



ESPAÑA

456925 A 1

19 ES	11 NUMERO	10 A 1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	17 MAR. 1977	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
0 26 11 770.4	19 de Marzo 1.976	Rep. Federal Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D//A01N	

54 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES DE ACIDO N,N-DIMETIL-O-IMI
DAZOL (5) IL/-CARBAMICO.

71 SOLICITANTE (S)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana

72 INVENTOR (ES)

Fritz Maurer, Hans-Jochem Riebel, Rolf Schröder, Ingeborg Hammann
Bernhard Homeyer.

73 TITULAR (ES)

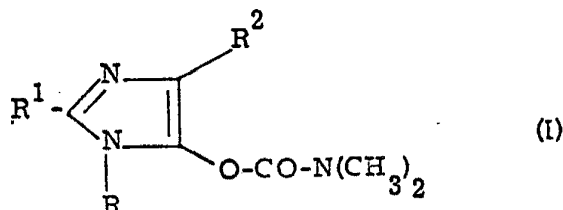
74 REPRESENTANTE

D. JAIME GOMEZ ACEBO Y MODET

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos ésteres de ácido N,N-dimetil-O-imidazol(5)il-carbámico, útiles como insecticidas.

5 Ya es conocido que ésteres de ácido N,N-dimetil-O-pirazolil-carbámico, por ejemplo, el éster del ácido N,N-dimetil-O-3-metil-1fenil-pirazol (5)il-carbámico, tienen propiedades insecticidas (compárese: Patente Suiza nº 282.655).

Ahora se ha encontrado que los nuevos ésteres de ácido N,N-dimetil-O-imidazol (5)il-carbámico de fórmula (I)



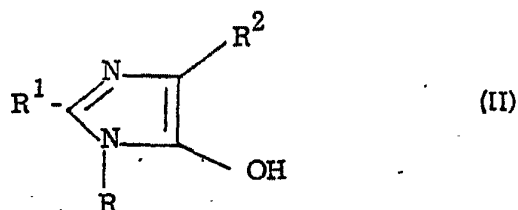
en la cual representan

R alquilo, dialquilamino, alquenilo o aralquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo, así como arilo y

15 R¹ hidrógeno, alquilo, alquiltio o alqueniltio, mientras que R² representa hidrógeno, fenilo, alquilo o alquenilo, tienen un efecto insecticida excelente.

Además se ha encontrado que los nuevos ésteres de ácido N,N-dimetil-O-imidazol(5)il-carbámico de la fórmula (I) son obtenidos de tal manera que derivados de 5-hidroxiimidazol de fórmula (II)

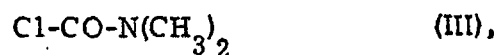
20



en la cual

R, R¹ y R² tienen los significados arriba indicados,

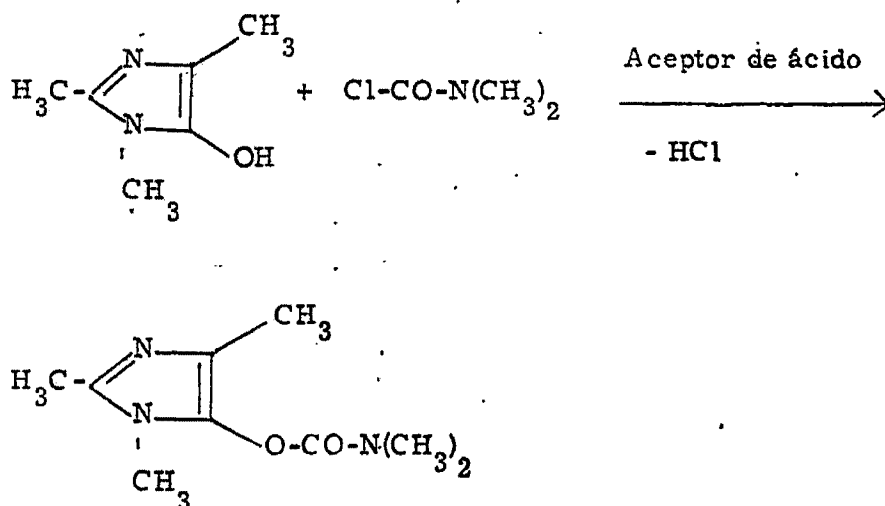
eventualmente en presencia de un aceptor de ácido o en forma de sus
5 sales alcalinas, alcalinotérreas o de amonio, se hacen reaccionar con
cloruro de ácido N,N-dimetilcarbámico de fórmula



en presencia de un disolvente o diluyente.

Sorprendentemente, los ésteres de
10 ácido N,N-dimetil-O-[imidazol(5)il]-carbámico según la invención
(I) muestran un mejor efecto insecticida que el éster N,N-dimetil-O-
[3-metil-1-fenilpirazol(5) il]-carbámico anteriormente conocido de
constitución análoga y de igual orientación de actividad. Por consiguien-
te, las sustancias según el invento representan un enriquecimiento real
15 de la técnica.

Si, a título de ejemplo, como materia-
les de partida, se emplean 1,2,4-trimetil-5-hidroxi-imidazol y cloruro
de ácido N,N-dimetilcarbámico como materiales de partida, el desarrollo
de la reacción puede ser reproducido por el siguiente esquema de fórmulas:



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

5

R alquilo lineal o ramificado con 1 a 5, alquenilo lineal o ramificado con 2 a 4, respectivamente dialquilamino con 1 o 2 átomos de carbono por radical alquilo, así como fenilo, bencilo o 2-feniletilo,

10

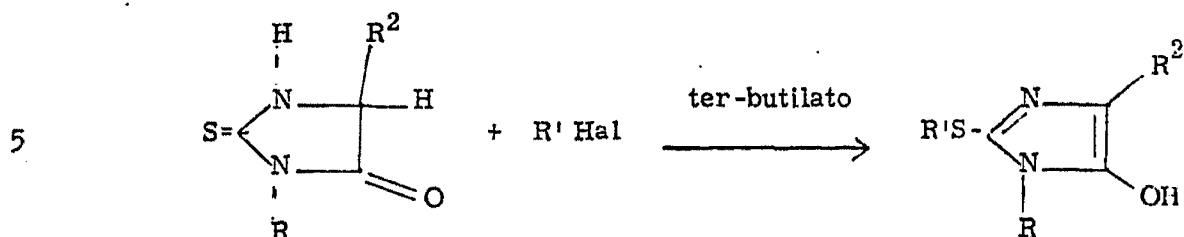
R¹ hidrógeno, alquilo lineal o ramificado o alquiltio con 1 a 3 o alquéniltio con 2 a 4 átomos de carbono y

R² hidrógeno, fenilo o alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono.

15

El cloruro de ácido N,N-dimetilcarbámico (III) a emplear como material de partida, es conocido de la literatura y puede ser preparado, lo mismo que los derivados de 5-hidroxiimidazol, según procedimientos conocidos. Para el caso de que

- a) R^1 representa alquiltio o alqueniltio, derivados de 2-tiohidantoina se hacen reaccionar con halogenuros de alquilo, respectivamente de alquenilo, en presencia de butilato terciario según el siguiente esquema de fórmulas:



teniendo

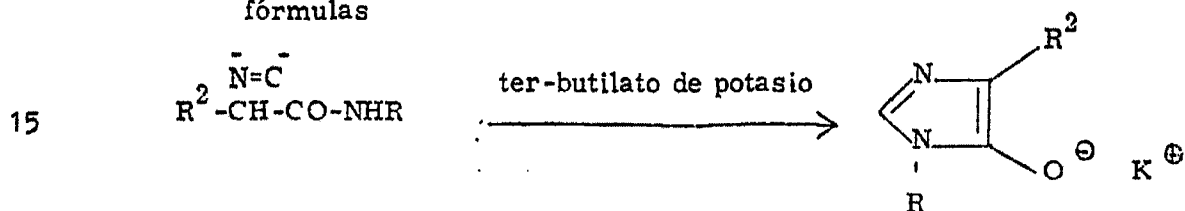
R y R^2 los significados arriba indicados, y representando

R^1 alquilo o alquenilo y

Hal halógeno, preferiblemente bromo o yodo,

10 y para el caso de que

- b) R^1 representa hidrógeno, se someten derivados de amida de ácido α -isocianocarboxílico a la ciclización en presencia de por ejemplo ter-butilato de potasio, según el siguiente esquema de fórmulas



teniendo

R y R^2 los significados arriba indicados.

Como ejemplos de los derivados de 5-hidroxiimidazol (II), en detalle sean mencionados:

5-hidroxi-1-[metil-, etil-, n-propil-, iso-propil-, n-butil-, sec-butil-,
iso-butil-, n-pentil-, alil-, buten(2)il-, buten(3)il-, dimetilamin-,
dietilamin-, fenil-, bencil- y (2-feniletil)]-imidazoles;

5 5-hidroxi-1-[metil-, etil-, n-propil-, iso-propil-, n-butil-, sec-butil-,
iso-butil-, n-pentil-, alil-, buten(2)il-, buten(3)il-, dimetilamin-,
dietilamin-, fenil-, bencil- y (2-feniletil)]-2-metiltioimidazoles;

5-hidroxi-1-[metil-, etil-, n-propil-, iso-propil-, n-butil-, sec-butil-,
iso-butil-, n-pentil-, alil-, buten(2)il-, buten(3)il-, dimetilamin-,
dietilamin-, fenil-, bencil- y (2-feniletil)]-2-etiltioimidazoles;

10 5-hidroxi-1-[metil-, etil-, n-propil-, iso-propil-, n-butil-, sec-butil-,
iso-butil-, n-pentil-, alil-, buten(2)il-, buten(3)il-, dimetilamin-,
dietilamin-, fenil-, bencil- y (2-feniletil)]-2-n-propiltioimidazoles;

5-hidroxi-1-[metil-, etil-, n-propil-, iso-propil-, n-butil-, sec-butil-,
iso-butil-, n-pentil-, alil-, buten(2)il-, buten(3)il-, dimetilamin-,
dietilamin-, fenil-, bencil- y (2-feniletil)]-2-iso-propiltioimidazoles;

15 5-hidroxi-1-[metil-, etil-, n-propil-, iso-propil-, n-butil-, sec-butil-,
iso-butil-, n-pentil-, alil-, buten(2)il-, buten(3)il-, dimetilamin-,
dietilamin-, fenil-, bencil- y (2-feniletil)]-2-aliltioimidazoles;

5-hidroxi-1-[metil-, etil-, n-propil-, iso-propil-, n-butil-, sec-butil-,
iso-butil-, n-pentil-, alil-, buten(2)il-, buten(3)il-, dimetilamin-,
dietilamin-, fenil-, bencil- y (2-feniletil)]-2-buten(2)iltioimidazoles;

20 5-hidroxi-1-[metil-, etil-, n-propil-, iso-propil-, n-butil-, sec-butil-,
iso-butil-, n-pentil-, alil-, buten(2)il-, buten(3)il-, dimetilamin-,
dietilamin-, fenil-, bencil- y (2-feniletil)]-2-buten(3)iltioimidazoles y

cada vez los correspondientes compuestos substituidos en la posición 4 del anillo de imidazol por metilo, etilo, n- e iso-propilo, n-, sec- e iso-butilo o fenilo.

5 El procedimiento de producción es realizado preferiblemente con el empleo concomitante de disolventes y diluyentes apropiados. Como tales entran en consideración practicamente todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen particularmente hidrocarburos alifáticos y aromáticos eventualmente clorados, tales como benceno, tolueno, xileno, bencina, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno, éteres, por ejemplo éter dietílico, éter dibutílico, dioxano, tetrahidrofirano, además, cetonas, por ejemplo acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona y metiliso-

10 butilcetona, además, nitrilos, tales como acetonitrilo y propionitrilo.

Como aceptores de ácido pueden encontrar aplicación todos los usuales agentes ligadores de ácido. Comprobaron ser particularmente eficaces los carbonatos y alcoholatos de álcali, tales como los carbonatos, metilatos y etilatos de sodio y de potasio y el tert-butilato de potasio, además, aminas alifáticas, aromáticas o heterocíclicas, por ejemplo trietilamina, trimetilamina, dimetilaminina, dimetil-

15 bencilamina y piridina.

20

La temperatura de reacción puede ser variada dentro de un margen amplio. Por lo general se trabaja entre -20 y +60°C, preferiblemente entre -10 y +40°C.

Por lo general, se deja desarrollarse la reacción a la presión normal.

25

Para la realización del procedimiento se aplican las sustancias de partida generalmente en relaciones equimolares, un exceso de uno u otro de los componentes de reacción, por lo general, no aporta ninguna ventaja substancial. De preferencia, en la solución de reacción del componente 5-hidroxiimidazol -sin aislamiento intermedio de éste - se instila, en presencia de un aceptor de ácido, el cloruro de ácido N,N-dimetilcarbámico, de tal modo que la temperatura de la solución de reacción no sobrepasa 5°C. Pero pueden aplicarse también las sales del componente 5-hidroxiimidazol en forma de soluciones. Terminada la duración de la reacción, se elabora como usualmente, extrayéndose la solución de reacción sucesivamente por agitación con agua y con un disolvente orgánico, tal como cloruro de metileno. La fase orgánica es deshidrata y el disolvente es eliminado por destilación.

Los nuevos compuestos, en parte, se presentan en forma de aceites que no pueden ser destilados sin descomposición, pero que pueden ser liberados de los últimos componentes volátiles y así purificados mediante la llamada "destilación incipiente", vale decir por calentamiento prolongado, bajo presión reducida a temperaturas moderadamente elevadas. Para su caracterización sirve el índice de refracción. Una parte de los compuestos se presenta en forma cristalina con punto de fusión agudo.

Como ya se ha mencionado varias veces, los ésteres de ácido N,N-dimetil-O-(imidazol(5)il)-carbámico según la invención se distinguen por una eficacia insecticida sobresaliente. Algunos compuestos muestran un efecto inhibidor del desarrollo.

- 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 parásitos arriba mencionados pertenecen:
- 5
- 10 Del orden de los isópodos, por ejemplo *Oniscus 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 *Onychiurus armatus*.
- Del orden de ortópteros, por ejemplo *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*,
- 20 *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.*,
- 25 *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.*, *Linognathus*

spp.

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

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

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

10 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 ave-*
nae, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*,
Lecanium corni, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata*
15 *lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederiae*, *Pseudococcus* spp.,
Psylla spp.

Del orden de los lepidópteros, por ejemplo *Pectinophora gossypiella*,
Bupalus piniarius, *Chematobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*,
Hyponomeuta padella, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*,
20 *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 kuehnniella, *Galleria mellonella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanina*, *Tortrix viridana*.

5 Del orden de los coleópteros, por ejemplo *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*,
Hylotrupes bajulus, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*,
Phaedon cochleariae, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*,
Epilachna varivestis, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*,
10 *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assisimilis*, *Hypero postica*, *Dermestes*
spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp.,
Meligethes aeneus, *Ptinus* spp., *Niptus holaleucus*, *Gibbium psylloides*,
Tribolium spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp.,
Melolontha melolontha, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra*
15 *zealandica*.

Del orden de los himenópteros, por ejemplo *Diprion* spp., *Hoplocampa*
spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.,

Del orden de los dípteros, por ejemplo *Aedes* spp., *Anopheles* spp.,
Culex spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp.,
20 *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomya* spp., *Cuterebra*
spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus*
spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*,
Oscinella frit, *Phorbia* spp., *Pegomyia hypsocyami*, *Ceratitis capita-*
ta, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*.

Del orden de los sifonápteros, por ejemplo *Xonopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp. ,

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

- 5 Del orden de los ácaros, por ejemplo *Acarus siro*, *Argas* spp. ,
Ornithodoros spp. , *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllo-*
coptruta pleivera, *Boophilus* spp. , *Rhipicephalus* spp. , *Amblyomma*
spp. , *Hyalomma* spp. , *Ixodes* spp. , *Psoroptes* spp. , *Chorioptes* spp. ,
Sarcoptes spp. , *Tarsonemus* spp. , *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp.
10 *Tetranychus* spp.

A los nematodos parasitarios de plantas pertenecen:

- Pratylenchus* spp. , *Radopholus similis*, *Ditylenchus dipsaci*, *Tylenchulus semipenetrans*, *Heterodera* spp. , *Meloidogyne* spp. , *Aphelenchoides* spp. ,
15 *Longidorus* spp. , *Xiphinema* spp. , *Trichodorus* spp.

- 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,
20 concentrados de suspensión-emulsión, polvos desinfectantes de semilla, sustancias naturales y sintéticas impregandas 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 clorobenzenos, 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, así como butano, propano, nitrógeno y dióxido de carbono; 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, 5 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, 10 no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo étere 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 metil- 15 celulosa.

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,

20 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 azóicos de ftalocianina metálica, y micronutrientes, tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc. 25

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

5 La aplicación de las substancias activas 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 substancia activa de las formas de aplicación preparadas a partir de las formulaciones comerciales, puede variar dentro de márgenes amplios. La concentración de substancia activa de las formas de aplicación puede ser de 0,0000001 hasta 100 % en peso de substancia activa, preferiblemente entre 0,01 y 10% en peso.

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

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

**POOR
QUALITY**

T A B L A 1

(Insectos nocivos para plantas)

Ensayo con Myzús.

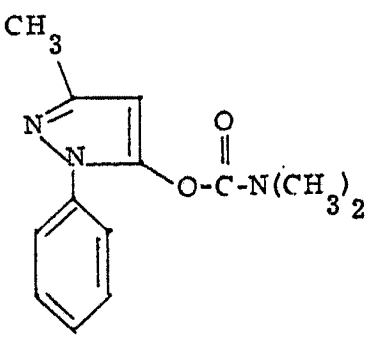
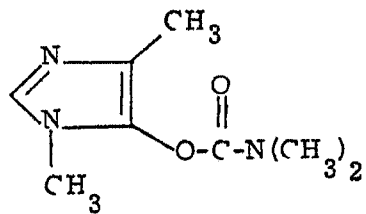
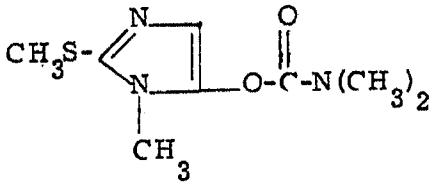
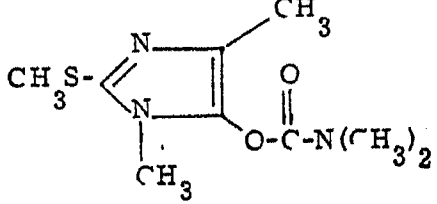
Substancias activas	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 1 día
 <p>(c onocido)</p>	<p>0,1</p> <p>0.01</p>	<p>98</p> <p>0</p>
	<p>0.1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>99</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>85</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>90</p>

Tabla 1 (Continuación)

(Insectos nocivos para plantas)

Ensayo con Myzus

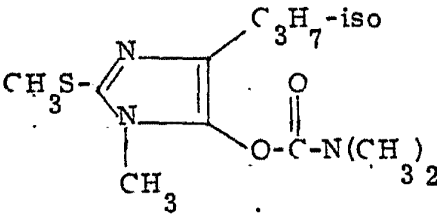
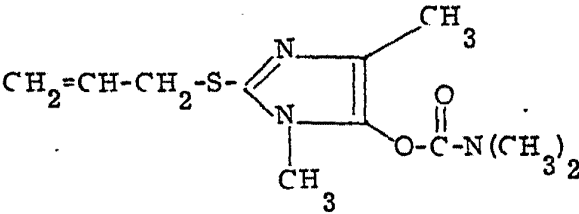
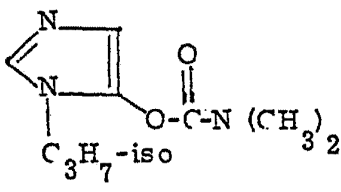
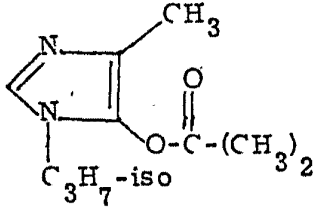
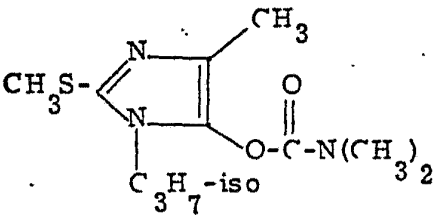
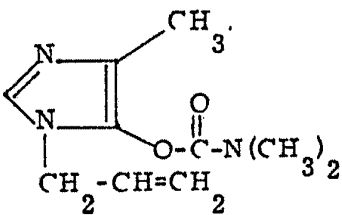
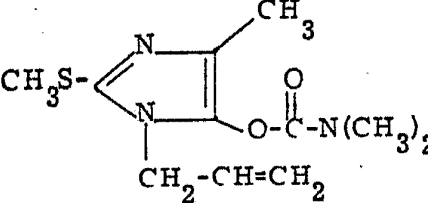
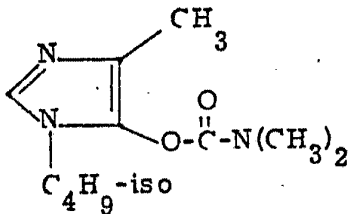
Su bstancias activas	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 1 día
	<p>0,1</p> <p>0.01</p>	<p>100</p> <p>80</p>
	<p>0,1</p> <p>0.01</p>	<p>100</p> <p>99</p>
	<p>0.1</p> <p>0.01</p>	<p>100</p> <p>95</p>
	<p>0.1</p> <p>0.01</p>	<p>100</p> <p>100</p>
	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>99</p>

Tabla 1 (Continuación)
(Insectos nocivos para plantas)

Ensayo con Myias

Substancias activas	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 1 día
 <chem>CN(C)C(=O)Oc1c(C)nc(C=C)cn1</chem>	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>100</p>
 <chem>CN(C)C(=O)Oc1c(C)nc(C=C)cn1CS</chem>	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>100</p>
 <chem>CN(C)C(=O)Oc1c(C)nc(C=C)cn1CC(C)C</chem>	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>100</p>

Ejemplo B

Ensayo con Doralis (efecto sistémico)

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida

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

5

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

10

Con la preparación de sustancia activa se riegan plantas de judías (chauchas) (*Vicia faba*), fuertemente atacadas por la cochinilla negra de judías (chauchas) (*Doralis fabae*), de tal modo que la preparación de sustancia activa penetra en el suelo sin mojar las hojas de las plantas de judías (chauchas). La sustancia activa es absorbida por las plantas desde el suelo y así

15

llega a las hojas atacadas.

20

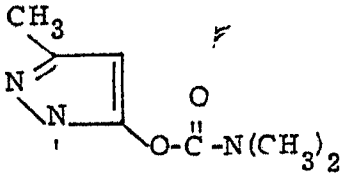

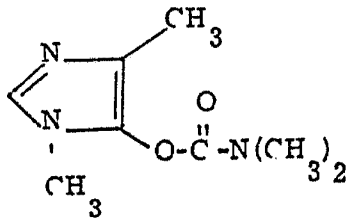
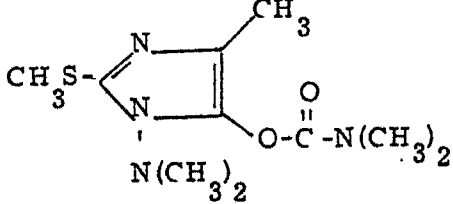
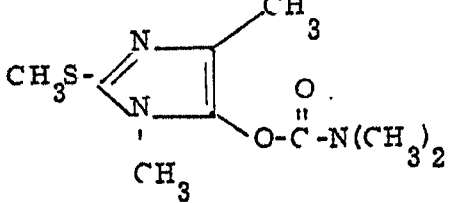
Al cabo de los tiempos indicados, se determina la destrucción en %, significando 100% que fueron matada todas las cochinillas; mientras que 0% significa que no fue matada ninguna cochinilla.

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

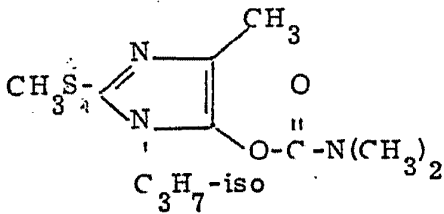
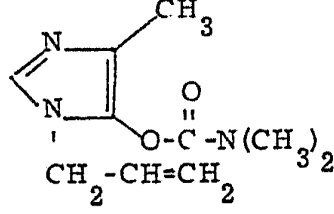
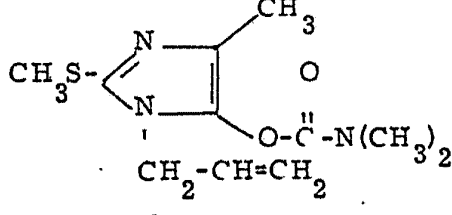
T A B L A 2

(Insectos nocivos para plantas)

Ensayo con Doralis (efecto sistémico)

Substancias activas	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 4 días
  (conocido)	<p>0,1</p> <p>0.01</p>	<p>100</p> <p>0</p>
	<p>0,1</p> <p>0.01</p>	<p>100</p> <p>100</p>
	<p>0.1</p> <p>0.01</p>	<p>100</p> <p>100</p>
	<p>0.1</p> <p>0,1</p>	<p>100</p> <p>100</p>

T A B L A 2 (Continuación)
 (Insectos nocivos para plantas)
 Ensayo con Doralis (efecto sistémico)

Substancias activas	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 4 días
 <p> <chem>CSC1=NC(C)=NC(=C1)OC(=O)N(C)C</chem> $\text{C}_3\text{H}_7\text{-iso}$ </p>	<p>0,1</p> <p>0,01</p>	<p>100</p> <p>100</p>
 <p> <chem>C1=CN(C=C1)OC(=O)N(C)C</chem> $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$ </p>	<p>0,1</p> <p>0.01</p>	<p>100</p> <p>95</p>
 <p> <chem>CSC1=NC(C)=NC(=C1)OC(=O)N(C)C</chem> $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$ </p>	<p>0,1</p> <p>0.01</p>	<p>100</p> <p>100</p>

Ejemplo C

Ensayo de concentración límite/efecto sistémico por vía de las raíces.

Insecto de ensayo: larvas de *Phaedon cochleariae*.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

5 Emulsionante: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

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

La preparación de sustancia activa es mezclada íntimamente con el suelo, siendo prácticamente sin importancia la concentración de la sustancia activa en la preparación; es decisiva solamente la cantidad en peso de sustancia activa por unidad de volumen de suelo, que se indica en ppm (= mg/l). Se carga la tierra tratada en macetas y en éstas se planta col (repollo) (*Brassica oleracea*). Así la sustancia activa puede ser absorbida por las raíces de las plantas del suelo y puede ser transportada a las hojas.

Para la comprobación del efecto sistémico por vía de las raíces, al cabo de 7 días se colocan los animales de ensayo arriba mencionados exclusivamente sobre las hojas. Al cabo de otros 2 días se procede a la evaluación, contándose o estimándose el número de animales muertos. De la cantidad destruída se deduce el efecto sistémico por vía de las raíces de la sustancia activa. El

Ejemplo D

Ensayo de concentración límite/efecto sistémico por vía de las raíces.

Insecto de ensayo: *Myzus persicae*.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

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

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

10 centración deseada.

La preparación de sustancia activa es mezclada íntimamente con el suelo, siendo prácticamente sin importancia la concentración de la sustancia activa en la preparación; es decisiva solamente la cantidad en peso de sustancia activa por unidad

15 de volumen de suelo, que se indica en ppm (= mg/l). Se carga la tierra en macetas y en éstas se planta col (repollo) (*Brassica oleracea*). Así la sustancia activa puede ser absorbida por las raíces de las plantas del suelo y puede ser transportada a las hojas.

Para la comprobación del efecto sistémico por vía de las raíces, al cabo de 7 días se colocan los animales

20 de ensayo arriba mencionados exclusivamente sobre las hojas. Al cabo de otros 2 días se procede a la evaluación, contándose o estimándose el número de animales muertos. De la cantidad destruída se deduce el efecto sistémico por vía de las raíces de la sustancia activa. El mismo

25 es de un 100% si están destruidos todos los animales de ensayo, y de un 0% si sigue viviendo exactamente igual número de insectos de ensayo que en las plantas testigos que crecen en tierra no tratada.

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

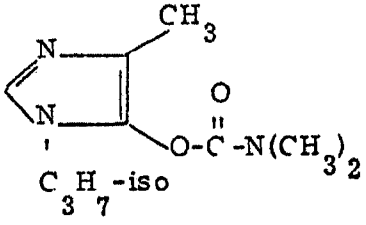
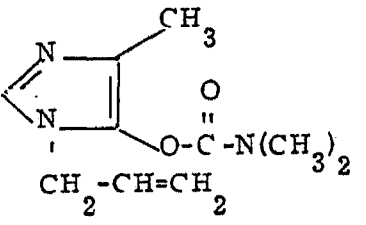
T A B L A 4
Efecto sistémico por vía de las raíces
Myzus Persicae

Sustancia activa (constitución)	Grado de destrucción en % a una concentración de la subs. activa de 10 ppm
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{N} \quad \text{N} \quad \text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $ <p style="text-align: center;">(conocido)</p>	0
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{S}-\text{N} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{N} \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{O}-\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array} $	100
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{S}-\text{N} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{N} \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{C}_3\text{H}_7-\text{iso} \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{O}-\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array} $	100
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{S}-\text{N} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{N} \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{O}-\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array} $	100
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{N} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{N} \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{O}-\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array} $	100

Tabla 4 (Continuación)

Efecto sistémico por vía de las raíces

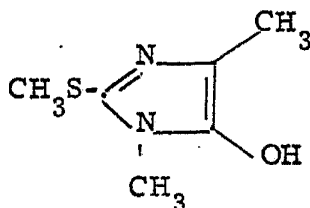
Myzus Persicae

Substancia activa (constitución)	Grado de destrucción en % a una concentración de la subs. activa de 10 ppm
 <p> <chem>CN1C=NC=C1OC(=O)N(C)C</chem> $C_7H_{13}N_2O_2$ - iso </p>	100
 <p> <chem>CN1C=NC=C1OC(=O)N(C)C=C</chem> $C_8H_{13}N_2O_2$ </p>	100

Ejemplos de Preparación

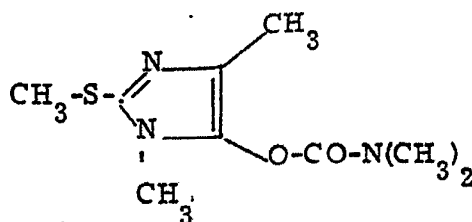
Ejemplo 1:

a)



En una suspensión de 12,4 g (0,11 moles) de ter-butolato de potasio en 100 ml de tetrahidrofurano se instala, bajo agitación a -10°C , una solución de 14,4 g (0,1 mol) de 1,4-dimetil-2-tiohydantoina (preparación: véase T. Wieland, R. Müller, E. Niemann, L. Birkhofer, A. Schöbert, A. Wagner y H. Söll en Houben Weyl-Müller, Methoden der org. Chemie, Tomo 11/2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1958, páginas 267 y siguientes), y subsiguientemente 14,2 g (0,1 mol) de yoduro de metilo y se agita todavía durante una hora a -10°C . El 5-hidroxi-2-metiltio-1,4-dimetilimidazol no es aislado de la solución, sino que de inmediato es elaborado ulteriormente.

b)

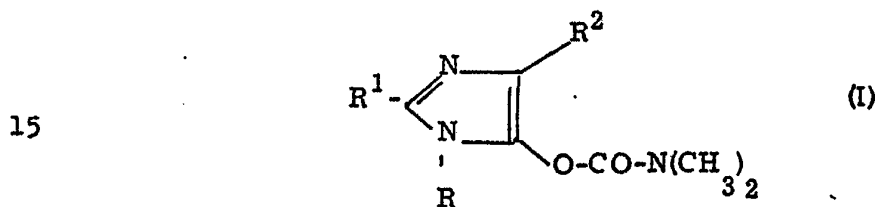





15

Una solución de -10°C preparada como descrito bajo 1a) de 0,1 mol de 5-hidroxi-2-metiltio-1,4-dimetilimidazol en tetrahidrofurano, es mezclada bajo agitación con 12,4 g (0,11 moles) de ter-butolato de potasio y es agitada ulteriormente

durante 30 minutos a 0°C. Subsiguientemente se instila una solución de 10,85 g (0,1 mol) de cloruro de ácido N,N-dimetilcarbámico en 25 ml de tetrahidrofurano, de tal modo que la temperatura no sobrepasa + 5°C. Después de una agitación ulterior durante una hora a 5
5 aproximadamente 5°C, el disolvente es eliminado a 40°C en el evaporador rotativo en vacío. Es residuo es agitado con 50 ml de agua, extraído dos veces cada vez con 75 ml de cloruro de metileno, las fases orgánicas reunidas son deshidratadas con sulfato de magnesio, el disolvente es eliminado por destilación en vacío. Se obtienen 16 g
10 (70 % de la teoría) de éster de ácido N,N-dimetil-O-[1,4-dimetil-2-metiltio-imidazol(5)il]-carbámico en forma de un aceite amarillo con el índice de refracción n_D^{24} : 1,5258.

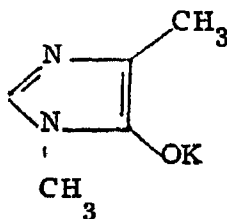
Análogamente pueden prepararse los compuestos de la fórmula



Ejem- plo No.	R	R ¹	R ²	Datos físicos (índice de refracción; punto de fusión °C)	Rendi- mien- to (% de la teoría)
2		CH ₃ S-	-CH ₃	n _D ²² : 1,5135	82
3	-CH ₂ =CH-CH ₂	CH ₃ S-		n _D ²¹ : 1,5600	68
4	-CH ₃	CH ₃ -S	-C ₃ H ₇ -iso	n _D ²² : 1,5420	76
5		CH ₃ -S-	-H	n _D ²⁴ : 1,5200	71
6	-CH ₃	CH ₃ S-	-H	n _D ²⁶ : 1,5180	65
7	-N(CH ₃) ₂	CH ₃ S-	-CH ₃	117	49
8	-C ₃ H ₇ -iso	CH ₃ S-	-CH ₃	n _D ²⁶ : 1,5110	84
9	-CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₃ S-	-CH ₃	n _D ²⁵ : 1,5210	96
10	-CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂ S-	-CH ₃	n _D ²⁵ : 1,5299	86

Ejemplo 11:

a)



En una suspensión de 6,8 g (60

mmoles) de ter-butilato de potasio en 200 ml de tetrahidrofurano, se

5

instila bajo agitación a 5°C dentro de 10 minutos una solución de

6,72 g (60 mmoles) de amida de ácido N-metil- α -isocianato-propió-

nico (preparación: véase H. Heuecka y P. Kurtz en Houben-Weyl-Mülle

Methoden der org. Chemie, Tomo 8, Georg Thieme Verlag. Stuttgart

1952, páginas 667 y siguientes) y subsiguientemente se agita todavía

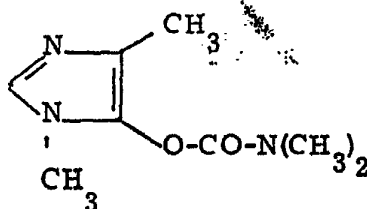
10

durante 15 minutos a 5°C. La sal potásica del 5-hidroxi-1,4-

dimetilimidazol no es aislado, sino que de inmediato se la hace reacc

nar ulteriormente,

b)



En una solución fría de aproximada

15

mente 0°C preparado, como se ha descrito bajo 11a), de 60 mmoles

de la sal sódica de 5-hidroxi-1,4-dimetil-imidazol en tetrahidrofuran

se instila una solución de 6,4 g (60 mmoles) de cloruro de ácido N,N

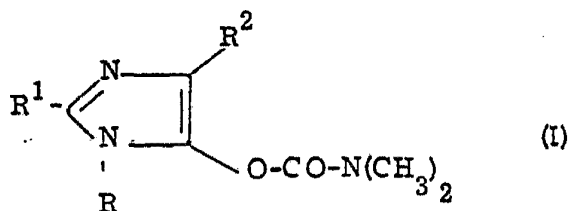
dimetilcarbámico, de tal modo que la temperatura no sobrepasa 5°C.

Después de una agitación ulterior durante 2 horas a 0-5°C, se elimina el tetrahidrofurano a 40°C en el evaporador rotativo en vacío. El residuo es agitado con 50 ml de agua, extraído dos veces cada vez con 75 ml de cloruro de metileno y las fases orgánicas reunidas son deshidratadas con sulfato de magnesio. Se elimina el disolvente por destilación en vacío y se obtienen 8 g (73 % de la teoría) de éster de ácido N,N-dimetil-O-[1,4-dimetilimidazol (5) il]-carbámico como aceite de color amarillo claro que, después de unos días de reposo a la temperatura ambiente, se cristaliza (punto de fusión: 68-70°C).

10

Análogamente al Ejemplo 11,

pueden prepararse los compuestos de la fórmula



Ejemplo No.	R	R ¹	R ²	Datos físicos (índice de refracción-punto de fisión °C)	Rendimiento (% de la teoría)
12	-CH ₃	H-	-H	n _D ²⁴ : 1,4865	86
13	-C ₃ H ₇ -iso	H-	-H	n _D ²⁵ : 1,4982	97
14	-C ₃ H ₇ -iso	H-	-CH ₃	n _D ²⁵ : 1,4869	71
15	-CH ₂ -CH=CH ₂	H-	-CH ₃	n _D ²⁰ : 1,4991	86
16	-C ₄ H ₉ -iso	H-	-CH ₃	n _D ²⁰ : 1,4841	90
17	-CH ₂ -	H-	-CH ₃	120-125	88

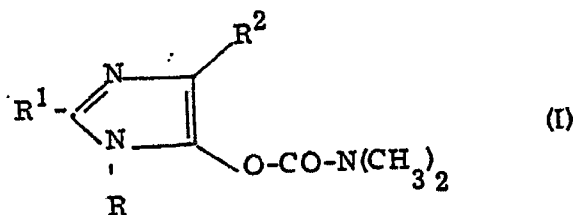
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en al práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

5

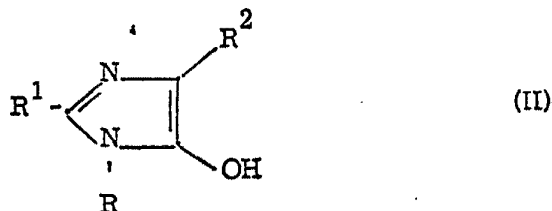
REIVINDICACIONES

=====

1. Procedimiento para preparar esteres de ácido N,N-dimetil-O-[imidazol (5) il]-carbámico, de fórmula (I)



5 en la que R es alquilo, dialquilamino, alquenilo o aralquilo con 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo, así como arilo y R¹ es hidrógeno, alquilo, alquiltio o alqueniltio, mientras que R² representa hidrógeno, fenilo, alquilo o alquenilo; caracterizado porque derivados de 5-hidroxiimidazol de fórmula (II)



10

en la cual R, R¹ y R² tienen los significados arriba indicados, eventualmente en presencia de un aceptor de ácido o en forma de sus sales alcalinas, alcalinotérreas o de amonio, se hacen reaccionar con cloruro de ácido N,N-dimetilcarbámico de fórmula

15



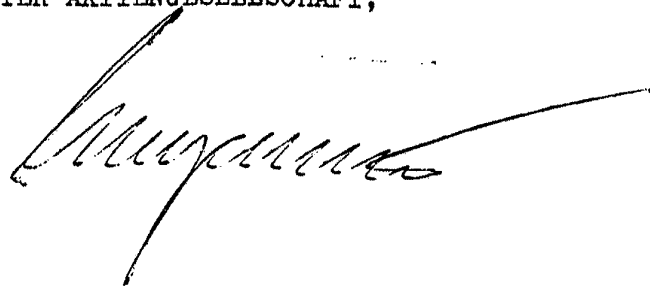
en presencia de un disolvente o diluyente, a temperaturas entre -20 y +60°C, con preferencia entre -10 y +40°C.

2. Procedimiento para preparar esteres de ácido N,N-dimetil-O-imidazol (5) il⁷-carbámico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5 Esta Memoria consta de 35 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 MAR. 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

A large, stylized handwritten signature in black ink, written over the printed name of Bayer Aktiengesellschaft.