

500006

**CONCEDIDA**

19 OCT. 1976

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DERIVADOS DE 1-(1'-CARBAMOILOXI-2',2',2'-TRICLOROETIL)-1,2,4-TRIAZOL", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG., residente en BASILEA (Suiza)

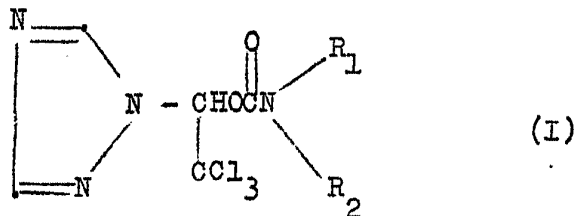
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.:	A01N
-----------	------

Este invento se refiere a derivados de 1-(1'-carbamoiloxi-2',2',2'-tricloroetil)-1,2,4-triazol, al procedimiento para prepararlos y a los agentes y el empleo para combatir a los parásitos.

Los nuevos derivados de 1,2,4-triazol corresponden a la fórmula I'



en la que

- $R_1$  significa hidrógeno, alquilo de  $C_1-C_3$  o alcoxilo de  $C_1-C_3$  y
5.  $R_2$  significa alquilo de  $C_1-C_6$  o alqueno de  $C_3-C_4$  substituídos eventualmente por ciano, halógeno, nitro, alcoxilo de  $C_1-C_3$  o alquilitio de  $C_1-C_3$ ; o bien cicloalquilo de  $C_3-C_8$  o cicloalqueno substituídos eventualmente por alquilo de  $C_1-C_3$ .

10. Un grupo particularmente interesante de los compuestos de la fórmula I lo constituyen aquellos en los que  $R_2$  significa un grupo de alquilo de  $C_1-C_4$ .

Tiene también interés los compuestos de la fórmula I en que  $R_2$  significa ciclohexilo.

15. Dentro de dichos grupos se prefieren los compuestos en los que  $R_1$  significa hidrógeno.

Por "alquilo" deben entenderse según el número de átomos de carbono indicados los grupos siguientes, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo o hexilo, lo mismo que sus isómeros, como, por ejemplo, isopropilo, isobutilo, butilo secundario o terciario, 1-metilbutilo, etc.

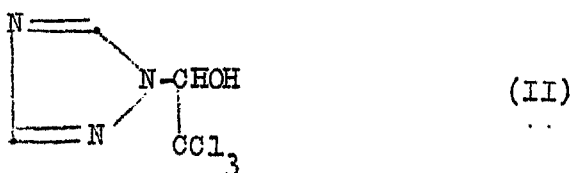
20. Por "alqueno" deben entenderse los grupos siguientes: alilo y butenilo, así como sus isómeros.

A título de cicloalquilo de  $C_3-C_8$  o cicloalqueno entran en cuenta, por ejemplo, los grupos siguientes: ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclohexenilo, cicloheptilo, cicloheptenilo, ciclooctilo, etc.

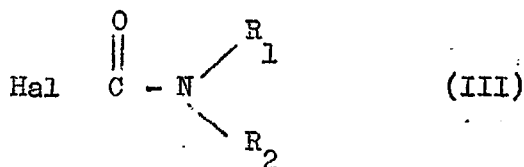
25. Los halógenos que eventualmente están presentes son flúor, cloro, bromo o yodo.

Los grupos alcoxitio y alquiltio que eventualmente se hallan en calidad de substituyentes tienen como porción alquílica metilo, etilo, n-propilo o isopropilo.

5. Los compuestos de la fórmula I se preparan según este invento haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula II



10. a) con un compuesto de la fórmula III



15. en presencia de un agente aceptor de ácido, o bien, en el caso de que  $R_1$  signifique hidrógeno,

- b) con un compuesto de la fórmula IV



20. (En las fórmulas III y IV,  $R_1$  y  $R_2$  tienen el mismo significado que en la fórmula I, mientras que Hal representa halógeno, de preferencia cloro o bromo).

25. El compuesto de la fórmula II se prepara de manera ya conocida, como, por ejemplo, mediante reacción de 1,2,4-triazol con cloral. Este compuesto es nuevo y manifiesta cierta acción bactericida.

Las reacciones pueden realizarse en disolventes o diluentes anhidros, inertes para los componentes de la reac-

5. ción, como hidrocarburos alifáticos, aromáticos y/o halogenados (por ejemplo, benceno, tolueno o cloroforno), éteres (por ejemplo, éter dietílico, dioxano o tetrahidrofurano), cetonas (por ejemplo, acetona, metiletiletona, etc.), nitrilos (por ejemplo, acetonitrilo), ésteres (por ejemplo, ésteres de ácido acético) y asimismo mezclas de tales disolventes.

10. Las reacciones según b) se realizan ventajosamente en presencia de cantidades catalíticas de aminas terciarias, como trietilamina, trietilondiamina, etc.

En las reacciones según a) pueden emplearse de preferencia, como agente aceptor de ácido, cantidades equimolares de aminas terciarias (por ejemplo, de trietilamina).

15. Las reacciones se realizan a temperaturas entre -20 y +120° C (preferentemente, entre +10 y +40° C) y con presión normal.

20. Una parte de los compuestos de la fórmula I es apte para combatir las bacterias fitopatógenas en los cereales, el maíz, las patatas, el arroz, las hortalizas, la vid, las plantas ornamentales, la fruta y otros cultivos.

25. En concepto de bacterias fitopatógenas cabe señalar, entre otras, los representantes del orden Pseudomonas (por ejemplo, Pseudomonas tomat, Pseudomonas lachrymans y Pseudomonas phaseolicola), Xanthomonas (por ejemplo, Xanthomonas oryzae, Xanthomonas vesicatoria y Xanthomonas phaseoli) lo mismo que Erwinia y Corynebacterium.

Algunos compuestos de la fórmula I manifiestan en determinados cultivos de plantas útiles acción herbicida contra las malas hierbas.

Pero cabe destacar la acción de los compuestos de la fórmula I contra los hongos fitopatógenos. Así, por ejemplo, actúan contra los ficomicetos, como Phytophthora infestans, contra los ascomicetos, como Erysiphe graminis, y contra los hongos imperfectos, como Piricularia oryzae, Fusarium oxysporum y Verticillium albo-atrum.

5.

Una propiedad particular de los compuestos de la fórmula I es su acción sistémica, o sea la capacidad de ser transportados en una planta hasta un foco de infección que está lejano del lugar de aplicación. En virtud de ello, un compuesto de esta clase puede, después del tratamiento del terreno, ser absorbido por las raíces de una planta y trasladado hasta el foco moroso.

10.

Los compuestos de la fórmula I pueden ser aplicados en todas las partes de las plantas. Como es lógico, para ensanchar el espectro de acción de los compuestos de la fórmula I se los puede utilizar junto con otras materias activas apropiadas que sean pesticidas o favorezcan el desarrollo de las plantas.

15.

Los compuestos de la fórmula I pueden emplearse por sí solos o junto con vehículos apropiados y/o otras 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 minerales naturales o regeneradas, disolventes, dispersantes, humectantes, fijadores, espesantes, adhesivos o abonos. La preparación de tales agentes se efectúa de manera ya conocida, por molienda y mixturación íntimas de los ingredientes.

20.

25.

Para la aplicación, los compuestos de la fórmula I pueden hallarse en las formas de presentación siguientes:

- formas de presentación

sólidas:

5.

agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento, granulados, granulados de envoltura, granulados de impregnación y granulados homogéneos;

- formas de presentación

10.

líquidas:

a) concentrados de materia activa dispersables en agua:

polvos para aspersiones (polvos humectables), pastas y emulsiones;

15.

b) soluciones.

El contenido de materia activa en los agentes descritos antes se halla entre 0,1 y 95 % en peso. Las materias activas de la fórmula I pueden formularse de la manera siguiente, por ejemplo:

20.

Agentes de espolvoreo:

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 suplementarias y se muele.

Granulado:

5. Para preparar un granulado al 5 % se emplean las materias siguientes:
- 5 partes de materia activa
  - 0,25 partes de epiclorohidrina
  - 0,25 partes de éter cetilpoliglicólico
  - 3,50 partes de polietilenglicol y
10. 91 partes de caolín (de tamaño granular 0,3 a 0,8 mm).

Se mezcla la sustancia activa con la epiclorohidrina y se disuelve con 6 partes de acetona; luego se añaden el polietilenglicol y el éter cetilpoliglicólico. La solución así obtenida se rocía sobre caolín y a continuación se evapora la acetona en vacío.

15.

Polvos para aspersiones:

- Para preparar
- a) un polvo para aspersiones al 40 %
  - 20. b) y c) un polvo para aspersiones al 25 % y
  - d) un polvo para aspersiones al 10 %
- se emplean los ingredientes siguientes:
- a) 40 partes de materia activa
  - 1 parte de ácido dibutilnaftalinsulfónico, sal sódica,
  - 25. 54 partes de ácido silícico;
  - b) 25 partes de materia activa
  - 4,5 partes de sulfonato cálcico de lignina
  - 1,9 partes de mezcla de crota de Champagne/hidro-

- xiotilcolulosa (1:1)
- 1,5 partes de dibutilnaftalinsulfonato sódico
- 19,5 partes de ácido silícico
- 28,1 partes de caolín;
5. c) 25 partes de materia activa
- 2,5 partes de isooctilfenoxi-polioxiotilon-etanol
- 1,7 partes de mezcla 1:1 de creta de Champagne o hidroxiotilcolulosa
- 8,3 partes de silicato sódico de aluminio
10. 16,5 partes de kieselgur
- 46 partes de caolín;
- d) 10 partes de materia activa
- 3 partes de mezcla de sales sódicas de sulfatos saturados de alcohol graso
15. 5 partes de condensado de ácido naftalinsulfónico y formaldehído
- 82 partes de caolín.

Se mezclan íntimamente en mezcladoras apropiadas las materias activas con las suplementarias y se muelo en molinos y laminadoras a propósito. Se obtienen polvos para aspersiones que pueden diluirse con agua para formar suspensiones de cualquier concentración que se desee.

Concentrados emulgibles:

- Para preparar un concentrado emulgible al 25 % se emplean las materias siguientes:
25. a) 25 partes de materia activa
- 2,5 partes de aceite vegetal epoxidado
- 10 partes de una mezcla de sulfonato de alquilarilo y éter poliglicólico de alcohol graso

5 partes de dietilformamida  
57,5 partes de xileno.

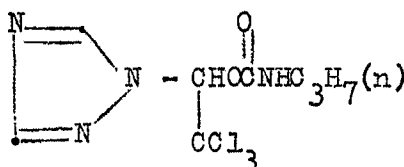
De tales concentrados pueden prepararse, por dilución con agua, emulsiones de cualquier concentración que se desee.

5.

Los ejemplos que siguen sirven para ilustración más detallada del invento, sin limitar éste. Las temperaturas se expresan en grados centígrados.

Ejemplo 1

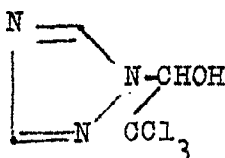
10. Preparación de 1-(1'-n-propilcarbamiloxi-2',2',2'-triclorooctil)-1,2,4-triazol de la fórmula



15.

Compuesto I

a) Preparación de 1-(1'-hidroxi-2',2',2'-triclorooctil)-1,2,4-triazol de la fórmula II



20.

Agitando bien y a la temperatura del ambiente se añadieron 118 g de cloral en 50 cc de acetona a 50 g de 1,2,4-triazol en 500 cc de acetona. Cuando hubo remitido la reacción débilmente exotérmica, se separó por filtración el sedimento precipitado y se le lavó con acetona. Los cristales, blancos, funden a 143,5 - 145° C, con descomposición.

25.

5. b) A una suspensión de 22 g de 1-(1'-hidroxi-2',2',2'-tricloroetil)-1,2,4-triazol en 250 cc de acetato de etilo se añadió 1 cc de trietilamina. Agitando bien y a la temperatura del ambiente se agregaron 9,6 g de isocianato de n-propilo en 50 cc de acetato de etilo, en el curso de una hora y a gotas. Se continuó la agitación de la mezcla por 24 horas, y la solución nítida resultante se evaporó hasta sequedad y se recristalizó en tolueno-éter de petróleo.

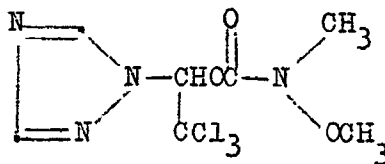
Punto de fusión del Compuesto 1: 88-90°.

10.

Ejemplo 2

Preparación de 1-[1'-(N-metoxi-N-metilcarbamoyloxi)-2',2',2'-tricloroetil]-1,2,4-triazol de la fórmula

15.



Compuesto 2

20.

25.

A una suspensión de 21,7 g de 1-(1'-hidroxi-2',2',2'-tricloroetil)-1,2,4-triazol en 40 cc de cloroformo se añadieron a gotas en el curso de una hora, simultáneamente, con buena agitación y a la temperatura del ambiente, 13,6 g de cloruro de metoximetilcarbamóilo en 20 cc de benceno y 11 g de trietilamina en 20 cc de benceno. Después de 12 horas de agitación, se lavó la mezcla reaccional dos veces con agua, para eliminar el clorhidrato de trietilamina, se la secó sobre sulfato sódico, se la evaporó hasta sequedad y se la hizo cristalizar con éter de petróleo. Después de la recristalización a partir de éter dietílico, los cristales blancos del Compuesto 2 funden a 78-80°.

De manera análoga se prepararon los 1-(1'-carbamiloxi-2', 2', 2'-tricloroetil)-1, 2, 4-triazolos siguientes:  
X-carbamiloxi-2', 2', 2'-tricloroetil)-1, 2, 4-triazol

Compuesto Nº	X	Datos físicos (02 C)	
5.	3	1-(1'-metil	p.f. 163-165º
	4	1-(1'-etil	p.f. 107-109º
	5	1-(1'-beta-cloroetil	p.f. 115-118º
	6	1-(1'-beta-metoxietil	p.f. 102-107º
	7	1-(1'-iso-propil	p.f. 102-104º
10.	8	1-(1'-n-butyl	p.f. 79-81º
	9	1-(1'-terci-butyl	p.f. 126-128º
	10	1-(1'-alil	p.f. 78-80º
	11	1-(1'-ciclohexil	p.f. 112-113º
	12	1-(1'-N,N-dimetil	p.f. 118-119º
15.	13	1-(1'-alfa-ciano-isopropil	
	14	1-(1'-n-hexil	
	15,	1-(1'-(2-butenil)	
	16	1-(1'-ciclopropil	
	17	1-(1'-ciclohexil	
20.	18	1-(1'-cicloheptil	
	19	1-(1'-beta-metiltiltioetil	
	20	1-(1'-ciclohexenil	
	21	1-(1'-(3-metilciclohexil)	

Ejemplo 3

25. Acción contra Erysiphe graminis sobre Hordeum vulgare

a) Acción protectora residual

Se rociaron con un caldo para aspersion (0,05

5.  $\frac{1}{2}$  de substancia activa) hecho de polvos para aspersiones de la materia activa unas plantas de cobada de unos 8 cm de altura. Al cabo de 48 horas se espolvorearon con conidios del hongo las plantas tratadas. Se guardaron en un invernadero, a unos 22° C, las plantas de cobada infestadas y al cabo de 10 días se dictaminó el ataque del hongo.

10. Los compuestos nº 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9 y 11 mostraron buena acción (o sea que las plantas resultaron atacadas en menos del 20 %, comparadas con plantas testigos no tratadas, pero infestadas).

b) Acción sistémica

15. Sobre unas plantas de cobada de unos 8 cm de altura se virtió un caldo de aspersión (0,01 % de substancia activa respecto al volumen de tierra) hecho de polvos para aspersiones de la materia activa. Se tuvo cuidado al hacerlo de que el caldo de aspersión no entrara en contacto con las partes aéreas de las plantas. Al cabo de 48 horas se espolvorearon con conidios del hongo las plantas tratadas. Se guardaron a unos 22° C, en un invernadero, las plantas de cobada infestadas y al cabo de 10 días se dictaminó el ataque del hongo.

20. Los compuestos nº 1, 3, 4, 7, 8 y 9 mostraron buena acción (o sea que las plantas resultaron atacadas en menos del 20 %, comparadas con las plantas testigos no tratadas, pero infestadas).

25.

Ejemplo 4

Acción contra Piricularia oryzae sobre Oryzae activa  
Acción protectora residual

Después de dos semanas de cultivo, se rociaron

5. unas plantas de arroz con un caldo de aspersión (0,02 % de sustancia activa) hecho de polvos para aspersiones de la materia activa. Al cabo de 48 horas se infestaron con una suspensión de conidios del hongo las plantas tratadas. Después de 5 días de incubación a 95-100 % de humedad relativa del aire y 24° C, se dictaminó la infestación del hongo.

El compuesto nº 8 mostró buena acción (o sea que las plantas resultaron atacadas en menos del 20 %, comparados con las plantas testigos no tratadas, pero infestadas).

10. Ejemplo 5

Acción contra Xanthomonas vesicatoria sobre pimiento

Se rocían hasta chorroar unas plantitas de pimiento con la sustancia activa en forma de un caldo para aspersión con 1000 ppm de contenido de sustancia activa.

15. Un día después de la aplicación se inficionan las hojas primarias rociéndolas por la cara inferior con una suspensión de la bacteria y a continuación se incuban durante 8 días a 22° C y 95 % de humedad relativa del aire. Al cabo de este tiempo se procede a la evaluación fundándose en el número de manchas típicas de la enfermedad.

20. Los compuestos nº 3, 4, 5, 8 y 7 mostraron buena acción (o sea que las plantas resultaron atacadas en menos del 20 % comparadas con las plantas testigo no tratadas pero infestadas).

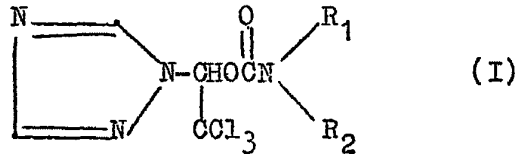
REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas nº 2277/74 del 19 de febrero de 1974 y nº 17033/74 del 20 de diciembre de 1974.

5.

1.- Procedimiento para preparar derivados de 1-(1'-carbamoiloxi-2',2',2'-triclороetil)-1,2,4-triazol de la fórmula I

10.



en la que

15.

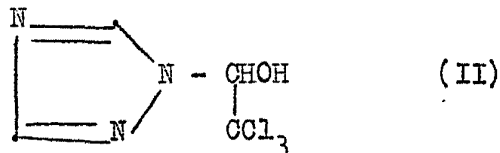
R<sub>1</sub> significa hidrógeno, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> ó alcóxilo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y

R<sub>2</sub> significa alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ó alquenoilo de C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, substituídos eventualmente por ciano, halógeno, nitro, alcóxilo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> ó alquilitio de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; o bien cicloalquilo de C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> ó cicloalquenoilo, substituídos eventualmente por alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>,

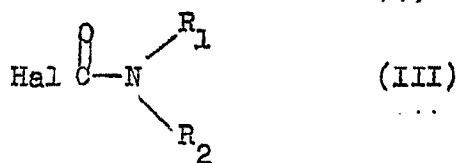
20.

que constituye la substancia activa en la formulación de agentes para combatir parásitos; en especial hongos fitopatógenos, caracterizado por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula II

25.



a) con un compuesto de la fórmula III



5. en presencia de un agente aceptor de ácido; o bien, en el caso de que R<sub>1</sub> signifique hidrógeno,

b) con un compuesto de la fórmula IV



en cuyas fórmulas III y IV, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> tienen el significado que se ha expuesto antes mientras que Hal significa halógeno.

10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que preferentemente Hal representa cloro o bromo.

3. Procedimiento para preparar derivados de 1-(1'-carbenciloxi-2',2',2'-triclorooctil)-1,2,4-triazol

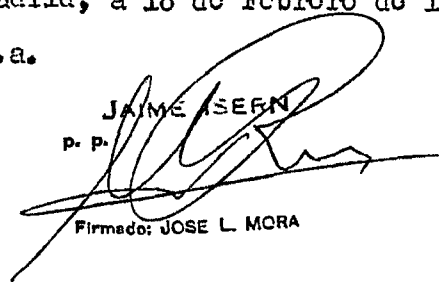
15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 15 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 18 de Febrero de 1975.

p. a.

JAIMÉ SERN

p. p.



Firmado: JOSE L. MORA