

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	473737	10	A 1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION			

(Case 5-11350/=)

PATENTE DE INVENCION

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

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		11911/77	29 Septiembre 1.977		Suiza

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			A01N//C07C		

63	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE TRIAZAPENTADIENOS"

71	SOLICITANTE (S)
	CIBA-GEIGY AG

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	BASILEA (Suiza)

72	INVENTOR (ES)
	Dr. Odd Kristiansen - Dr. Dieter Dürr

73	TITULAR (ES)
	CIBA-GEIGY AG

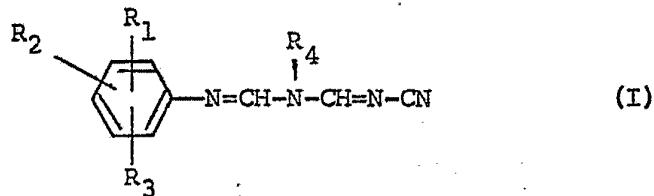
74	REPRESENTANTE
	D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

DESCRIPCIÓN

Este invento se refiere a triazapentadienos y sus sales con ácidos inorgánicos y orgánicos, al procedimiento para su síntesis y a su empleo en la lucha contra los parásitos.

5.

Estos triazapentadienos tienen la fórmula



10.

en la que

R_1 , R_2 y R_3 significan cada uno hidrógeno, halógeno, alquilo de C_1-C_3 o trifluorometilo y R^4 significa alquilo de C_1-C_4 .

15.

Por halógeno se entienden aquí flúor, cloro, bromo o yodo.

20.

Los grupos alquílicos que entran en cuenta para R_1 , R_2 y R_3 pueden ser de cadena lineal o ramificados. Ejemplos de tales grupos son, entre otros, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo normal, isobutilo, butilo secundario y butilo terciario.

25.

Para la formación de las sales entran en cuenta ácidos inorgánicos como por ejemplo HCl, H_2SO_4 , HBr y H_3PO_4 y ácidos orgánicos como por ejemplo los ácidos mono-, di- y tri-carboxílicos saturados e insaturados, como el ácido fórmico, el acético, el oxálico,

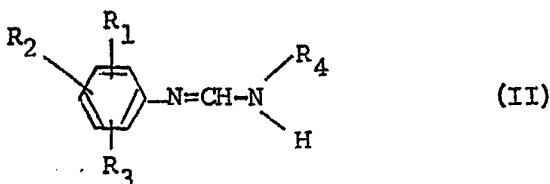
el ftálico, el succínico y el cítrico.

Se prefieren en virtud de su acción los compuestos de la fórmula I en los que R_1 y R_2 significan cada uno cloro, bromo, metilo o trifluorometilo,

5. R_3 significa hidrógeno y R_4 significa metilo.

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

10.

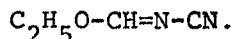


en la que

15.

R_1 hasta R_4 tienen el mismo significado que se les ha atribuido para la fórmula I,

con el compuesto de la fórmula



20.

El procedimiento se realiza a temperatura de 0 a 120° C, preferentemente de 20 a 100° C, con presión normal o elevada y en un disolvente o diluyente que sea inerte.

25.

Como disolventes o diluentes son aptos, por ejemplo, los éteres y los compuestos etéreos, como el éter dietílico, el éter dipropílico, el dioxano, el dimetoxietano y el tetrahydrofurano; las

- amidas, como las carbonamidas N'n-dialquiladas; los hidrocarburos alifáticos, los aromáticos y asimismo los halogenados, especialmente 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 metiletilcetona.
5. El procedimiento puede realizarse también en solución acuosa. Las materias de partida de la fórmula II son conocidas o pueden sintetizarse por procedimientos conocidos.
10. Los compuestos de la fórmula I son aptos para combatir a parásitos animales y vegetales de diversa índole. Así, poseen propiedades nematocidas y pueden utilizarse, por ejemplo, para combatir a los nemátodos fitopatógenos. Son aptos también para combatir a los virus, las bacterias y los hongos
15. fitopatógenos.

En particular, los compuestos de la fórmula I son aptos para combatir a los insectos, los ácaros fitopatógenos y las garrapatas, por ejemplo los de los órdenes de lepidópteros, coleópteros, homópteros, heterópteros, dípteros, acáridos, tisanópteros, ortópteros, anopluros, sifonápteros, malófagos, tisanuros, isópteros, psocópteros e himenópteros.

20.

Sobre todo, los compuestos de la fórmula I son aptos para combatir a los insectos perjudiciales para las plantas, especialmente los insectos que las devoran, en las plantaciones de adorno y de utilidad,

25.

particularmente 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 e insecticida puede ampliarse considerablemente y acomodarse a circunstancias determinadas mediante la adición de otros insecticidas y/o acaricidas. Como 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 los hidrocarburos clorados.

15.

20.

Con especial ventaja los compuestos de la fórmula I se combinan también con sustancias que ejercen 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-metilendioxi-fenoxi)-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 apropiados y/o materias suplementarias apropiadas. Los vehículos apropiados y las materias suplementarias apropiadas pueden ser sólidos o líquidos y corresponden a las materias que son corrientes en la técnica de las formulaciones, como, por ejemplo, substancias naturales o regeneradas, disolventes, dispersantes, humectantes, fijadores, espesantes, ligantes y/o abonos. Para la aplicación, los compuestos de la fórmula I pueden elaborarse en forma de agentes de espolvoreo, concentrados emulgibles, granulados, dispersiones, sprays, soluciones o suspensiones con la formulación habitual que pertenece al conocimiento común de la técnica de las aplicaciones. Cabe citar además los "cattle dips", o baños de ganado, y los "spray races", o pasajes de aspersion, en los cuales se emplean preparaciones acuosas.
- 5.
- 10.
- 15.

- La preparación de agentes conformes a este invento se realiza de manera ya conocida por mixturación y/o molturación íntimas de materias activas de la fórmula I con las materias de vehículo apropiadas, eventualmente con adición de dispersantes o disolventes que sean inertes para las materias activas. Estas pueden hallarse y emplearse en las formas de elaboración siguientes:
- 20.
- 25.

Formas de elaboración

sólidas: Agentes de espolvoreo, agentes de esparcimiento, granulados (granulados de envoltura, granulados de impregnación y granulados homogéneos)

5.

Formas de elaboración

líquidas:

- a) Concentrados de materia activa dispersables en agua:
- polvos para aspersiones (polvos humectables), pastas, emulsiones
- b) Soluciones.

10.

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

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

Agentes de espolvoreo

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

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

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

Granulado

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

5. 5 partes de materia activa,
 0,25 partes de epiclorohidrina,
 0,25 partes de éter cetilpoliglicólico,
 3,50 partes de polietilenglicol y
10. 91 partes de caolín (de tamaño granular
 0,3 a 0,8 mm).

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

Polvos para aspersiones

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 usan los ingredientes siguientes:

- a) 40 partes de materia activa,
 5 partes de ácido ligninsulfónico, sal sódica,
25. 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,
 - 1,9 partes de mezcla 1:1 de creta de Champagne e hidroxietilcelulosa,
- 5. 1,5 partes de dibutil-naftalinsulfonato sódico,
 - 19,5 partes de ácido silícico,
 - 19,5 partes de creta de Champagne y
 - 28,1 partes de caolín;
- 10. c) 25 partes de materia activa,
 - 2,5 partes de isooctilfenoxi-polietilen-etanol,
 - 1,7 partes de mezcla 1:1 de creta de Champagne e hidroxietilcelulosa,
 - 8,3 partes de silicato sódico de aluminio,
- 15. 16,5 partes de kieselgur y
 - 46 partes de caolín;
- d) 10 partes de materia activa,
 - 3 partes de mezcla de las sales sódicas de sulfatos de alcohol graso saturados,
- 20. 5 partes de condensado de ácido naftalín-sulfónico y formaldehído y
 - 82 partes de caolín.

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

Concentrados emulgibles

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:

5. a) 10 partes de materia activa,
3,4 partes de aceite vegetal epoxidado,
3,4 partes de un emulgente de combinación,
constituído por éter poliglicólico de
10. alcohol graso y alquilarilsulfonato,
sal cálcica,
40 partes de dimetilformamida y
43,2 partes de xileno;
- b) 25 partes de materia activa,
15. 2,5 partes de aceite vegetal epoxidado,
10 partes de una mezcla de sulfonato de
alquilarilo y éter poliglicólico de
alcohol graso,
5 partes de dimetilformamida y
20. 57,5 partes de xileno;
- c) 50 partes de materia activa,
4,2 partes de éter tributilfenol-poliglicólico,
5,8 partes de dodecibencensulfonato cálcico,
20 partes de ciclohexanona y
25. 20 partes de xileno.

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

Agentes de nebulización

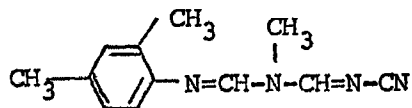
Para preparar: a) un agente de nebulización al 5 % y b) un agente de nebulización al 95 %, se emplean los ingredientes siguientes:

5. a) 5 partes de materia activa,
1 parte de epiclorohidrina y
94 partes de bencina (de intervalo de ebullición 160-190° C);
- b) 95 partes de materia activa y
10. 5 partes de epiclorohidrina.

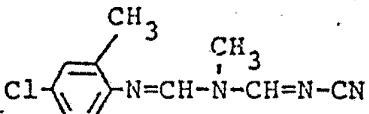
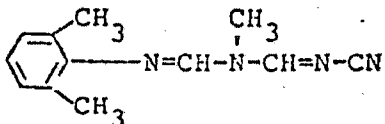
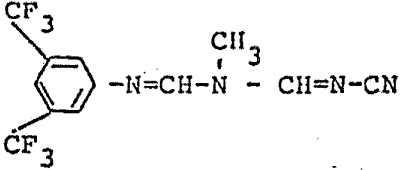
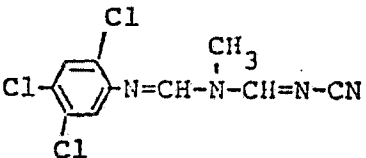
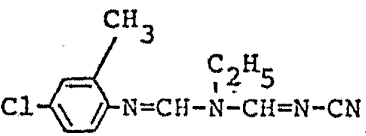
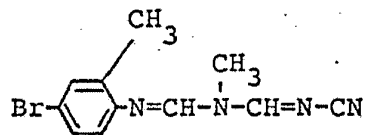
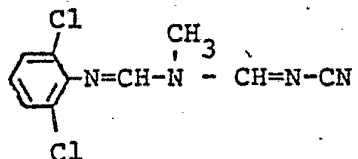
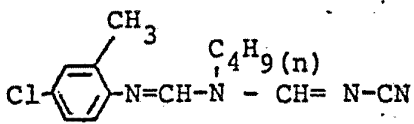
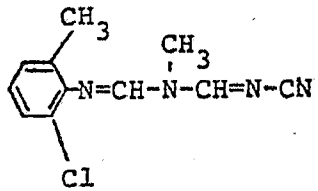
Ejemplo 1

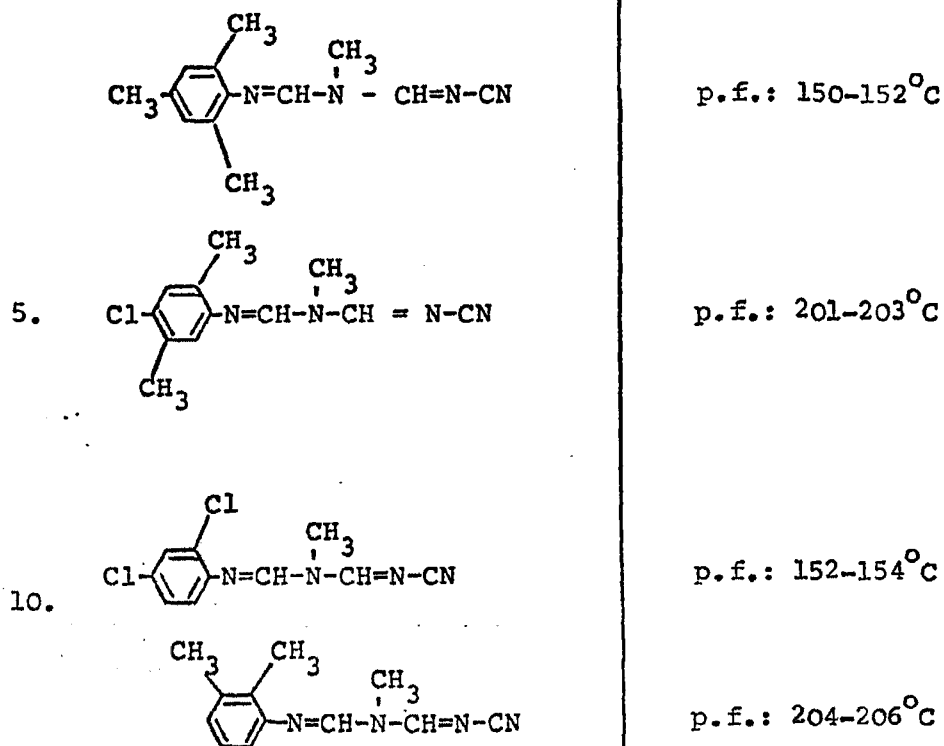
A una solución de 8,1 g de N-metil-N'-(2,4-dimetilfenil)-formamidina en 50 cc de dioxano absoluto se añade a gotas, a la temperatura del ambiente, una solución de 5 g de etoximetilencianamida. Después de dos horas de agitación, se separa por filtración la substancia precipitada y se la lava con éter. Se obtiene el compuesto de la fórmula

20.



con punto de fusión de 170-171° C. De manera análoga se producen los compuestos siguientes:

		p.f.: 212-214°C
5.		p.f.: 164-167°C
		p.f.: 181-183°C
10.		p.f.: 198-202°C
15.		p.f.: 151-154°C
		p.f.: 198-200°C
20.		p.f.: 147-150°C
25.		p.f.: 98-100°C
		p.f.: 141-143°C



15.

Ejemplo 2

A) Acción insecticida por ingestión

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

20.

Una vez seca la empañadura, se poblaron las plantas de algodón unas con larvas L₃ de Spodoptera littoralis y otras con larvas L₃ de Heliothis virescens. La prueba se realizó a 24° C y con 60 % de humedad relativa del aire.

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

5. B) Acción insecticida sistémica

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

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

Ejemplo 3

20. Acción contra Chilo suppressalis

Se transplantaron a macetas de plástico de 17 cm de diámetro superior 6 plantas para cada una, de la clase Caloro, y se criaron éstas hasta una altura de 60 cm aproximadamente. La infestación con Chilo suppressalis (larvas L₁ de 3-4 mm de longitud) se

- efectuó a los dos días de la aplicación de la materia activa, en forma de granulado (cantidad aplicada: 8 kg de substancia activa por hectárea) al agua de arrozal. La evaluación de la acción insecticida se realizó a los 10 días de la aplicación del granulado.
- 5.

Los compuestos conformes al Ejemplo 1 resultaron eficaces en esta prueba contra Chilo suppressalis.

Ejemplo 4

10. 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 por medio
15. de un pulverizador de cromatografía con los preparados de ensayo emulsionados, procediendo de modo que no se produjera escurrimiento del caldo de aspersión. Al cabo de 2 a 7 días se examinaron bajo el binocular larvas, adultos y huevos para comprobar los individuos
20. vivos y los muertos, y el resultado se expresó en tanto por ciento. Durante el "período de latencia" las plantas tratadas se mantuvieron en cabinas de invernadero a 25° C.

- Los compuestos conformes al Ejemplo 1 resultaron eficaces en esta prueba contra los adultos, las larvas y los huevos del Tetranychus urticae.
- 25.

Ejemplo 5

Acción contra los nemátodos del suelo

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

- Para juzgar la acción nematocida, a los 28 días de la plantación, y respectivamente de la siembra, se contaron las agallas existentes en las raíces. En esta prueba, las materias activas conformes al Ejemplo 1 mostraron buena acción contra Meloidogyne arenaria.
- 15.

Ejemplo 6

Acción contra las garrapatas

A) Rhipicephalus bursa

20. Se contaron en un tubito de vidrio cada vez 5 garrapatas adultas o respectivamente 50 larvas de garrapata y se las sumergió por 1 a 2 minutos en 2 cc de una emulsión acuosa de una serie de diluciones con 100, 10, 1 o 0,1 ppm, respectivamente, de la sustancia de ensayo.
25. Se cerró luego el tubito con una torunda de guata conforme a las normas y se le puso

cabeza abajo para que la emulsión de materia activa fuera absorbida por la guata.

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

B) Boophilus microplus (larvas)

10. Se efectuaron ensayos con una serie de diluciones análoga a la de la prueba A) con cada vez 20 larvas sensibles y respectivamente 20 OP-resistentes. (La resistencia se refiere a la tolerancia para la diacínona). Los compuestos conformes al Ejemplo 1 resultaron eficaces en esta prueba contra los adultos y las larvas de Rhipicephalus bursa y contra las larvas sensibles y respectivamente OP-resistentes de Boophilus
15. microplus.

Ejemplo 7

Acción contra Erysiphe graminis sobre Hordeum vulgare

20. Con un caldo para aspersiones (0,05 % de substancia activa) hecho de polvo para aspersiones de la materia activa se rociaron unas plantas de cebada de unos 8 cm de altura. A las 48 horas se espolvorearon con conidios del hongo las plantas tratadas. Se depositaron éstas en un invernadero a unos 22° C y al cabo de 10 días se dictaminó el ataque micótico.

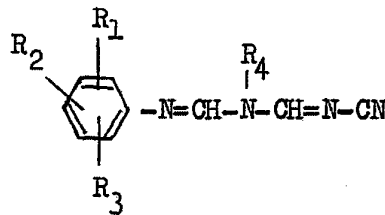
25. Los compuestos conformes al Ejemplo 1 resultaron en esta prueba eficaces contra Erysiphe graminis.

N O T A

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

- 1. Procedimiento para la preparación de triazapentadienos, de la fórmula general

5.



10.

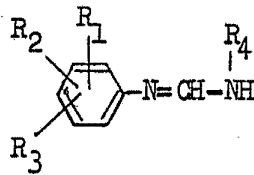
en la que

R_1 , R_2 y R_3 significan cada uno hidrógeno, halógeno, alquilo de C_1-C_3 o trifluorometilo y R_4 significa alquilo de C_1-C_4 ,

15.

que constituye el componente activo en la composición de agentes para combatir parásitos animales y vegetales, en especial insectos y representantes del orden Acarina, caracterizado por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula

20.

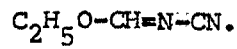


en la que

25.

R_1 hasta R_4 tienen el mismo significado que en la fórmula general, con el compuesto de la fórmula

173737



2. Procedimiento para la preparación de triaza-pentadienos.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 19 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 28 de Septiembre de 1978

p.a.

JAIMÉ ISER.

D. P.



Procurador: JESUS PICAZO