro-fenil)-2,2,2-tricloroetano son

25.

30.

194306

21 AGO



disueltas en 10 partes de xilol u otro disolvente auxiliar y 85 partes de petróleo.

Ambas soluciones resultan apropiadas excelentemente, por ejemplo, para combatir las moscas en habitaciones y locales de almacenamiento y mataderos.

5.

EJEMPLO 7

PRODUCTO DE FUMIGACION.

20 partes de 1-fenil-3-metil-pirazolil-(5)-diethylcarbamato son mezcladas con 25 partes de harina de trigo, 52 partes de harina de madera, 3 partes de nitrato potásico y 130 partes de agua. La masa es moldeada bajo presión, convirtiéndola, por ejemplo, en forma espiral y secándola.

10.

EJEMPLO 8.

EMULSION

a) 20 partes de 1-(m-clorofenil)-3-metil-pirazolil-(5)-dimethylcarbamato, 25 partes de acetona, 20 partes de xilol, y 35 partes de un producto de condensación de peso molecular más elevado, a base de alcoholes grasos y óxido de etileno son disueltas.

15.

b) 50 partes de 1-fenil-3-metil-pirazolil-(5)-dimethylcarbamato, 20 partes de alcohol de diacetona y 30 partes de un producto de condensación de peso molecular más elevado a base de alcoholes grasos y óxido de etileno son disueltos.

20.

Por amasado en agua son obtenidas emulsiones que presentan una eficacia insecticida.

25.

La invención, dentro de su esencialidad, podrá llevarse a la práctica en otras variaciones, a las que alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados: por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

30.



194306

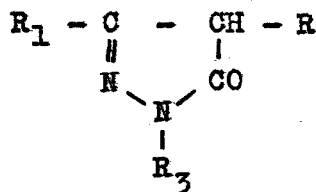
NOTA

Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que esta solicitud se acoge a los derechos de prioridad de la patente suiza nº 47.970, depositada en Suiza el día 22 de agosto de 1949, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

5.

1ª.- Procedimiento para la preparación de derivados de la pirazolona, para su empleo como insecticida, caracterizado porque se transpone 1-aril-5-pirazolonas de la fórmula general

10.

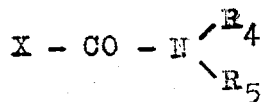


en la cual significan

R₁ y R₂ hidrógeno o grupos alquilo inferiores, y

15.

R₃ un radical arilo, eventualmente substituído, o, respectivamente, sales de su forma enolizada, con derivados aptos para reaccionar del ácido carbámico de la fórmula general



20.

en la cual significan

R₄ y R₅ radicales alquilo inferiores y

X un radical disociable,

eventualmente en presencia de agentes que fijan ácidos.

25.

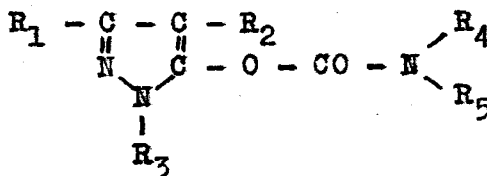
2ª.- Procedimiento para la preparación de derivados de la pirazolona, para su empleo como insecticida, caracterizado

194306

21 AGO



por un contenido en ésteres de ácido 1-aril-pirazolil-(5)-carbámi-
co de la fórmula general



5.

en la cual significan

R₁ y R₂ hidrógeno o radicales alquilo inferiores

R₃ un radical arilo, eventualmente substituído, y

R₄ y R₅ radicales alquilo inferiores,

10.

eventualmente en combinación con medios dispersantes.

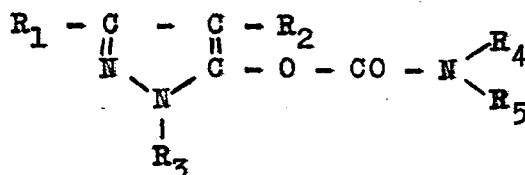
3ª.- Procedimiento para la preparación de derivados de la pirazolona, para su empleo como insecticida, caracterizado por un contenido en 1-fenil-3-metil-pirazolil-(5)-dimetil carbamato.

15.

4ª.- Procedimiento para la preparación de derivados de la pirazolona, para su empleo como insecticida, caracterizado por un contenido en 1-fenil-3-metil-pirazolil-(5)-diethyl carbamato.

20.

5ª.- Procedimiento para la preparación de derivados de la pirazolona, para su empleo como insecticida, caracterizado por el empleo de ésteres de ácido 1-aril-pirazolil-(5)-carbámico de la fórmula general



25.

en la cual significan

R₁ y R₂ hidrógeno o radicales alquilo inferiores,

R₃ un radical arilo, eventualmente substituído, y

R₄ y R₅ radicales alquilo inferiores.

30.

6ª.- Procedimiento para la preparación de derivados

1 9430621 AGU 1950



de la pirazolona, para su empleo como insecticida.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de trece hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid, a 21 de agosto de 1950.

J. R. GEIGY.- A.-G.,

p.a.