

403 530



CASE 5-7540/1+2/=

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE CARBAMOILOXIMINO-AZACICLOALCANO", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG., residente en BASILEA (Suiza)

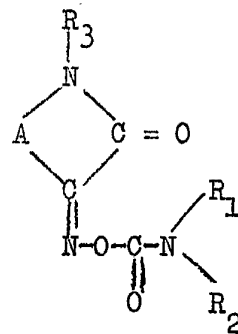
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos derivados de carbamoiloximino-azacicloalcano, al procedimiento para su preparación y a su empleo para combatir a los parásitos.

Los nuevos compuestos tienen la fórmula

5.



(I)

10.

en la que

A significa un radical tetra- o penta-metilé-



- nico, eventualmente substituído por alquilo de  $C_1-C_4$ ;
- $R_1$  significa alquilo, cicloalquilo, aralquilo o fenilo y
5.  $R_2$  significa hidrógeno o alquilo de  $C_1-C_4$  o bien
- $R_1$  y  $R_2$  junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, significan un radical heterocíclico saturado; y
10.  $R_3$  significa alquilo, alqueno, alquino, ciclohexilo o bencilo.

Los radicales alquílicos representados por  $R_1$  y  $R_3$  representan de 1 a 14 átomos de carbono. Estos radicales, y también los radicales de alquilo  $C_1-C_4$  representados por

15.  $R_2$ , pueden ser lineales o ramificados. En el caso del radical de aralquilo representado por  $R_1$ , se trata preferentemente de un radical de bencilo o fenilo, el cual puede estar substituído o insubstituído.

En calidad de substituyentes de un radical de fenilo, bencilo o fenilo cabe citar halógeno (de preferencia

15. cloro y/o bromo), halógeno-alquilo (en particular, trifluorometilo), alquilo de  $C_1-C_4$  y alcoxilo de  $C_1-C_4$ . Los radicales aromáticos pueden presentar uno o más de tales substituyentes, iguales o diferentes.

En calidad de radicales de alqueno y alquino para  $R_3$  entran en cuenta preferentemente los radicales inferiores con 2 a 6 átomos de carbono, como el radical de alilo, de metalilo o de propargilo.

20.

Un radical heterocíclico saturado formado por  $R_1$

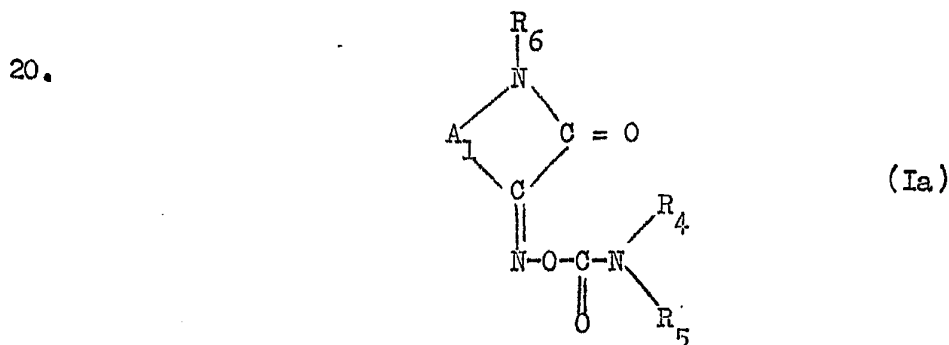


y R<sub>2</sub> junto con el átomo de nitrógeno vecino contiene de 3 a 10 miembros y puede presentar todavía otro heteroátomo más, como otro átomo más de nitrógeno, un átomo de oxígeno y/o un átomo de azufre; cabe tomar en consideración, por ejemplo, los radicales de los heterociclos siguientes: piperidina, 4-metilpiperacina, morfolina, acepina, tiacepina, etcétera.

En calidad de substituyentes alquílicos en el tetra- o penta-metileno entran en cuenta particularmente los radicales de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo normal, isobutilo, butilo secundario o butilo terciario.

En calidad de radicales de cicloalquilo entran en consideración, por ejemplo, los radicales siguientes: el radical de ciclopropilo, de ciclopentilo, de ciclohexilo, de de 3-metil-6-isopropil-ciclohexilo (mentilo) o de ciclooctilo.

Se prefieren los compuestos de la fórmula



25. en la que

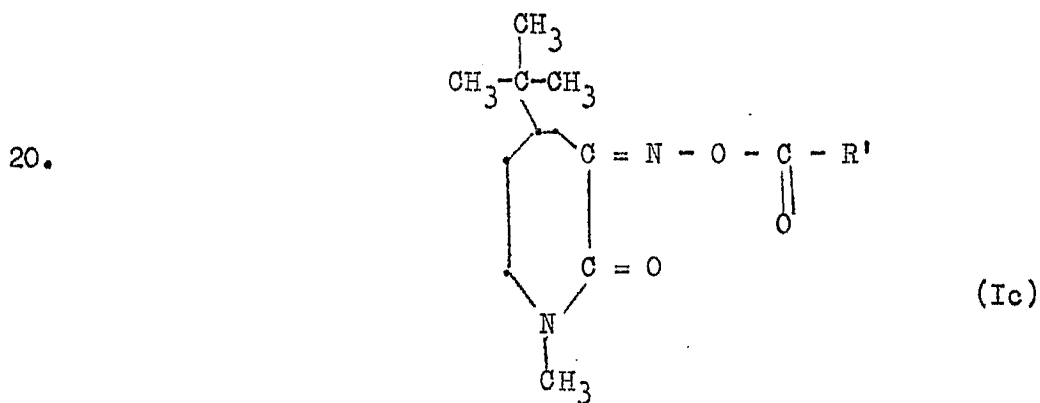
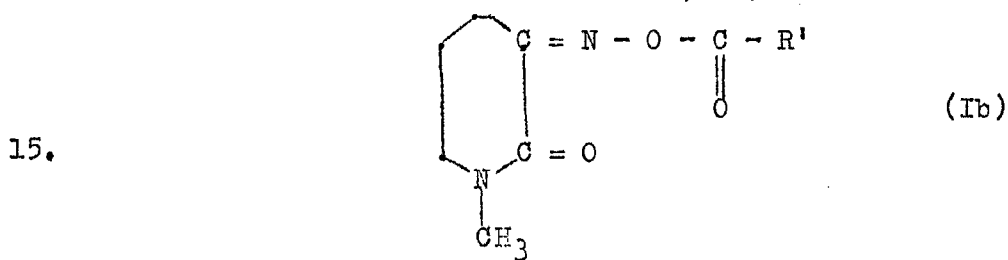
A<sub>1</sub> significa un radical de tetra- o pentametileno, eventualmente substituído por butilo terciario;

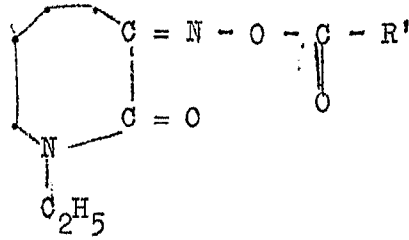
- 6 JUN. 1972



5.  $R_4$  significa alquilo de  $C_1-C_{14}$ , un radical de ciclohexilo (insustituído o bien sustituido por alquilo de  $C_1-C_4$ ), ciclooctilo, bencilo, fenilo o 3,4-diclorofenilo y  $R_5$  significa hidrógeno o metilo o bien  $R_4$  y  $R_5$  junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman el radical piperidínico o el radical morfolínico; y  $R_6$  significa alquilo de  $C_1-C_8$ , alilo, propargilo, ciclohexilo o bencilo.
- 10.

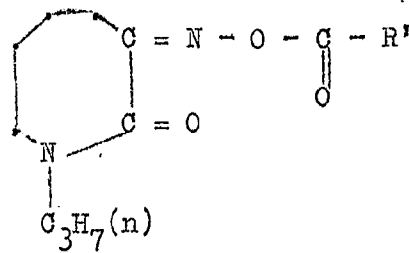
Ejemplos de compuestos de la fórmula Ia son los de las fórmulas





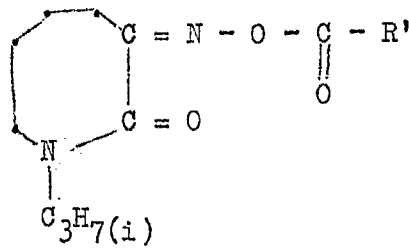
(Id)

5.



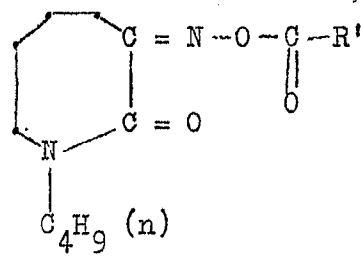
(Ie)

10.



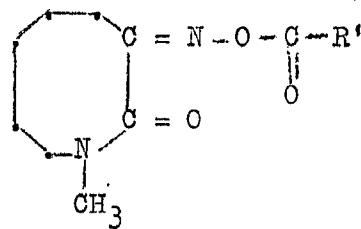
(If)

15.

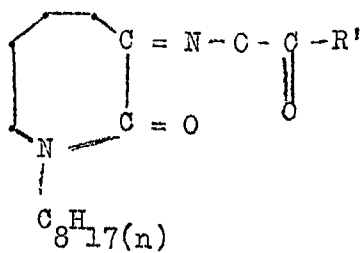


(Ig)

20.

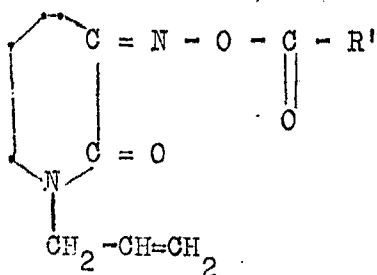


(Ih)



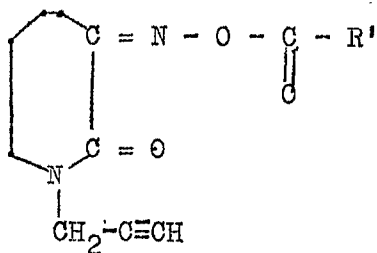
(Ii)

5.



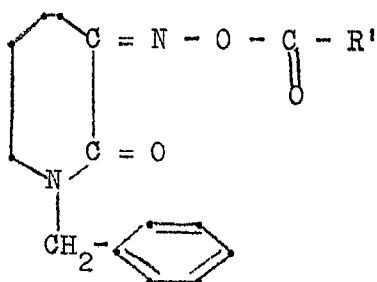
(Ik)

10.



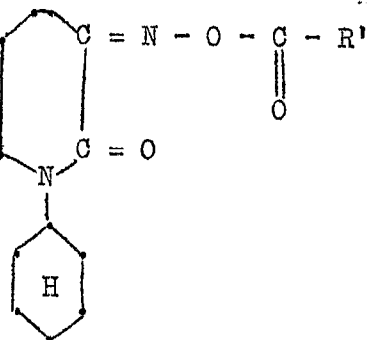
(Il)

15.



(Im)

20.



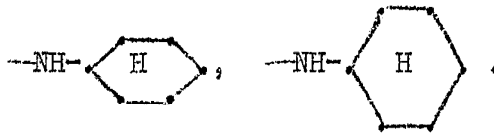
(In)

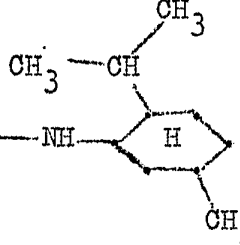




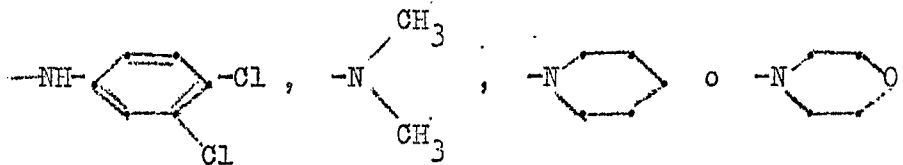
donde

R' significa

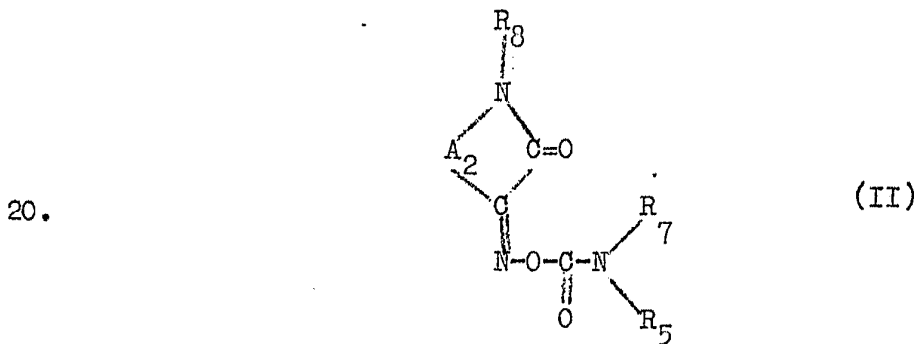
5.  $-\text{NH}-\text{CH}_3$ ,  $-\text{NHC}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{NH}-\text{C}_3\text{H}_7(n)$ ,  
 $-\text{NH}-\text{C}_3\text{H}_7(i)$ ,  $-\text{NH}-\text{C}_4\text{H}_9(n)$ ,  $-\text{NH}-\text{C}_8\text{H}_{17}(n)$ ,  $-\text{NH}-\text{C}_{12}$   
 $-\text{H}_{25}(n)$   
 $-\text{NH}-\text{C}_{14}\text{H}_{29}(n)$ ,



10.  $-\text{NH}-$  ,  $-\text{NH}-\text{CH}_2-$  ,  $-\text{NH}-$  



15. En virtud de su acción, figuran en primer término los compuestos de la fórmula



en la que

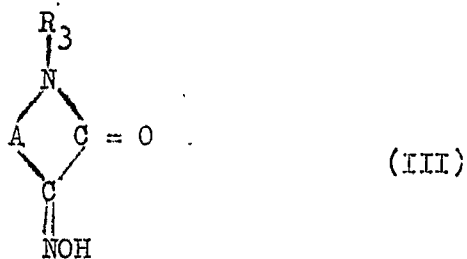
25.  $A_2$  significa el radical de tetra- o penta- metileno;  
 $R_5$  significa hidrógeno o metilo;



R<sub>7</sub> significa metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo o bencilo; y

R<sub>8</sub> significa metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo o bencilo.

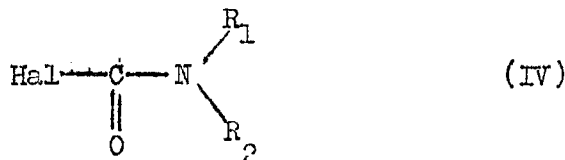
5. Los compuestos de la fórmula I se preparan haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula



en la que

R<sub>3</sub> y A tienen el mismo significado que se les ha atribuido para la fórmula I,

15. a) con un haluro de ácido carbámico de la fórmula



en la que

20. R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> tienen el mismo significado que se les ha atribuido para la fórmula I,

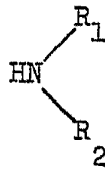
mientras que

Hal representa en particular cloro o bromo, en presencia de un agente aceptor de ácido;

25. o bien

b) con los componentes de formación del haluro de ácido carbámico de la fórmula IV, o sea halógeno y una amina de la fórmula

POOR QUALITY



(V)

en la que

5.  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  tienen el mismo significado que se les ha atribuido para la fórmula I, en presencia de un agente aceptor de ácido; o bien
- c) en los casos en que  $\text{R}_2$  significa hidrógeno, con un isocianato de la fórmula
- 10.



en la que

- $\text{R}_1$  tiene el mismo significado que se le ha atribuido para la fórmula I, eventualmente en presencia de un catalizador.
- 15.

Las reacciones de este invento se realizan en presencia de agentes aceptores de ácido, como las bases inorgánicas (por ejemplo, hidruros, hidróxidos y carbonatos de los metales alcalinos y alcalinotérreos) y las bases de nitrógeno orgánicas (por ejemplo, aminas terciarias, como la piridina, la trietilamina, la dimetilnilina, etcétera). Se emplean además como catalizadores, en la reacción con los isocianatos de la fórmula V, por ejemplo aminas terciarias o compuestos orgánicos de estaño. Es preferible efectuar las reacciones en disolventes o diluentes inertes para los partícipes de la reacción; por ejemplo, en éteres y compuestos etéreos, como el éter dietílico y el éter dipropílico, el dioxano y el tetrahydrofurano; cetonas como

20.

25.



la acetona y la metiletilcetona; amidas, como las amidas de ácido carboxílico N,N-dialquiladas, y asimismo los hidrocarburos halogenados o los hidrocarburos alifáticos y aromáticos.

5. Los nuevos derivados de carbamoiloximino-azacicloalcano se obtienen por el procedimiento de este invento con rendimientos buenos hasta muy buenos. Son solubles y estables en los disolventes orgánicos usuales y en parte también en el agua.

10. Se sabe que las oximas pueden aparecer en dos formas estereoisómeras, la forma sin y la forma anti. También las carbamoiloximino-azacicloheptan-2-onas de la fórmula I, se manifiestan en estas dos formas. En el cuadro de este invento deben por lo tanto entenderse ambas formas

15. estereoisómeras en el concepto de "derivados de carbamoiloximino-azacicloalcano de la fórmula I".

Las materias de partida de la fórmula III pueden prepararse por los procedimientos descritos en la patente alemana nº 1.161.280.

20. Las nuevas carbamoiloximino-azacicloheptanonas de la fórmula I son excelentes insecticidas, acaricidas y nematocidas. Sumamente valiosas resultan estas materias activas a causa de su marcada acción sistémicas, que se ejerce no solamente contra los insectos y los ácaros hiladores,

25. sino también contra los nemátodos. Al mismo tiempo, estas materias activas tienen también toxicidad favorable para los animales de sangre caliente y no son fitotóxicas, de modo que pueden utilizarse en la protección de las plantas, en la protección de las provisiones y para el trata-



miento de los suelos.

5. Así, se ha comprobado que las materias activas de la fórmula I manifiestan excelente y perdurable acción contra los insectos de las familias de los múscidos, los estomóxidos, los culícidos, los curculiónidos, los brúquidos, los derméstidos, los tenebriónidos, los crisomélidos, los pirálidos y los blátidos y complementariamente excelente acción sistémico-insecticida contra los insectos de las familias de los áfidos, los pseudocócidos y los locústidos.

10. Los nuevos derivados de carbamoiloximino-azacicloalcano de la fórmula I muestran además excelente acción acaricida y sistémico-acaricida contra los ácaros de sensibilidad normal y los resistentes, por ejemplo contra los ácaros que pertenecen a las familias de los tetraníquidos, de los eriófidos y de los tarsonémidos. Los nuevos compuestos exterminan no sólo los estadios móviles (larvas, protoninfas, deutoninfas y adultos), sino también los estadios de reposo (ninfocrisálidas, deutocrisálidas y teleiocrisálidas), lo mismo que los huevos, en el curso de pocos días.

15. 20. 25. Los nuevos derivados de carbamoiloximino-azacicloalcano de la fórmula I tienen propiedades nematocidas y sistémico-nematocidas extraordinariamente buenas, por ejemplo contra los nemátodos fitoparasitarios siguientes: *Meloidogyne* spp., *Hererodera* spp., *Ditylenchus* spp., *Pratylenchus* spp., *Paratylenchus* spp., *Anguina* spp., *Helicotylenchus* spp., *Tylenchorhynchus* spp., *Rotylenchulus* spp., *Tylenchulus semipenetrans*, *Radopholus similis*, *Belenolaimus* spp., *Trichodorus* spp., *Longidorus* spp., *Aphelenchoides* spp. y *Xiphinema* spp.



Mediante el tratamiento de las partes aéreas de las plantas se logra una acción sistémica que repercute también en las raíces.

5. En mezcla con sinérgicos y materias coadyuvantes de acción semejante, como el éster dibutílico de ácido succínico, el butóxido de piperonilo, el aceite de oliva, el aceite de cacahuete, etcétera, se ensancha el espectro de acción de las materias activas de este invento y en particular se mejora la acción insecticida y acaricida. Asimismo es posible incrementar todavía la acción por adición de otros insecticidas, como, por ejemplo, ésteres y amidas de ácido fosfórico, de ácido fosfónico, de ácido tiofosfórico y de ácido ditiofosfórico, ésteres de ácido carbámico, hidrocarburos halogenados y análogos de sustancia activa
10. de DDT, lo mismo que piretrinas y sus sinérgicos, otras sustancias activas acaricidas, como los ésteres de ácido halogenbencílico, por ejemplo ésteres de ácido 4,4'-diclorobencílico, ésteres de ácido 4,4'-dibromobencílico, carbamatos insecticidas y acaricidas, como los oximocarbamatos, los
15. arilcarbamatos y los carbamatos de hererociclos enolizables, etcétera.
- 20.

25. Para ampliar el espectro de acción, a las materias activas de la fórmula I pueden mezclarse todavía, además de los acaricidas e insecticidas ya mencionados, por ejemplo fungicidas, bactericidas, fungistáticos, bacterios-táticos, nematocidas y/o herbicidas.

Cabe destacar también los índices favorables de toxicidad para los animales de sangre caliente que tienen los compuestos de la fórmula I y respectivamente los agentes



que los contienen.

5, Los compuestos de la fórmula I pueden emplearse solos o junto con vehículos apropiados y/o materias suplementarias apropiadas. Los vehículos apropiados y las materias suplementarias apropiadas pueden ser sólidos o líquidos y corresponden a las materias usuales en la técnica de las formulaciones, como, por ejemplo, materias naturales o regeneradas, disolventes, dispersantes, humectantes, fijadores, espesantes, aglomerantes y/o abonos.

10. Para la aplicación, los compuestos de la fórmula (I) pueden elaborarse en forma de agentes de espolvoreo, concentrados de emulsión, granulados, dispersiones, sprays, soluciones o suspensiones en la formulación usual que pertenece al conocimiento común de la técnica de las aplicaciones. Cabe citar además los "cattle dips" o baños de ganado y los "spray races" o pasos de rociadura, en los que se emplean preparaciones acuosas.

15. La preparación de agentes de este invento se realiza de manera ya conocida, por mezola y molturación íntimas de las materias activas de la fórmula (I) con las materias de vehículo apropiadas, eventualmente con adición de dispersantes o disolventes que sean inertes respecto a las materias activas. Estas pueden hallarse en las formas de elaboración siguientes:

20. 25. - preparaciones sólidas: agentes de espolvoreo,  
agentes de esparcimiento,  
granulados,  
granulados de envoltura,  
granulados de impregnación



y granulados homogéneos:

- preparaciones líquidas:

a) concentrados de materia

activa dispersable en

5.

agua:

polvos para aspersiones

(polvos humectables),

pastas y emulsiones;

b) soluciones.

10. Para la composición de preparaciones sólidas (agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento, etc.) se mezclan las materias activas con materias de vehículo inertes. En calidad de materias de vehículo entran en cuenta, por ejemplo, el caolín, el talco, el bol, el loes, la creta, la pieza caliza, la calcita, la atapulgita, la
15. dolomita, la tierra fósil, el ácido silícico precipitado, los silicatos alcalinotérreos, los silicatos de aluminio sódicos y potásicos (feldespatos y mica), los sulfatos de calcio y de magnesio, el óxido de magnesio, materias sintéticas molidas, abonos (como el sulfato amónico, el fosfato amónico, el nitrato amónico u la urea), productos vegetales molidos (como harina de cereales, harina de corteza de árbol, aserrín de madera y harina de cáscara de nuez),
20. polvo de celulosa, residuos de las extracciones de vegetales, carbón activo, etc., separadamente o en mezcla entre
25. sí.

Los granulados pueden prepararse muy sencillamente disolviendo una materia activa de la fórmula I en un disolvente orgánico, aplicando la solución así obtenida a un mineral granulado (por ejemplo, atapulgita,  $\text{SiO}_2$ , gra-



nicalcio, bentonita, etc.) y evaporando luego el disolvente orgánico.

- También pueden prepararse granulados de polímeros para lo cual se mezclan las materias activas de la fórmula
5. I con compuestos polimerizables (urea/formaldehido, dician-  
diamida/formaldehido, melamina/formaldehido u otros) y a  
continuación se efectúa una polimerización conservadora,  
que deja intactas las substancias activas y en la que, duran-  
te la formación del gel todavía, se realiza la granulación.
10. Más favorable es impregnar con las materias activas, en for-  
ma, por ejemplo, de sus soluciones (en un disolvente de pun-  
to de ebullición bajo), granulados listos de polímeros poro-  
sos (urea/formaldehido), poliacrilonitrilo, poliésteres u  
otros), de superficie determinada y relación favorable y
15. determinable previamente de adsorción/desorción y expulsar  
luego el disolvente. Tales granulados de polímeros pueden  
también esparcirse en forma de microgranulados (preferen-  
temente con peso específico aparente de 300 g a 600 g por  
litro) por medio de espolvoreadores. El espolvoreo sobre
20. zonas extensas de cultivo de plantas útiles puede realizarse  
se con ayuda de aviones.

Los granulados son asequibles también por com-  
pactación del material de vehículo con las materias acti-  
vas y las suplementarias y desmenuzación consecutiva.

25. A estas mezclas pueden agregarse además suplemen-  
tos estabilizadores de la materia activa y/o materias no  
iónicas, anionactivas y cationactivas, que mejores, por  
ejemplo, la adherencia de las materias activas a las plan-  
tas y a las partes de los vegetales (fijadores y adhesivos)



y/o aseguren mejor humectabilidad (humectantes) y mejor dispersabilidad (dispersantes).

- Entran en cuenta, por ejemplo, las materias siguientes: mezcla de oleína y cal; derivados de la celulosa (metilcelulosa, carboximetilcelulosa, etc.) éteres hidroxietilenglicólicos de mono- y di- alquifenoles con 5 a 15 radicales de óxido de etileno por molécula y 8 ó 9 átomos de carbono en el radical alquílico, ácido ligninsulfónico y sus sales alcalinas y alcalinotérreas; éteres polietilenglicólicos ("carbowaxes"); éteres poliglicólicos de alcohol graso con 5 a 20 radicales de óxido de etileno por molécula y 8 a 18 átomos de carbono en la parte de alcohol graso; productos de condensación de óxido de etileno con óxido de propileno; polivinilpirrolidonas; alcoholes polivinílicos; productos de condensación de urea/formaldehído; y productos de látex.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los concentrados de materia activa dispersables en agua, o sea los polvos para aspersiones (polvos humectables), las pastas y los concentrados de emulsión, constituyen agentes que pueden diluirse con agua hasta cualquier concentración que se desee. Constan de materia activa, materia de vehículo, eventuales aditivos que establezcan la materia activa, sustancias tensioactivas y agentes antiespumantes y eventualmente disolventes.
- 20.

- Los polvos para aspersiones (polvos humectables) y las pastas se obtienen mezclando y moliendo hasta homogeneidad las materias activas con agentes dispersantes y materias de vehículo pulverulentas, en dispositivos apropiados. En calidad de materias de vehículo entran en cuenta,
- 25.



- por ejemplo, las que se han mencionado antes para las preparaciones sólidas. En muchos casos es ventajoso emplear mezclas de diversas materias de vehículo. En calidad de dispersantes pueden emplearse, por ejemplo, productos de condensación de naftalina sulfonada y derivados de naftalina sulfonada con formaldehído; productos de condensación de la naftalina o de los ácidos naftalinsulfónicos con fenol y formaldehído; sales alcalinas, amónicas y alcalinotérreas del ácido ligninsulfónico; sulfonatos de alquilari-  
10. lo; sales alcalinas y alcalinotérreas del ácido dibutilnaftalinsulfónico; sulfatos de alcohol graso, como las sales de hexadecanoles, heptadecanoles y octadecanoles sulfatados y las sales de éter poliglicólico sulfatado de alcohol graso; la sal sódica de la oleilmetiltaurida; los acetilenglicoles diterciarios, el cloruro de dialquildilaurilamonio y  
15. las sales alcalinas y alcalinotérreas de ácido graso.

En calidad de agentes antiespumantes entran en consideración, por ejemplo, las siliconas.

- Las materias activas se mezclan, muelen, criban y homogeneizan con los suplementos reseñados antes de  
20. manera que en los polvos para aspersiones la porción sólida no robe de un tamaño granular de 0,02 a 0,04 mm y, en las pastas, de 0,03 mm. Para preparar concentrados de emulsión y pastas se emplean agentes dispersantes como los  
25. que se han señalado en los párrafos anteriores, disolventes orgánicos y agua. En calidad de disolventes están indicados, por ejemplo, los alcoholes, el benceno, los xilenos, el tolueno, el sulfóxido de dimetilo y las fracciones de aceite mineral que hierven en el intervalo de 120° a



350°C. Los disolventes deben ser prácticamente inodoros, no fitotóxicos e inertes respecto a las materias activas.

Los agentes de este invento pueden aplicarse además en forma de soluciones. Para ello se disuelve la

5. materia activa, o varias de las materias activas, de la fórmula general I en disolventes orgánicos apropiados, mezclas de disolventes o agua. En concepto de disolventes orgánicos pueden emplearse, solos o en mezcla entre sí, hidrocarburos alifáticos y aromáticos; sus derivados clorados, alquilnaftalinas o aceites minerales.
- 10.

El contenido de materia activa en los agentes que se han descrito antes se halla entre 0,1 y 95%: pero cabe señalar que en la aplicación desde aviones o por medio de otros dispositivos de aplicación adecuados pueden utilizarse concentraciones hasta el 99,5% o incluso la materia activa pura.

15.

Las materias activas de la fórmula I pueden formularse, por ejemplo, de la manera siguiente:

Agentes de espolvoreo:

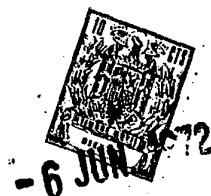
20.

Para preparar a) un agente de espolvoreo al 5% y b) un agente de espolvoreo al 2%, se emplean las materias siguientes:

25.

- a) 5 partes de materia activa y  
95 partes de talco;
- b) 2 partes de materia activa,  
1 parte de ácido silícico muy disperso y  
97 partes de talco.

Se mezclan las materias activas con las materias de vehículo y se muelen.



Agentes de esparcimiento:

Para preparar un agente de esparcimiento al 5%, se emplean las materias siguientes:

- 5 partes de materia activa de la fórmula I,
- 5. 35 partes de talco y
- 60 partes de carbonato cálcico.

Se mezclan las materias activas con las materias de vehículo y se muelen.

Granulado:

- 10. Para preparar un granulado al 5%, se emplean las materias siguientes:

- 5 partes de materia activa de la fórmula I,
- 3 partes de polietilenglicol,
- 0,5 partes de ácido silícico ligero y
- 15. 91,5 partes de calcita (de 0,4 a 0,8 mm de diámetro).

Para preparar un granulado al 10%, se emplean las materias siguientes:

- 10 partes de materia activa de la fórmula I,
- 3 partes de polietilenglicol,
- 20. 1 parte de ácido silícico ligero y
- 86 partes de calcita (de 0,4 a 0,8 mm de diámetro).

Se disuelve la substancia activa en alcohol y se la impregna en la calcita junto con polietilenglicol. Se evapora el alcohol con agitación constante y por último se añade el ácido silícico ligero y se mezcla hasta que el granulado está homogéneo.

25.

Polvos para aspersiones:

Para preparar:

- a) un polvo para aspersiones al 50%,



- b) un polvo para aspersiones al 40%,
- c) un polvo para aspersiones al 25% y
- d) un polvo para aspersiones al 10%,

se emplean los ingredientes siguientes:

- 5. a) 50 partes de materia activa de la fórmula I,  
5 partes de condensado de ácido naftalinsulfónico-ácido bencensulfónico-formaldehído,  
5 partes de ácido dibutilnaftalinsulfónico,  
5 partes de creta de Champagne,  
10. 20 partes de ácido silícico y  
15 partes de caolín;
- b) 40 partes de materia activa de la fórmula I,  
1 parte de ácido dibutilnaftalinsulfónico,  
5 partes de sal sódica del ácido ligninsulfónico,  
15. 2 partes de mezcla 1:1 de creta de Champagne e hidroxietilcelulosa,  
30 partes de caolín y  
22 partes de silicato sódico de aluminio;
- c) 25 partes de materia activa de la fórmula I,  
20. 5 partes de sal sódica de la oleilmetiltaurida,  
2,5 partes de condensado de ácido naftalinsulfónico-formaldehído,  
0,5 partes de carboximetilcelulosa,  
25. 5 partes de silicato sódico de aluminio, neutro,  
y  
62 partes de talco;
- d) 10 partes de materia activa de la fórmula I,  
3 partes de mezcla de las sales sódicas de sul-



- fatos de alcohol graso saturados,
- 5 partes de condensado de ácido naftalinsulfónico-formaldehído y
- 82 partes de caolín.

5. Se mezclan íntimamente las materias activas con las materias suplementarias, en mezcladoras apropiadas, y se muelen en molinos y calandrias correspondientes.

Pasta:

10. Para preparar una pasta al 45% se emplean las materias siguientes:

- 45 partes de materia activa de la fórmula I,
- 5 partes de silicato sódico de aluminio,
- 14 partes de éter octilpoliglicólico con 8 moles de óxido de etileno,
- 15. 1 parte de éter oleilpoliglicólico con 5 moles de óxido de etileno,
- 2 partes de aceite para husillos,
- 10 partes de polietilenglicol y
- 23 partes de agua.

20. Se mezcla íntimamente la materia activa con las materias suplementarias, en aparatos apropiados para ello, y se muele. Se obtiene una pasta de la que, por dilución con agua, pueden prepararse suspensiones de cualquier concentración que se desee.

25. Emulsión:

Para preparar un concentrado de emulsión al 10% se mezclan entre sí:

- 10 partes de materia activa de la fórmula I,
- 55 partes de xileno,



32 partes de dimetilformamida y  
3 partes de un emulgente de combinación (sulfonato cálcico de nonilfenol-polioxi-etileno y de dodecilo-benceno).

5. Para preparar un concentrado de emulsión al 20% se disuelven:

20 partes de materia activa de la fórmula I  
en  
80 partes de dimetilformamida.

10. Estos componentes pueden diluirse con agua.

Ejemplo 1

1-metil-3-(metilcarbamoil-oximino)-azacicloheptan-2-ona.

a) 1-metil-3,3-dicloro-azacicloheptan-2-ona

15. Se disuelven en 50 cc de cloroformo 25,4 g de (0,2 moles) de 1-metil-caprolactama, y a 15-20°C en el curso de 2 horas, se introducen 25 g (0,25 moles) de fosgeno. A continuación se introducen a unos 20°C y en el curso de una hora, 15 a 20 g de cloro. Se vierte en agua con hielo la solución de color amarillo rojizo y se la extrae con cloroformo. Después de evaporar el disolvente, se destila el residuo.

20. Punto de ebullición: 106-110°C a 0,04 Torr.  
Rendimiento: alrededor de 30% de un aceite límpido como agua.

25. b) 1-metil-3-metoxi-azaciclohepten-(3)-2-ona

Se disuelven en 270 cc de metanol 23 g (1,0 mol) de sodio y a unos 70-75°C se instilan 65,5 g (0,3 moles) de 1-metil-3,3-dicloro-azacicloheptan-2-ona con tal rapidez que la temperatura puede mantenerse a 75-80°C.



Se evapora luego hasta sequedad, se recoge el residuo en agua, se ajusta a pH 6,5-7,0 con ácido acético glacial y se extrae con cloroformo. De los extractos combinados se obtiene un aceite de color amarillo claro.

5. Punto de ebullición: 94-97°C/0,07 Torr.  
Rendimiento: 80%.

c) 1-metil-3-oximino-azacicloheptan-2-ona

10. Se disuelven en 450 cc de agua destilada 155,2 g (1,0 mol) de 1-metil-3-metoxi-azacicloheptan-(3)-2-ona con 100 g (1,45 moles) de clorhidrato de hidroxilamina y, a 75-80°C, se instilan 100 g de lejía concentrada de sosa cáustica, con tal rapidez que el pH se mantenga entre 0,5 y 1,0. Cuando ya no se consume más lejía, la reacción está terminada. Se ajusta entonces el pH a 4,0 y se extrae por 15. 3 veces con 200 cc cada vez de cloroformo. El residuo de la extracción se recrystaliza en 400 cc de acetato de etilo.

Punto de fusión: 125-127°C; cristales incoloros.  
Rendimiento: alrededor del 60%.

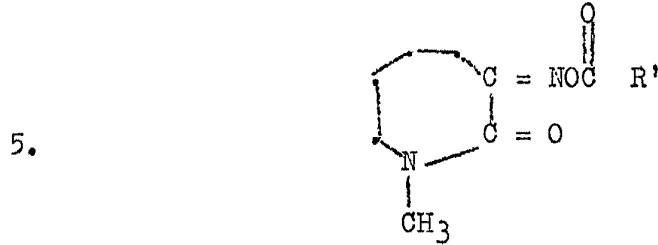
20. d) 1-metil-3-(metilcarbamoil)-oximino)-azacicloheptan-2-ona

25. Se disuelven en 1000 cc de benceno absoluto y 20 cc de trietilamina 78 g (0,5 moles) de 1-metil-3-oximino-azacicloheptan-2-ona y, a 20-30°C se instilan 31,5 g (0,55 moles) de isocianato de metilo. La reacción queda terminada al cabo de 1 a 2 horas y entonces se evapora hasta sequedad la solución límpida. El residuo se recrystaliza en acetato de etilo.

Punto de fusión: 78 - 80°C; cristales incoloros.  
Rendimiento: alrededor de 90%.



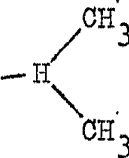
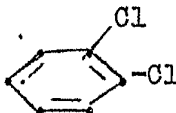


De manera análoga se preparan también los compuestos siguientes:

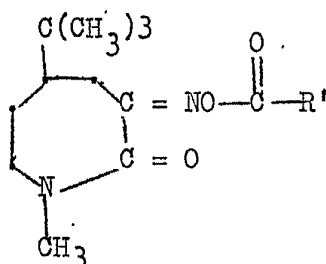


<u>R'</u>	<u>Datos físicos</u>
—NH—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	P.f. 90 - 92°C
—NH—C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (n)	n <sub>D</sub> <sup>42</sup> 1,5085
—NH—C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (i)	n <sub>D</sub> <sup>42</sup> 1,4917
10. —NH—C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	n <sub>D</sub> <sup>23</sup> 1,5102
—NH—C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (n)	n <sub>D</sub> <sup>42</sup> 1,4907
—NH—C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (n)	P.f. 42 - 44°C
—NH—C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> (n)	P.f. 56 - 57°C
—NH—	P.f. 117 - 119°C
15. —NH—	P.f. 108 - 110°C
—NH—	n <sub>D</sub> <sup>42</sup> 1,5086
20. —NH—	



<u>R'</u>	<u>Datos físicos</u>
$\text{---NH---CH}_2\text{---}$ 	$n_D^{42}$ 1,5555
$\text{---NH---}$ 	P.f. 132 - 134°C
$\text{---H---}$ 	P.f. 93 - 95°C
$\text{---NH---}$ 	P.f. 164 - 166°C

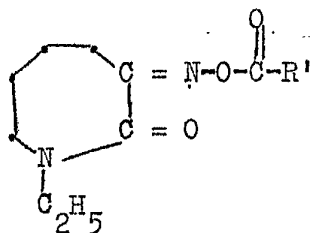
10.





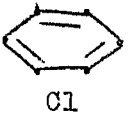
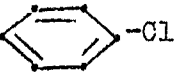
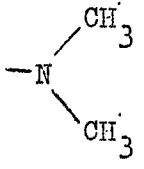
15.

<u>R'</u>	<u>Datos físicos</u>
$\text{---NHCH}_3$	P.f. 142 - 144°C
$\text{---NHC}_2\text{H}_5$	P.f. 121 - 122°C
$\text{---NH---C}_3\text{H}_7$ (n)	$n_D^{40}$ 1,5012

20.





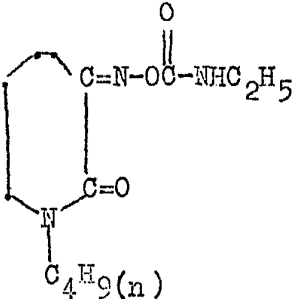
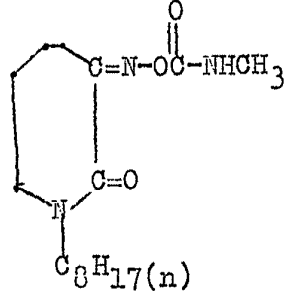
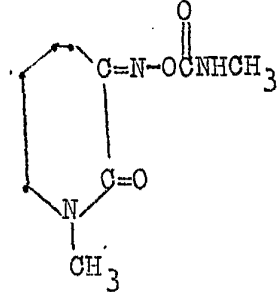
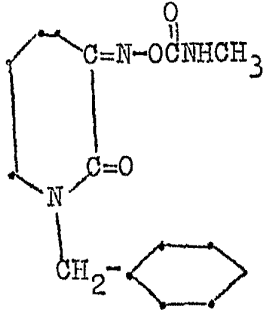
	<u>R<sup>1</sup></u>	<u>Datos físicos</u>
5,	$\text{---NHCH}_3$ $\text{---NH-C}_2\text{H}_5$ $\text{---NH-C}_3\text{H}_7$ (n) $\text{---NH-C}_3\text{H}_7$ (i) $\text{---NH-C}_4\text{H}_9$ (n) $\text{---NH-C}_{12}\text{H}_{25}$ (n) $\text{---NH-C}_{14}\text{H}_{29}$ (n)	P.f. 93 - 95°C P.f. 103 - 105°C P.f. 51 - 53°C P.f. 74 - 76°C $n_D^{42}$ 1,4997 P.f. 56 - 57°C P.f. 58 - 60°C
10.	$\text{---NH-}$  $\text{---NH-}$ 	P.f. 78 - 81°C  P.f. 48 - 50°C
15.	$\text{---NH-CH}_2$  $\text{---NH-}$  $\text{---N}$ 	$n_D^{23}$ 1,5535  P.f. 143 - 144°C  P.f. 158 - 160°C



	Fórmula	Datos físicos
5.		P.f. 97-98° C
10.		P.f. 92-94° C
15.		P.f. 130-132° C
20.		P.f. 86-87° C



972

Fórmula	Datos físicos
5. 	P.f. 87-89°C
10. 	n <sup>20</sup> <sub>D</sub> 1,4983
15. 	P.f. 105-107°C
20. 	P.f. 135-137°C



	Fórmula	Datos físicos
5.		P.f. 134-135° C
10.		P.f. 148-150° C
15.		
20.		



	Fórmula	Datos físicos
5.	 <chem>CN(C(=O)N)C(=O)N1CC(C=C)CC1</chem>	
10.	 <chem>CN(C(=O)N)C(=O)N1CC(C#C)CC1</chem>	
15.	 <chem>CN(C(=O)N)C(=O)N1CC(C2=CC=CC=C2)CC1</chem>	

Ejemplo 2

Acción sistémico-insecticida

Para comprobar la acción sistémico-insecticida, se riega la tierra de plantas de patatas, haba y algodón, puestas en macetas, con 50 cc (para 600 cc de tierra) de



una emulsión acuosa (obtenida a partir de un concentrado emulgible al 10%) que contiene 0,48% de materia activa.

5. Al cabo de 24 horas se depositan sobre las partes aéreas de las plantas de patata 5 larvas de escarabajo de la patata en el segundo estadio larval (Leptinotarsa decemlineata), sobre las de las plantas de haba unos pulgones (Aphis fabae) y sobre las de las plantas de algodón 10 larvas de la chinche del algodón en el quinto estadio larval (Dysdercus fasciatus).
10. Los compuestos conformes al Ejemplo 1 ejercen acción sistémico-insecticida contra los animales de experimentación.

### Ejemplo 3

#### Acción acaricida

15. Para comprobar la acción acaricida, se tratan con emulsiones acuosas al 0,1%, 0,05% y 0,01% de la sustancia en ensayo (preparadas a partir de un concentrado emulgible al 25%) unas hojas de haba que están infestadas por adultos, estadios de reposo y huevos del ácaro hilador rojo (Tetranychus urticae).
20. Se determina la concentración de materia activa con la cual se presenta al cabo de 6 días el 100% de mortalidad. En concepto de animales de experimentación se utilizan razas del ácaro hilador rojo resistentes a los ésteres de ácido fosfórico.
25. Los compuestos conformes al Ejemplo 1 son eficaces contra los diversos estadios del ácaro hilador rojo.

### Ejemplo 4

#### Acción sistémico-acaricida

Se rocian con soluciones acuosas de las materias

403536



- activas, en las concentraciones indicadas, 2 plantas de  
haba puestas en macetas con 500 g de tierra. Al cabo de 7  
días se infesta una hoja de cada planta con 5 hembras del  
ácaro hilador. La averiguación de los ácaros y los huevos  
vivos se efectúa al cabo de 1, de 7 y de 14 días.
- 5.

Los compuestos conformes al Ejemplo 1 ejercen  
acción sistémica contra diversos estadios del ácaro hilador.

Ejemplo 5

Acción nematocida

10. Para comprobar la acción contra los nemátodos del  
suelo, se deposita la substancia activa, en las concentra-  
ciones indicadas, en tierra infestada por nemátodos de las  
agallas radiculares (Meloidogyne arenaria) y se mezcla ín-  
timamente. En la tierra así preparada de antemano se plan-  
tan inmediatamente después, en la serie de ensayo A, plan-  
tones de tomate y, en la serie de ensayo B, después de 8  
días de espera, tomates.
- 15.

Para juzgar la acción nematocida, se recuentan  
al cabo de 28 días de la plantación o respectivamente de  
la siembra las agallas existentes en las raíces.

20.

Los compuestos conformes al Ejemplo 1 muestra  
acción contra los nemátodos utilizados.

REIVINDICACIONES

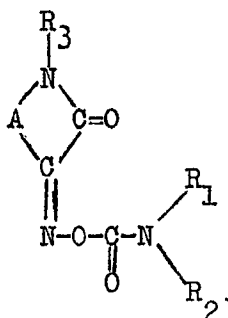
Descrito el objeto del presente invento se decla-  
ran nuevas y de propia invención las siguientes reivindi-  
caciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas  
nº 8197/71 del 28 de Marzo de 1.972.

403530



1. Procedimiento para la preparación de derivados de carbamoiloximino-azacicloalcano, de actividad parasiti- cida, de la fórmula

5.



10. en la que

A significa un radical de tetra- o penta-meti- leno, eventualmente substituído por alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

15.

R<sub>1</sub> significa alquilo, cicloalquilo, aralquilo o fenilo y

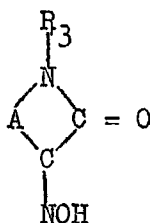
R<sub>2</sub> significa hidrógeno o alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o bien R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un radical heterocíclico satu- rado y

20.

R<sub>3</sub> significa alquilo, alquenilo, alquinilo, ci- clohexilo o bencilo,

caracterizado por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula

25.



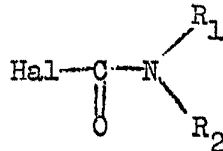
en la que

403530  1972

R<sub>3</sub> y A tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes,

a) con un haluro de ácido carbámico de la fórmula

5.



en la que

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes,

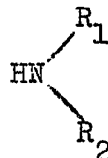
10.

mientras que

Hal representa en particular cloro o bromo, en presencia de un agente aceptor de ácido; o bien

b) con los componentes de formación del haluro de ácido carbámico que se ha descrito antes, o sea fosgeno y una amina de la fórmula

15.



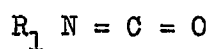
20.

en la que

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes,

en presencia de un agente aceptor de ácido; o bien

c) en los casos en que R<sub>2</sub> signifique hidrógeno, con un isocianato de la fórmula



403530



en la que

R<sub>1</sub> tiene el mismo significado que se le ha atribuido antes,

eventualmente en presencia de un catalizador.

5. 2. Procedimiento para la preparación de derivados de carbamoiloximinoazacicloalcano.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 35 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 6 de Junio de 1.972

p.a.

JAIMÉ ISERN

P. P.

  
firmado: JOSÉ F. NIETO