

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

5 DIC. 1978

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

464847



ESPAÑA

Case 5-10852/1-3/=

PATENTE DE INVENCION

(11) NUMERO	(10) ES	(10) A1
(21)		
(22) FECHA DE PRESENTACION		

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
15497/76	9 Diciembre 1976	Suiza
1244/77	2 Febrero 1977	Suiza
13586/77	8 Noviembre 1977	Suiza

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COTC	

(54) TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN 1,3,5-TRIAZAPENTA-1,4-DIENO"

(71) SOLICITANTE (S)

CIBA-GEIGY AG

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

BASILEA (Suiza)

(72) INVENTOR (ES)

Manfred Böger	Dr. Jozef Drabek
Dr. Odd Kristiansen	Dr. Dieter Dürr
Dr. Ernst Beriger	Dr. Kurt Rüfenacht

(73) TITULAR (ES)

CIBA-GEIGY AG

(74) REPRESENTANTE

D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

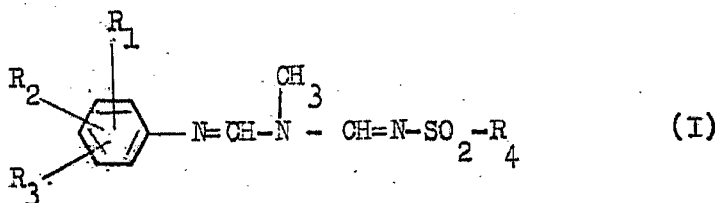
DESCRIPCIÓN

=====

Este invento se refiere a 1,3,5-triazapenta-1,4-dienos, al procedimiento para sintetizarlos y a su empleo en la lucha contra los parásitos.

Los 1,3,5-triazapenta-1,4-dienos tienen

5. la fórmula



10. en la que

R<sub>1</sub> hasta R<sub>3</sub> significan cada uno hidrógeno, halógeno, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, trifluorometilo o ciano y

R<sub>4</sub> significa alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, eventualmente substituído por halógeno.

15.

Se entiende aquí por halógeno flúor, cloro, bromo o yodo, pero en particular cloro o bromo. Los grupos de alquilo o alcoxilo que entran en cuenta para R<sub>1</sub> hasta R<sub>4</sub> pueden ser lineales o ramificados. Ejemplos de tales grupos son, entre otros: metilo, metoxilo, etilo, etoxilo, propilo, propoxilo, n-butilo, n-butoxilo, isobutilo, butilo secundario, butilo terciario, etc.

20.

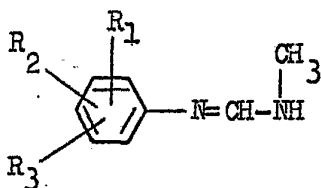
25.

Se prefieren por su acción los compuestos de la fórmula I en los que R<sub>1</sub> hasta R<sub>3</sub> significan cada uno hidrógeno, cloro, bromo, metilo, trifluorometilo,

metoxilo o ciano y  $R_4$  significa metilo o clorometilo.

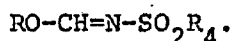
Los compuestos de la fórmula I pueden sintetizarse por procedimientos ya de sí conocidos; por ejemplo, haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula

5.



10.

con un compuesto de la fórmula



15.

En las fórmulas II y III  $R_1$  hasta  $R_4$  tienen el significado que se les ha atribuido para la fórmula I y R representa alquilo de  $C_1-C_4$ .

20.

El procedimiento se lleva a cabo a temperatura de 0 a 120° C, preferentemente de 40 a 100° C, con presión normal o elevada y eventualmente en un disolvente o un diluyente. En concepto de disolventes o diluyentes son aptos, por ejemplo, los éteres y los compuestos etéreos, como el éter dietílico, el éter dipropílico, el dioxano, el dimetoxietano y el tetrahidrofurano; las amidas, como las carbonamidas N,N-dialquiladas; los hidrocarburos alifáticos y aromáticos y asimismo los halogenados, en especial el benceno, el tolueno, el xileno, el cloroformo y el clorobenceno; los nitrilos, como el acetonitrilo; el sulfóxido de dimetilo y las cetonas, como la acetona y la metil-etilcetona.

25.

Las materias de partida de las fórmulas

II y III son conocidas o pueden prepararse de manera análoga a la de los procedimientos conocidos.

5. Los compuestos de la fórmula I son aptos para combatir a parásitos animales y vegetales de diversa índole. En particular, los compuestos de la fórmula I tienen acción descollante contra los insectos y los representantes del orden Acarina.

10. Son en consecuencia aptos para combatir, por ejemplo, a los ácaros fitopatógenos y a las garrapatas de los géneros Tetranychus y Panonychus y de las familias Dermanyssidae e Ixodidae, así como para combatir a los insectos, por ejemplo los de las familias de los tetigónidos, los gríllidos, los grilotalpidos, los blátidos, los redúvidos, los pirrocóridos, los cimícidos, los delfácidos, los afídidos, 15. los diaspídidos, los pseudocóccidos, los escarabeidos, los derméstidos, los coccinélidos, los tenebriónidos, los crisomélidos, los brúquidos, los tineidos, los noctúidos, los limantríidos, los pirálidos, los culícidos, 20. los tipúlidos, los estomóxidos, los tripétidos, los múscidos, los califóridos y los pulcídos.

25. Sobre todo los compuestos de la fórmula I sirven para combatir a los insectos fitopatógenos, en particular a los insectos devoradores de las plantas, en las plantaciones de adorno y las útiles y especialmente en los cultivos de algodón (por ejemplo, contra Spodoptera littoralis y Heliothis virescens)

y en los cultivos de hortalizas (por ejemplo, contra Leptinotarsa decemlineata y Myzus persicae).

5. Las materias activas de la fórmula I manifiestan también acción muy favorable contra los mûscidos, como por ejemplo la mosca doméstica y las larvas de mosquito.

10. La acción acaricida y respectivamente insecticida puede ensancharse considerablemente y acomodarse a circunstancias determinadas mediante la adición de otros insecticidas y/o acaricidas. En concepto de aditivos son aptos, por ejemplo, los compuestos de fósforo orgánicos; los nitrofenoles y sus derivados; las formamidinas; las ureas; los compuestos del tipo de la piretrina y asimismo los carbamatos y  
15. los hidrocarburos clorados.

20. Con especial ventaja se combinan también los compuestos de la fórmula I con sustancias que ejerzan efecto reforzante. Ejemplos de tales compuestos son, entre otros: el butóxido de piperonilo, el éter propin lico, las propiniloximas, los propinilcarbamatos y propinilfosfonatos, el 2-(3,4-metilen-dioxifenoxi)-3,6,9-trioxaundecano y los S,S,S-tributilfosforotritioatos.

25. Los compuestos de la fórmula I pueden utilizarse por sí solos o junto con vehículos y/o suplementos apropiados. Los vehículos y los suplementos apropiados pueden ser sólidos o líquidos y corresponden a las materias que son corrientes en la técnica de

las formulaciones, como, por ejemplo, materias naturales o regeneradas, disolventes, dispersantes, humectantes, fijadores, espesantes, aglomerantes y/o abonos.

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

15. La preparación de agentes conformes a este invento se realiza de manera ya de sí conocida, por mixturación y/o molturación íntimas de materias activas de la fórmula I con las materias de vehículo adecuadas, eventualmente con adición de dispersantes y disolventes que sean inertes para las materias activas. Estas pueden hallarse y emplearse en las formas
20. de presentación siguientes:

Formas de presentación  
sólidas:

Agentes espolvoreables, agentes esparcibles, granulados (granulados de envoltura, granulados de impregnación y granulados homogéneos)

25.

Formas de presentación  
líquidas:

- a) Concentrados de materia activa dispersables en agua:  
polvos para aspersiones (polvos humectables),

pastas, emulsiones

b) Soluciones.

El contenido de materia activa en los agentes que se han descrito antes se halla entre 0,1 y 95 %.

5.

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

Agentes espolvoreables:

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

10.

a) 5 partes de materia activa y  
95 partes de talco;

15.

b) 2 partes de materia activa,  
1 parte de ácido silícico ultradisperso y  
97 partes de talco.

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

Granulado:

20.

Para preparar un granulado al 5 % se emplean las materias siguientes:

25.

5 partes de materia activa,  
0,25 partes de epiclorohidrina,  
0,25 partes de éter cetilpoliglicólico,  
3,50 partes de polietilenglicol y  
91 partes de caolín (de tamaño granular 0,3 a 0,8 mm).

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

Polvos para aspersiones:

10. Para preparar: a) un polvo para aspersiones al 40 %; b) y c) polvos para aspersiones al 25 %; y d) un polvo para aspersiones al 10 %, se emplean los ingredientes siguientes:
- a) 40 partes de materia activa,  
5 partes de ácido ligninsulfónico, sal sódica,  
15. 1 parte de ácido dibutilnaftalinsulfónico, sal sódica, y  
54 partes de ácido silícico;
  - b) 25 partes de materia activa,  
4,5 partes de ligninsulfonato cálcico,  
20. 1,9 partes de mezcla 1:1 de creta de Champagne e hidroxietilcelulosa,  
1,5 partes de dibutil-naftalinsulfonato sódico,  
19,5 partes de ácido silícico,  
19,5 partes de creta de Champagne y  
25. 28,1 partes de caolín;
  - c) 25 partes de materia activa,  
2,5 partes de isooctilfenoxi-polioxi-etanol,

- 1,7 partes de mezcla 1:1 de creta de Champagne e hidroxietilcelulosa,  
8,3 partes de silicato sódico de aluminio,  
16,5 partes de kieselgur y  
5. 46 partes de caolín;
- d) 10 partes de materia activa,  
3 partes de mezcla de las sales sódicas de sulfatos saturados de alcohol graso,  
10. 5 partes de condensado de ácido naftalinsulfónico y formaldehído y  
82 partes de caolín.

15. Se mezclan íntimamente las materias activas con las materias suplementarias en mezcladoras adecuadas y se muele en molinos y con rodillos correspondientes. Se obtienen así polvos para aspersiones que pueden diluirse con agua para formar suspensiones de cualquier concentración que se desee.

Concentrados emulgibles:

20. Para preparar: a) un concentrado emulgible al 10 %; b) un concentrado emulgible al 25 %; y c) un concentrado emulgible al 50 %, se emplean las materias siguientes:

25. a) 10 partes de materia activa,  
3,4 partes de aceite vegetal epoxidado,  
3,4 partes de un emulgente de combinación constituido por éter poliglicólico de alcohol graso y sulfonato de alquilarilo, sal cálcica,

- 40 partes de dimetilformamida y  
43,2 partes de xileno;
- b) 25 partes de materia activa,  
2,5 partes de aceite vegetal epoxidado,
5. 10 partes de una mezcla de sulfonato de  
alquilarilo y éter poliglicólico de  
alcohol graso,  
5 partes de dimetilformamida y  
57,5 partes de xileno;
10. c) 50 partes de materia activa,  
4,2 partes de éter tributilfenol-poliglicólico,  
5,8 partes de dodecibencensulfonato cálcico,  
20 partes de ciclohexanona y  
20 partes de xileno.

15. De tales concentrados pueden prepararse  
por dilución con agua emulsiones de cualquier concen-  
tración que se desee.

Agentes para rociadura:

20. Para preparar: a) un agente para rociadura  
al 5 % y b) un agente para rociadura al 95 %, se usan  
los ingredientes siguientes:

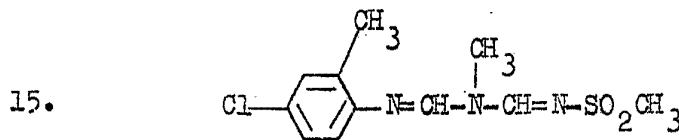
- a) 5 partes de materia activa,  
1 parte de epiclorohidrina y  
94 partes de bencina (de intervalo de ebulli-  
ción 160-190° C);
25. b) 95 partes de materia activa y  
5 partes de epiclorohidrina.

Ejemplo 1

Síntesis de N-(2-metil-4-clorofenil)-N'-metil-N"-metilsulfonil-1,3,5-triazapenta-1,4-dieno

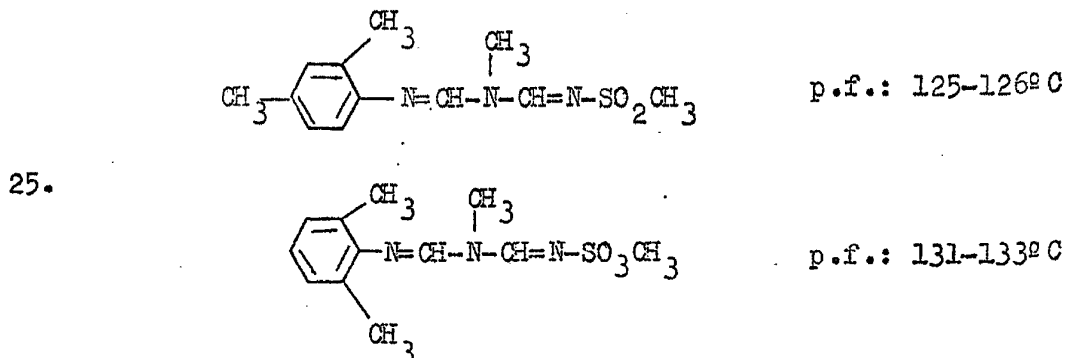
5. A una solución de 18,2 g de N-(2-metil-4-clorofenil)-N'-metil-formamidina en 60 cc de dioxano absoluto se añaden a gotas, a la temperatura del ambiente, 15,1 g de N-etoximetilen-metansulfonamida y se agita la solución durante una hora a 60° C.

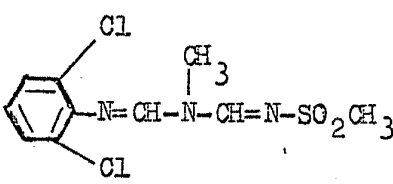
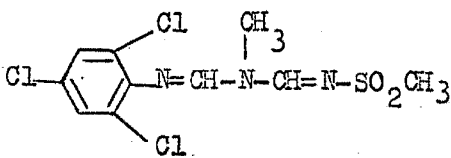
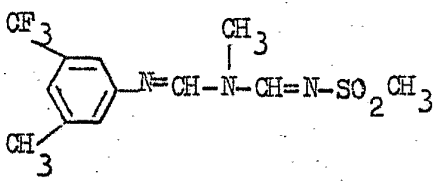
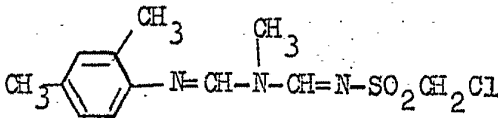
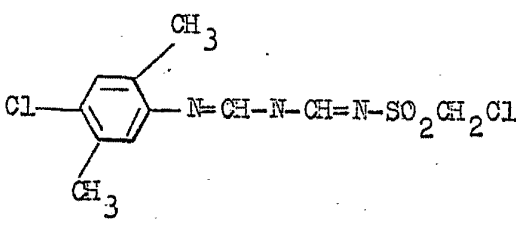
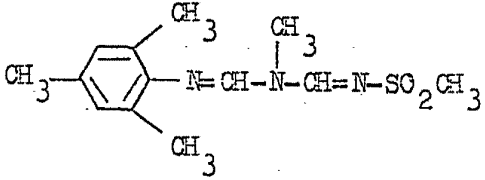
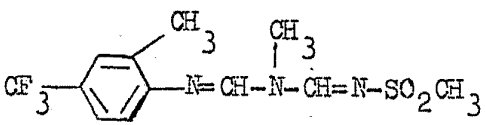
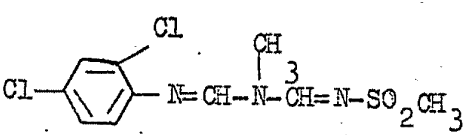
10. A continuación se concentra la mezcla reaccional y se recristaliza de tolueno el producto que ha cristalizado. Se obtiene el compuesto de la fórmula



en forma de polvo blanco, con punto de fusión de 142-143° C.

20. De manera análoga se preparan también los compuestos siguientes:



5.  p.f.: 163-164°C
5.  p.f.: 189-190°C
10.  p.f.: 157-158°C
10.  p.f.: 127-128°C
15.  p.f.: 167-169°C
20.  p.f.: 144-146°C
20.  p.f.: 154-155°C
25.  p.f.: 154-155°C

Ejemplo 2

A) Acción insecticida por ingestión

5. Se rociaron con una emulsión acuosa al 0,05 % de materia activa (obtenida de un concentrado emulgible al 10 %) unas plantas de algodón.

10. Una vez seca la empañadura, se poblaron las plantas de algodón con larvas L<sub>3</sub> de Spodoptera littoralis y de Heliothis virescens, respectivamente. La prueba se realizó a 24° C y con 60 % de humedad relativa del aire.

Los compuestos conformes al Ejemplo 1 mostraron en esta prueba buena acción insecticida por ingestión contra las larvas de Spodoptera y de Heliothis.

B) Acción insecticida sistémica

15. Para comprobar la acción sistémica se depositaron plantas de haba (Vicia faba) enraizadas en una solución acuosa (obtenida a partir de un concentrado emulgible al 10 %) de 0,01 % de materia activa. Al cabo de 24 horas se colocaron pulgones de las hojas (Aphis fabae) sobre las partes aéreas de los vegetales. Mediante un dispositivo especial se resguardaron los animales de la acción por contacto y los efectos gaseosos. La prueba se realizó a 24° C y con 70 % de humedad relativa del aire.

25. Los compuestos conformes al Ejemplo 1 mostraron en esta prueba acción insecticida sistémica contra Aphis fabae.

Ejemplo 3

Acción contra Chilo suppressalis

5. Se transplantaron a macetas de plástico de 17 cm de diámetro superior 6 plantas de arroz de la clase Caloro para cada maceta y se las crió hasta que tuvieron unos 60 cm de altura. La infestación con Chilo suppressalis (larvas L<sub>1</sub> de 3-4 mm de longitud) se realizó a los 2 días de la aplicación de la materia activa en forma de granulado (cantidad aplicada: 8 kg de sustancia activa por hectárea) al agua de arrozal. La evaluación de la acción insecticida se efectuó a los 10 días de la aplicación del granulado.

10. Los compuestos conformes al Ejemplo 1 mostraron eficacia contra Chilo suppressalis en esta prueba.

15.

Ejemplo 4

Acción acaricida

20. Doce horas antes de la prueba de la acción acaricida se cubrieron con un trozo de hoja infestado procedente de una cría en masa de Tetranychus urticae unas plantas de Phaseolus vulgaris. Los estadios móviles que se trasladaron fueron rociados con los preparados de ensayo emulsionados, por medio de un pulverizador de cromatografía, de modo que no se produjera escurrimiento del caldo de aspersion. Al cabo de 2 a 7 días se examinaron larvas, adultos y huevos bajo el

25.

binocular para contar los individuos vivos y los muertos y se expresó el resultado en tanto por ciento. Durante el "período de observación" las plantas tratadas se mantuvieron en cabinas de invernadero, a 25° C.

5. Los compuestos conformes al Ejemplo 1 resultaron eficaces contra adultos, larvas y huevos de Tetranychus urticae en esta prueba.

#### Ejemplo 5

##### Acción contra los nemátodos del suelo

10. Para comprobar la acción contra los nemátodos del suelo se añadieron las materias activas a tierra infectada por nemátodos de las células radiculares (Meloidogyne arenaria) y se mezcló íntimamente. En la tierra así preparada se plantaron inmediatamente después, en una serie de ensayos, plántones de tomate y, en otra serie de ensayos, se sembró después de 8 días de espera.

15. Para juzgar la acción nematicida se contaron al cabo de 28 días de la plantación, y respectivamente de la siembra, las agallas existentes en las raíces.

20. Las materias activas conformes al Ejemplo 1 mostraron en esta prueba buena acción contra Meloidogyne arenaria.

25.

#### Ejemplo 6

##### Acción contra las garrapatas

A) Rhipicephalus bursa

5. Se contaron en un tubito de vidrio cada vez 5 garrapatas adultas o respectivamente 50 larvas de garrapata y por 1 a 2 minutos se las sumergió en 2 cc de una emulsión acuosa de una serie de diluciones con 100, 10, 1 ó 0,1 ppm cada vez de la substancia en examen. Se cerró luego el tubito con una torunda de guata normalizada y se le puso cabeza abajo para que la emulsión de materia activa fuera absorbida por la guata.

10. La evaluación se efectuó para los adultos a los 2 semanas y para las larvas a los dos días. Para cada ensayo se efectuaron 2 repeticiones.

B) Boophilus microplus (larvas)

15. Con una serie de diluciones análoga a la de la prueba A) se efectuaron ensayos con 20 larvas cada vez, sensibles y respectivamente OP-resistentes. (La resistencia se refiere a la tolerancia para la diacinona.)

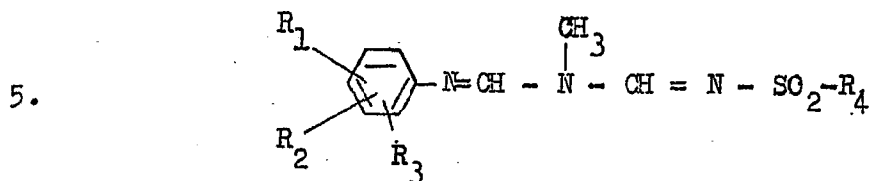
20. Los compuestos conformes al Ejemplo 1 mostraron en esta prueba eficacia contra los adultos y las larvas de Rhipicephalus bursa y contra las larvas sensibles u OP-resistentes de Boophilus microplus.

---

N O T A

25. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

1. Procedimiento para la preparación de un 1,3,5-triazapenta-1,4-dieno, de la fórmula general

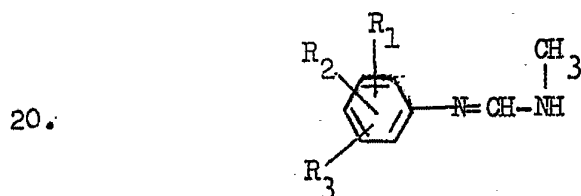


en la que

10.  $R_1$  hasta  $R_3$  significan cada uno hidrógeno, halógeno, alquilo de  $C_1-C_4$ , alcoxilo de  $C_1-C_4$ , trifluorometilo o ciano y

$R_4$  significa alquilo de  $C_1-C_4$ , eventualmente sustituido por halógeno,

15. que constituye la materia activa en la composición de agentes antiparasitarios, caracterizado por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula



con un compuesto de la fórmula



donde

$R_1$  hasta  $R_4$  tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes, y

$R$  representa alquilo de  $C_1-C_4$

64

2. Procedimiento para la preparacion de un  
1,3,5-triazapenta-1,4-dieno.

Según se describe y reivindica en la presente  
memoria descriptiva que consta de 18 hojas foliadas y  
5. escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 7 Diciembre 1977

p.a.

JAIME ISERN

p.p.

Firmado: JOSE F. NIETO

8