

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

ES

11

21

12

NUMERO

471.418

FECHA DE PRESENTACION

A1

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 27 30 273.4	5 de julio de 1.977	Rep. Federal Alemana.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO7D // A01N	

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES INSECTICIDAS A BASE DE ESTERES O-PIRIMIDINILICOS DE ACIDOS N,N-DIALQUILCARBAMICOS.

71 SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Dr. Fritz Maurer., Dr. Ingeborg Hammann., Dr. Bernhard Homeyer

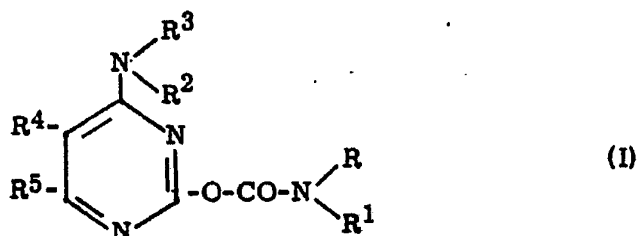
73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos ésteres O-pirimidinílicos de ácidos N,N-dialquil-carbámicos, útiles como insecticidas

5 Ya es conocido que ciertos ésteres O-pirimidinílicos de ácidos N,N-dimetil-carbámicos, por ejemplo el éster O-(2-isopropil-6-metil-pirimidin(4)il)ico, el éster O-(2-dimetil-amino-6-metil-pirimidin(4)ilico) del ácido N,N-dimetilcarbámico, tienen propiedades insecticidas (véanse la patente estadounidense No. 10 2.694.712 y la patente británica No. 1.181.657).

Ahora se han encontrado los nuevos ésteres O-pirimidinílicos de ácidos N,N-dialquil-carbámicos de fórmula (I)

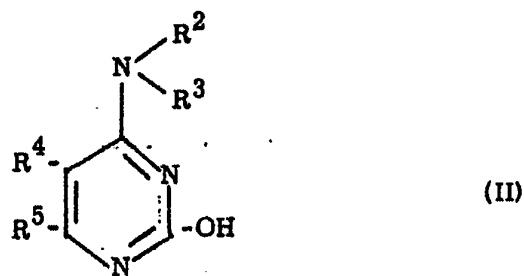


en la cual

15 R a R³ representan alquilos iguales o diferentes;
R⁴, hidrógeno, alquilo, alquiltio o halógeno, y
R⁵, hidrógeno o alquilo.

Estos nuevos compuestos se distinguen por sus propiedades insecticidas.

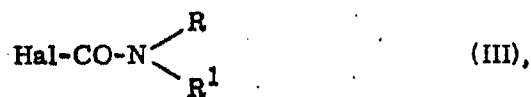
20 Además se ha encontrado que los ésteres O-pirimidinílicos de ácidos N,N-dialquilcarbámicos (I) se obtienen haciendo reaccionar 2-hidroxi-4-dialquilamino-pirimidinas de fórmula (II)



en la cual

R^2 a R^5 tienen los significados arriba indicados,

- 5 a) eventualmente en forma de sus sales de metales alcalinos o alcalino-térreos o eventualmente en presencia de un aceptor de ácidos, con halogenuros de ácidos N,N-dialquil-carbámicos de fórmula (III)



en la cual

R y R^1 tienen los significados arriba indicados y

- 10 Hal representa halógeno, preferiblemente cloro, eventualmente en presencia de un diluyente, o

- b) eventualmente en presencia de un diluyente, con fosgeno, y subsiguientemente con una amina de fórmula general (IV)



15 en la cual

R y R^1 tienen los significados arriba indicados,

eventualmente en presencia de un aceptor de ácidos.

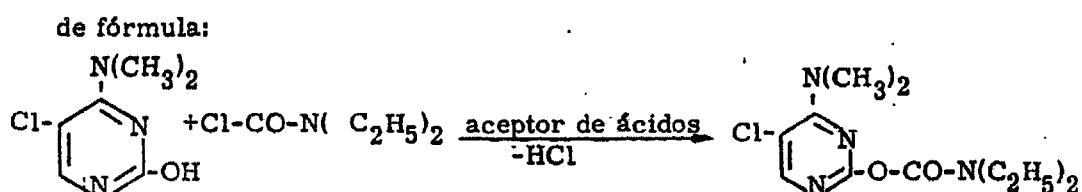
Sorprendentemente, los ésteres O-pirimi-

diflicos de ácidos N,N-dialquil-carbámicos según la invención tienen una acción insecticida mejor que los compuestos ya conocidos en la bibliografía, de constitución análoga e igual orientación de actividad, Por consiguiente, las sustancias según el presente invento representan un verdadero enriquecimiento de la técnica.

5

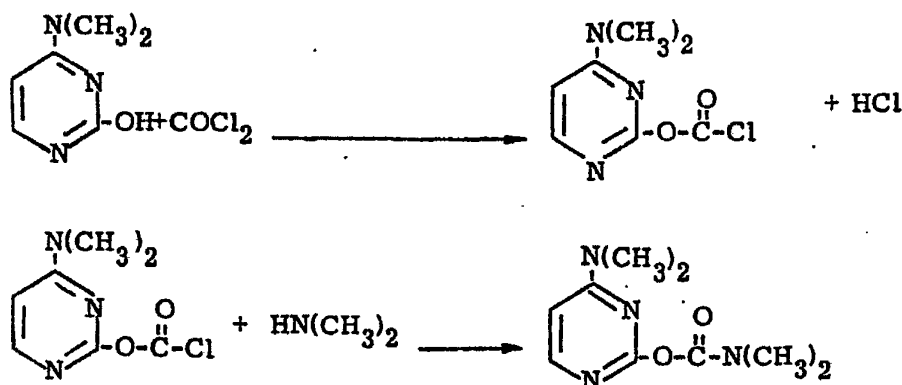
Si en la variante a) del procedimiento se emplean como materiales de partida, a título de ejemplo, la 2-hidroxi-4-dimetilamino-5-cloro-pirimidina y el cloruro de ácido N,N-diethylcarbámico, el desarrollo de la reacción puede representarse por el siguiente esquema

10



Si en la variante b) del procedimiento se emplean como materiales de partida, por ejemplo, la 2-hidroxi-4-dimetilamino-pirimidina, el fosgeno y la dimetilamina, el desarrollo de la reacción puede representarse por el siguiente esquema de fórmulas

15



Las sustancias de partida a emplear están definidas en forma general por las fórmulas (II), (III), y (IV). En las

mismas, sin embargo, representan de preferencia:

R^3 , restos alquilo iguales, lineales o ramificados de 1 a 6 átomos de carbono, particularmente metilo o etilo;

5 R^4 , hidrógeno, cloro, alquilo o alquiltio lineales o ramificados de 1 a 4 átomos de carbono en cada resto alquilo o alquiltio, particularmente de 1 o 2 átomos de carbono, y

R^5 , hidrógeno o alquilo lineal o ramificado de 1 a 4, particularmente de 1 ó 2 átomos de carbono.

Las 2-hidroxi-4-dialquilamino-pirimidinas

10 (II) a emplear como sustancias de partida, pueden ser preparadas según procedimientos conocidos en la bibliografía, y para el caso de que R^4 represente hidrógeno, alquilo o halógeno, a partir de los compuestos 2-halogenados correspondientes por saponificación, y para el caso de que R^4 represente alquiltio, a partir de las correspondientes 2-hidroxi-pirimidinas no sustituidas en la posición 5, disulfuro de dimetilo y cloruro de
15 sulfurilo, eventualmente en presencia de un disolvente.

Como ejemplos de las 2-hidroxi-4-dial-

quilamino-pirimidinas (II) pueden mencionarse en particular:

2-hidroxi-4-dimetilamino-pirimidina,

20 2-hidroxi-4-dietilamino-pirimidina,

2-hidroxi-4-dimetilamino-5-cloro-pirimidina,

2-hidroxi-4-dimetilamino-5-metil-pirimidina,

2-hidroxi-4-dimetilamino-5-metiltio-pirimidina,

2-hidroxi-4-dimetilamino-5-etiltio-pirimidina,

25 2-hidroxi-4-dimetilamino-5,6-dimetil-pirimidina,

2-hidroxi-4-dimetilamino-5-metiltio-6-metil-pirimidina,

2-hidroxi-4-dimetilamino-5-cloro-6-metil-pirimidina,

2-hidroxi-4-dietilamino-5-cloro-pirimidina,

2-hidroxi-4-dietilamino-5-metil-pirimidina,

5 2-hidroxi-4-dietilamino-5-metiltio-pirimidina,

2-hidroxi-4-dietilamino-5-etiltio-pirimidina,

2-hidroxi-4-dietilamino-5,6-dimetil-pirimidina,

2-hidroxi-4-dietilamino-5-metiltio-6-metil-pirimidina,

2-hidroxi-4-dietilamino-5-cloro-6-metil-pirimidina,

10 Los halogenuros de los ácidos N,N-dialquil-carbámicos (III) así como las aminas (IV) son conocidos en la bibliografía y pueden prepararse bien por métodos usuales.

Como ejemplos de los mismos pueden mencionarse en particular: los cloruros de los ácidos N,N-dimetil- y
15 N,N-dietil-carbámico, así como la dimetilamina y la dietilamina.

Los procedimientos para la producción de los compuestos según la invención se llevan a cabo preferiblemente empleando disolventes o diluyentes apropiados. Como tales entran en consideración
20 prácticamente todos los disolventes orgánicos inertes. A éstos pertenecen particularmente los hidrocarburos alifáticos y aromáticos eventualmente clorados, tales como el benceno, el tolueno, el xileno, la nafta, el cloruro de metileno, el cloroformo, el tetracloruro de carbono, el clorobenceno; los éteres, por ejemplo el éter dietílico, el éter dibutílico, el dioxano, además las cetonas, por ejemplo la acetona, la metiletilcetona, la
25 metilisopropilcetona y la metilisobutilcetona, y los nitrilos, tales como

el acetonitrilo y el propionitrilo.

Como aceptores de ácidos pueden utilizarse todos los usuales agentes ligadores de ácidos. Resultaron ser particularmente eficaces los carbonatos y alcoholatos alcalinos tales como los carbonatos, metilatos o etilatos de sodio y potasio; además, las aminas alifáticas, aromáticas o heterocíclicas, por ejemplo la trimetilamina, la trietilamina, la dimetilnilina, la dimetilbencilamina y la piridina.

La temperatura de la reacción puede ser variada dentro de un margen amplio. Por lo general se trabaja entre 0 y 100°C, preferiblemente entre 30 y 80°C.

La reacción se deja desarrollar en general a la presión normal.

Para la realización de la variante a) del procedimiento, se aplica el componente halogenuro de ácido carbámico preferiblemente en un exceso del 10 al 30%. En la mayoría de los casos se reúnen los componentes de la reacción en un disolvente orgánico en presencia de un aceptor de ácidos y se hierven con reflujo. En caso dado, se separa por filtración la parte no disuelta y el filtrado se concentra.

Los nuevos compuestos se presentan en forma cristalina y se caracterizan por su punto de fusión.

Como ya se ha mencionado varias veces, los ésteres O-pirimidinílicos de los ácidos N, N'-dialquil-carbámicos según la invención, se distinguen por una acción insecticida sobresaliente.

Siendo bien toleradas por las plantas y favorablemente tóxicos para animales de sangre caliente, las sustancias

activas se prestan para combatir parásitos animales, particularmente insectos, que se presentan 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 variedades normalmente sensibles y contra las resistentes, así como contra todos los estados o contra determinados estados de desarrollo.

Entre los parásitos arriba mencionados se encuentran:

- Del orden de los isópodos, p. ej. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*,
10 *Porcellio scaber*.
- Del orden de los diplópodos, p. ej. *Balniulus guttulatus*.
- Del orden de los quilópodos, p. ej. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*
- Del orden de los Symphyla, p. ej. *Scutigera immaculata*,
- Del orden de los tisanuros, p. ej. *Lepisma saccharina*.
- 15 Del orden de los Collembola, p. ej. *Onychiuros armatus*.
- Del orden de los ortópteros, p. ej. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*,
Leucophaea maderae, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa*
spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*,
Schistocerca gregaria.
- 20 Del orden de los dermápteros, p. ej. *Forficula auricularia*,
- Del orden de los isópteros, p. ej. *Reticulitermes spp.*,
- Del orden de Anoplura, p. ej. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus spp.*,
Pediculus humanus corporis, *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*
- Del orden de los Mallophaga, p. ej. *Trichodectes spp.*, *Damalinea spp.*
- 25 Del orden de los tisanópteros, p. ej. *Hercinothrips fermalis*, *Thrips tabaci*.
- Del orden de los heteróópteros, p. ej. *Eurygaster spp.*, *Dysdercus*

intermedius, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*,
Triatoma spp.

Del orden de los homópteros, p. ej. *Aleürodés brassicae*, *Bemisia tabaci*,
Trialeurodes vaporariorum, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*,

- 5 *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*,
Hyalopterus arundinis, *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*,
Rhopalosiphum padi, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix*
cincticeps, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nila-*
parvata lugens, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederæ*, *Pseudococcus*
10 spp., *Psylla* spp..

Del orden de los lepidópteros, p. ej. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus*
piniarius, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta*
padella, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*,
Lymantria spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis*
15 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 kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Cacoecia*
podana, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*,
20 *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.

- Del orden de los coleópteros, p. ej. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha domi-*
nica, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*,
Agelastica alni, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*,
Diabrotica spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria*
25 spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp.,

Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis,
Hypero postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp.,
Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus
hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes
5 spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis,
Costelytra zealandica.

Del orden de los himenópteros, p. ej. Diprion spp., Hoplocampa spp.,
Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

Del orden de los dípteros, p. ej. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp.,
10 Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala,
Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gnatophilus spp.,
Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus
spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp.,
Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa.

15 Del orden de los sifonápteros, p. ej. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp.,

Las sustancias activas pueden ser llevadas
a las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, polvos
para rociar, suspensiones, polvos, preparados de espolvorear, espumas,
pastas, polvos solubles, granulados, aerosoles, concentrados para prepara-
20 rar suspensiones y emulsiones, polvos desinfectantes de semillas, sustan-
cias naturales y sintéticas impregnadas con sustancias activas, microen-
capsulaciones en sustancias polímeras y recubrimientos para semillas;
también formulaciones para dispositivos de fumigación, tales como car-
tuchos, tarros y espirales para fumigar y similares, así como formula-
25 ciones de nebulización en frío y en caliente de volumen ultrabajo.

Estas formulaciones son producidas en forma conocida, por ejemplo mezclando las sustancias activas con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos, gases licuados bajo presión y/o vehículos sólidos, eventualmente empleando agentes tensioactivos, vale decir, emulgentes y/o agentes dispersantes y/o agentes espumantes. En caso de utilizarse el agua como diluyente pueden emplearse también, por ejemplo, disolventes orgánicos como disolventes auxiliares.

Entran en consideración esencialmente como disolventes líquidos: los hidrocarburos aromáticos, tales como el xileno, el tolueno, el benceno o los alquilnaftaleno, los hidrocarburos aromáticos o alifáticos clorados, tales como los clorobenceno, los cloroetilenos o el cloruro de metileno; hidrocarburos alifáticos, tales como el ciclohexano o las parafinas, p.ej. las fracciones de petróleo; los alcoholes, tales como el butanol o el glicol, así como sus éteres y ésteres; las cetonas, tales como la acetona, la metiletilcetona, la metilisobutiletetona o la ciclohexanona; los disolventes fuertemente polares, tales como la dimetilformamida y el sulfóxido de dimetilo, así como el agua; como diluyentes o vehículos gaseosos licuados, entendiéndose como tales aquellos líquidos que a la temperatura normal y a la presión normal son gaseosos, por ejemplo los gases impelentes de aerosoles, tales como los hidrocarburos halogenados, así como el butano, el propano, el nitrógeno y el dióxido de carbono; como vehículos sólidos: harinas de minerales naturales, tales como los caolines, las arcillas, el talco, la creta, el cuarzo, la atapulguita, la montmorillonita o la tierra de diatomeas, y harinas de minerales sintéticos, tales como la sílice altamente dispersa, la alúmina

y los silicatos; como vehículos sólidos para granulados: piedras naturales quebradas y fraccionadas, tales como la calcita, el mármol, la piedra pómez, la sepiolita, la dolomita, así como granulados sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas, así como granulados de material orgánico, tales como los aserrines, cáscaras de cocos, mazorcas de maíz y tallos de tabaco; como agentes emulsionantes y/o espumantes: emulgentes no ionógenos y aniónicos, tales como los ésteres de polioxietileno con ácidos grasos, los éteres de polioxietileno y alcoholes grasos, p.ej. éteres alquil-arilpoliglicólicos, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, arilsulfonatos, así como los hidrolizados de proteínas, como agentes dispersantes, p.ej. lejías de desecho de lignina, sulfito y metilcelulosa.

En las formulaciones pueden emplearse agentes adherentes, tales como la carboximetilcelulosa, los polímeros en polvo en granos o en forma de látices naturales y sintéticos, tales como la goma arábiga, el alcohol polivinílico y el acetato de polivinilo.

Pueden emplearse colorantes tales como pigmentos inorgánicos, p.ej. el óxido de hierro, el óxido de titanio, el azul de ferrocianuro, y colorantes orgánicos, tales como la alizarina, colorantes azoicos de ftalocianina metálica, y micronutrientes, tales como las sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.

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

Las sustancias activas según el invento se

aplican en sus formulaciones comerciales y/o como formas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones.

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

La aplicación se efectúa de la manera usual, adaptada a las formas de aplicación.

10 Ejemplo A

Ensayo con Myzus (acción por contacto)

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

Emulgente: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico

Para la producción de un preparado adecuado de sustancia activa, se mezcla 1 parte en peso de la sustancia activa con la cantidad indicada del disolvente que contiene la cantidad indicada del emulgente, y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

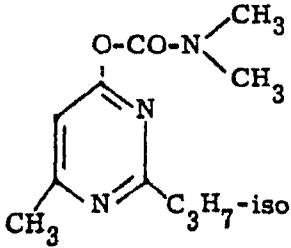
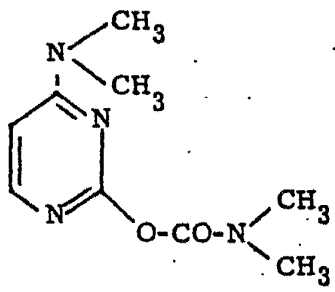
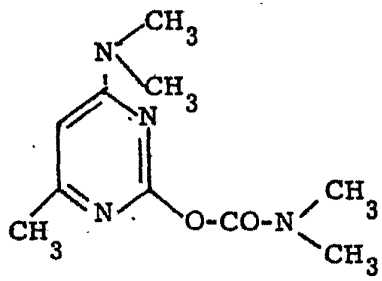
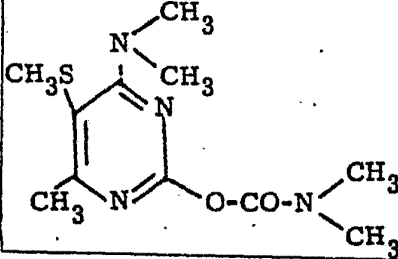
El preparado de sustancia activa se rocía sobre plantas de col (*Brassica oleracea*) fuertemente atacadas por el pulgón del duraznero (*Myzus persicae*), hasta la formación de gotas.

Al cabo de los períodos indicados, se determina el grado de destrucción en %, significando 100% que fueron muertos todos los pulgones, mientras que 0% significa que no fue muerto ninguno.

Las sustancias activas, sus concentraciones, los períodos de evaluación y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla A.

Tabla A
(Insectos dafinos para las plantas)

Ensayo con Myzus

Sustancias activas	Concentración de la sustancia activa en %	grado de destrucción en % el cabo de 1 día
 <p>(conocidas)</p>	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 50 0</p>
	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 70</p>
	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 40</p>
	<p>0,1 0,01 0,001</p>	<p>100 100 85</p>

Ejemplo B

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

Insecto de ensayo: *Myzus persicae*.

Disolvente: 3 partes en peso de acetona.

5 Emulgente: 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 de emulgente y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

10

La preparación de sustancia activa se mezcla 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 desde el suelo y transportada a las hojas.

15

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 mismo es de un 100% si están destruídos todos los animales de ensayo, y de un 0% si sigue viviendo el mismo número de insectos de ensayo que en las plantas testigo que crecen

20

25

en tierra no tratada.

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

Tabla B

(Efecto sistémico por vía de las raíces)

Myzus persicae

5

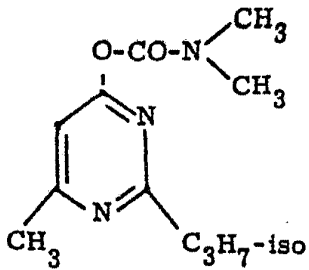
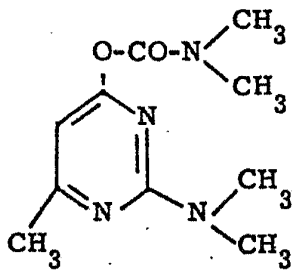
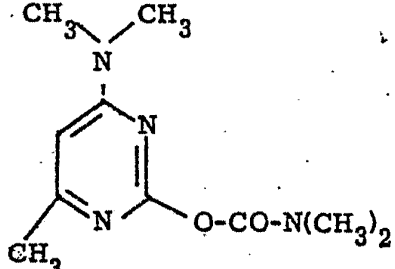
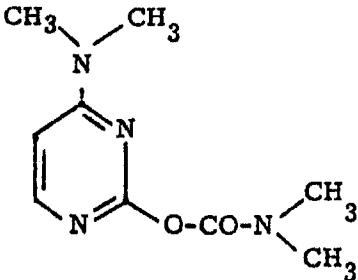
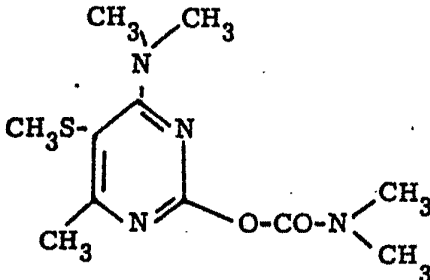
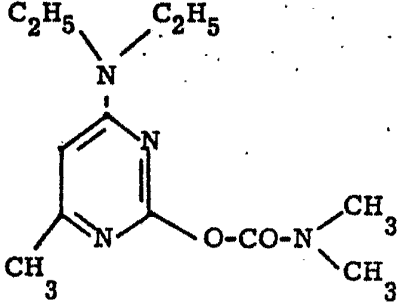
Sustancias activas	grado de destrucción en % con una concentración de la sustancia activa de 5 ppm.
 <p>(conocida)</p>	0
 <p>(conocida)</p>	0
	100

Tabla B (continuación)

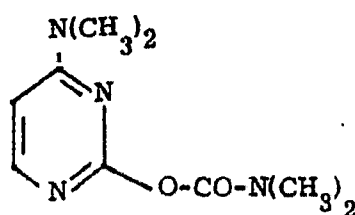
(Efecto sistémico por vía de las raíces)

Myzus persicae

Sustancias activas	grado de destrucción en % con una concentración de la sustancia activa de 5 ppm.
 <p>Chemical structure of 1,1-dimethyl-2-(dimethylcarbamoyloxy)pyridine. It consists of a pyridine ring with a dimethylamino group (-N(CH₃)₂) at the 1-position and a dimethylcarbamoyloxy group (-O-CO-N(CH₃)₂) at the 2-position.</p>	100
 <p>Chemical structure of 1,1-dimethyl-2-(dimethylcarbamoyloxy)-4-methyl-5-(methylsulfanyl)pyridine. It consists of a pyridine ring with a dimethylamino group (-N(CH₃)₂) at the 1-position, a dimethylcarbamoyloxy group (-O-CO-N(CH₃)₂) at the 2-position, a methyl group (-CH₃) at the 4-position, and a methylsulfanyl group (-S-CH₃) at the 5-position.</p>	100
 <p>Chemical structure of 1,1-diethyl-2-(dimethylcarbamoyloxy)-4-methylpyridine. It consists of a pyridine ring with a diethylamino group (-N(C₂H₅)₂) at the 1-position, a dimethylcarbamoyloxy group (-O-CO-N(CH₃)₂) at the 2-position, and a methyl group (-CH₃) at the 4-position.</p>	100

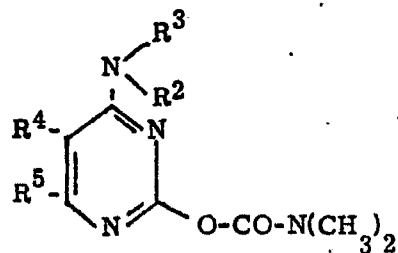
Ejemplos de preparacion

Ejemplo 1



Una mezcla de 14 g (0,1 mol) de 2-hi-
5 droxi-4-dimetilamino-pirimidina, 16,6 g (0,12 moles) de carbonato de potasio
200 ml de cloroformo y 12,8 g (0,12 moles) de cloruro de ácido N,N-
dimetilcarbámico se hierve a reflujo durante 20 horas. Luego se separa
lo no disuelto por filtración y el filtrado se concentra por evaporación
en vacío. Quedan 17,6 g (84% de la teoría) del éster O-(4-dimetilamino-
10 pirimidin(2)ico) del ácido, N,N-dimetilcarbámico en forma de cristales
de color pardo claro con punto de fusión de 92°C.

Análogamente al ejemplo 1 pueden prepara-
rarse los siguientes compuestos de fórmula



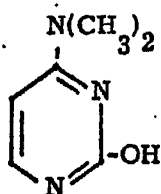
Ej. No.	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	rendimiento (% del teórico)	punto de fusión (°C)
2	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	89	134
3	CH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃	43	74
4	CH ₃	CH ₃	SCH ₃	CH ₃	82	66
5	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	88	70
6	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃		
7	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H		

Las 2-hidroxi-4-dialquilamino-pirimidinas

(II) a emplear como materiales de partida, pueden prepararse, por ejemplo, como sigue:

5

Ejemplo a):



15,8 g (0,1 mol) de 2-cloro-4-dimetil-

10

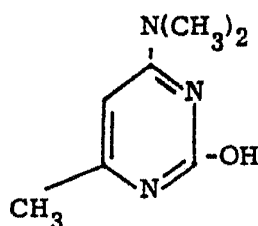
amino-pirimidina (véase la preparación en J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1971; página 457) se hierven a reflujo durante 4 horas junto con 16,4 g (0,2 moles) de acetato de sodio en 100 ml de ácido acético glacial. Luego se elimina el disolvente por destilación en vacío, se mezcla el residuo con 150 ml de agua y se vuelve a concentrar por evaporación. Se disuelve el residuo en 150 ml de agua y se extrae tres veces con 100 ml de cloroformo cada vez. Las fases orgánicas se deshidratan con sulfato de sodio y luego se

elimina el disolvente por destilación en vacío. Quedan 9,3 g (68% de la teoría) de 2-hidroxí-4-dimetilamino-pirimidina en forma de cristales incoloros con un punto de fusión de 242°C.

Análogamente al ejemplo a) pueden pre-

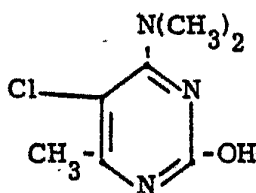
5 pararse los siguientes compuestos:

Ejemplo b):



con un rendimiento del 88% y punto de fusión 265°C.

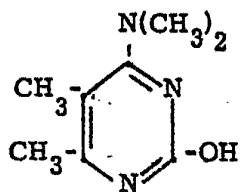
Ejemplo c):



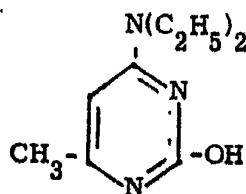
10

con un rendimiento del 51% y punto de fusión 234°C.

Ejemplo d):

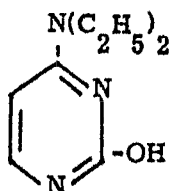


Ejemplo e):



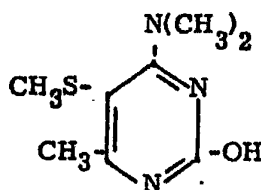
con un rendimiento del 89% y punto de fusión 208°C.

Ejemplo f):



5

Ejemplo g):



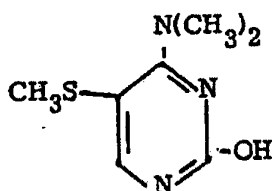
10 A una solución de 4,7g (0,05 moles) de disulfuro de dimetilo en 150 ml de cloruro de metileno se le agregan a -20°C 6,8 g (0,05 moles) de cloruro de sulfurilo en el transcurso de 30 minutos. Al cabo de 20 minutos se agrega esta solución de a gotas y a -10°C a una suspensión de 17g (0,1 mol) de sal sódica de 2-hidroxi-4-dimetilamino-6-metil-pirimidina en 200 ml de cloruro de metileno. Entonces se agita la mezcla durante 18 horas más a la temperatura ambiente.

Subsiguientemente se extrae la solución con 200 ml de agua, se deshidrata la fase orgánica con sulfato de sodio y se elimina el disolvente por destilación en vacío. Quedan 8,8g (45% de la teoría) de 2-hidroxi-4-dimetilamino-5-metiltio-6-metil-pirimidina en forma de cristales incoloros de punto de fusión 209°C.

5

Análogamente al ejemplo g) puede prepararse:

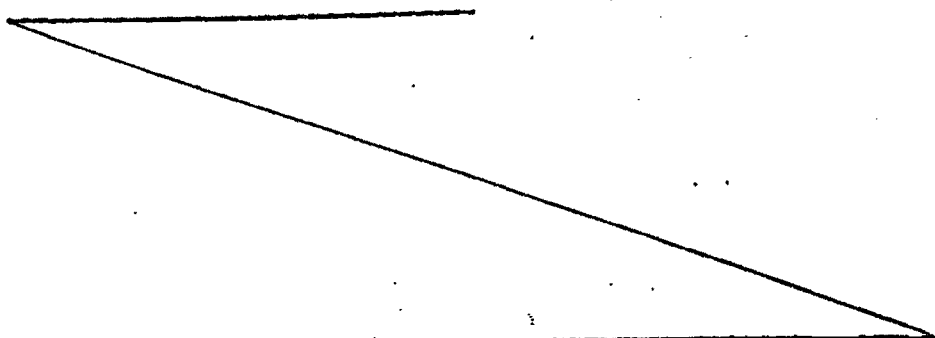
Ejemplo h):



10

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

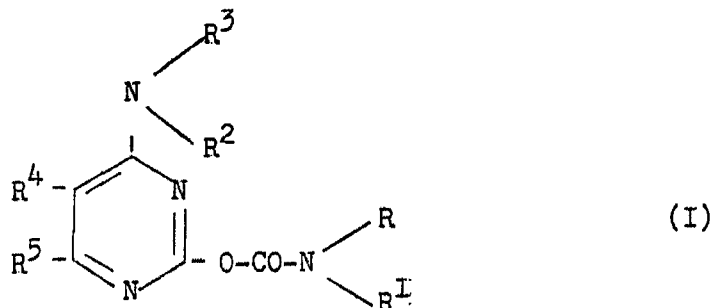
15



REIVINDICACIONES

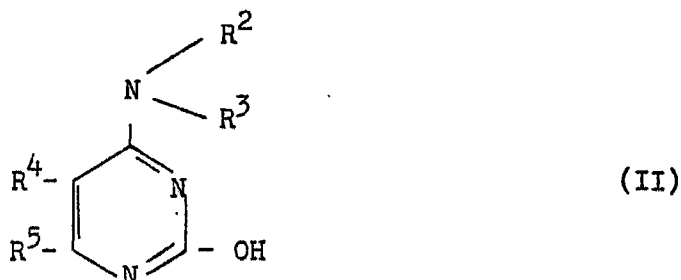
1.- Procedimiento para la obtención de composiciones insecticidas a base de ésteres O-pirimidinílicos de ácidos N,N-dialquilcarbámicos, de fórmula (I)

5



en la cual R a R³ representan grupos alquilo iguales o diferentes; R⁴ es hidrógeno, alquilo, alquiltio o halógeno; y R⁵ es hidrógeno o alquilo; caracterizado porque en una primera etapa se hacen reaccionar 2-hidroxi-4-dialquilamino-pirimidinas de fórmula (II)

10



en la cual R² a R⁵ tienen los significados arriba indicados, a) eventualmente en forma de sus sales de metales alcalino o alcalinotérreos o eventualmente en presencia de un aceptor de ácidos, con halogenuros de ácidos N,N-dialquil-carbámicos de fórmula (III)

15



en la cual R y R¹ tienen los significados arriba indicados y Hal representa halógeno preferiblemente cloro, eventualmente en presencia de un diluyente, ó

5 b) eventualmente en presencia de un diluyente, con fosgeno, y subsiguientemente con una amina de fórmula general IV



10 en la cual R y R¹ tienen los significados arriba indicados, eventualmente en presencia de un aceto de ácidos, y en una segunda etapa se mezclan con diluyentes o agentes tensioactivos.

2.- Procedimiento para la obtención de composiciones insecticidas a base de ésteres O-pirimidinílicos de ácidos N,N-dialquilcarbámicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15 Esta Memoria consta de 23 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 MAR. 1979

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ AGUIRRE Y PARRA
Sr. Pa. Remador J. Saa. Dize

