

ES	(11) NUMERO 48 39 10	(10) A1
(22)	FECHA DE PRESENTACION - 5 SEP. 1979	



Inscrito el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sentación y según el con-
tenido de la Memoria adjunta. (Case 5-12017/1-3)

ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
9374/78-2	Septiembre 1978	Suiza
3481/79-2	Febrero 1.979	Suiza
7310/79-6	9 Agosto 1.979	Suiza

CADUCADO

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07D 249/12 A01N 9/22	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(54) TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 1-N,N-DIMETILCARBAMOIL-3(5)-AL- QUIL-5(3)-ALQUILTIO-ALQUILTIO-1, 2, 4-TRIAZOLES"
--

(71) SOLICITANTE (S) CIBA-GEIGY AG

CONSEJO DEL SOLICITANTE BASILEA (Suiza)
--

(72) INVENTOR (ES) Dr. Odd Kristiansen - Dr. Jozef Drabek
--

(73) TITULAR (ES) CIBA-GEIGY AG

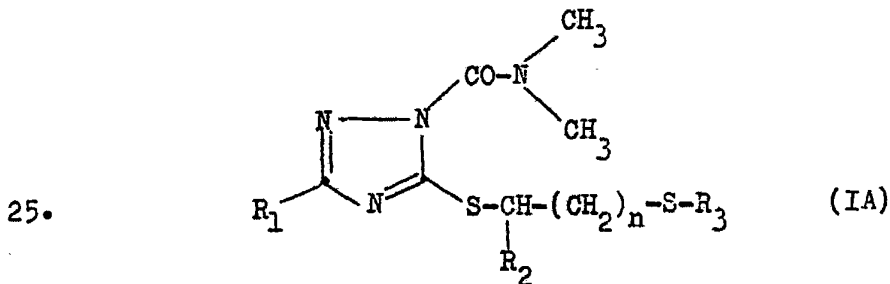
(74) REPRESENTANTE D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.
--

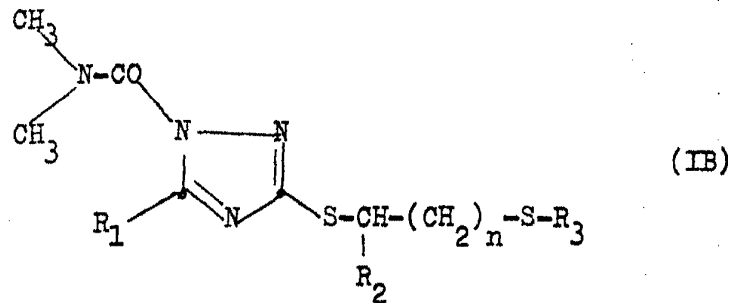
DESCRIPCIÓN
=====

5. Este invento se refiere a nuevos 1-N,N-dimetilcarbamoil-3(5)-alquil-(5(3)-alquiltioalquiltio-1,2,4-triazoles que ejercen una acción contra los parásitos, a un procedimiento para sintetizarlos, a agentes antiparasitarios que contienen como componente activo los nuevos compuestos y a un procedimiento para combatir a los parásitos con empleo de dichos triazoles.

10. 1-N,N-dialquilcarbamoil-3(5)-alquil-5(3)-hidrocarbiltio-1,2,4-triazoles con acción pesticida, sobre todo insecticida, son conocidos (véase por ejemplo las patentes norteamericanas 3.308.131 y 4.066.774 y la patente británica 1.510.636). En virtud del invento que ahora va a exponerse aquí se preparan compuestos de este tipo novedosos que ejercen acción muy buena contra los insectos y que a causa de sus ventajosas propiedades biológicas son especialmente aptos para el uso práctico.

20. Los nuevos 1-N,N-dimetilcarbamoil-3(5)-alquil-5(3)-alquiltioalquiltio-1,2,4-triazoles de este invento corresponden a las fórmulas IA o IB





5. en las cuales
- R_1 significa un grupo de isopropilo, s-butilo o tercibutilo o un grupo de ciclopropilo eventualmente substituído por metilo,
 - R_2 significa un átomo de hidrógeno o un grupo de metilo,
 - R_3 significa un grupo de alquilo de C_1-C_4 y
 - n significa el número 0 o 1.

- 10.
- Los grupos alquílicos que entran en consideración para R_3 son los grupos de metilo, etilo, n-propilo e isopropilo, así como los grupos de butilo normal, isobutilo, s-butilo y tercibutilo.
- 15.

En los compuestos de las fórmulas IA y IB se prefieren los tipos siguientes de substituyentes y de combinaciones de éstos entre sí:

- 20.
- 1) Para R_1 : propilo, tercibutilo, ciclopropilo, 1-metil-ciclopropilo y 2-metil-ciclopropilo; en particular, tercibutilo;
 - 2) Para R_2 : metilo y etilo; en particular, metilo.

- 25.
- Los compuestos conformes a este invento pueden hallarse en forma de isómeros de las fórmulas

- IA y IB expuestas antes. Por el procedimiento de producción que aquí se describe se obtienen mezclas de estos dos isómeros, y en ciertos casos (por ejemplo, con compuestos en los que R_1 es tercibutilo o 1- o 2-metil-ciclopropilo, y particularmente con aquellos en los que R_2 representa hidrógeno) la mayor parte de la mezcla o aproximadamente todo el producto consiste en 3-alquil-5-alquiltioalquiltio-isómero de la fórmula IA. Tales mezclas de isómeros pueden resolverse en las formas isoméricas individuales por métodos conocidos (por ejemplo, mediante separación cromatográfica). Sin embargo, ambos isómeros de las fórmulas IA y IB se emplean convenientemente siempre en forma de sus mezclas inseparadas tal como se producen por el procedimiento aquí descrito. Dentro del concepto de este invento deben entenderse por consiguiente tanto los isómeros individuales de las fórmulas IA y IB como las mezclas de ellos.

- Los compuestos de las fórmulas Ia y IB abarcados por este invento se distinguen por excelente acción insecticida. En particular, estos compuestos presentan acción sistémica muy buena, como también por contacto, contra los insectos chupadores, por ejemplo los del orden Homoptera y sobre todo los de la familia Aphididae (como por ejemplo Aphis fabae, Aphis craccivora y Myzus persicae).

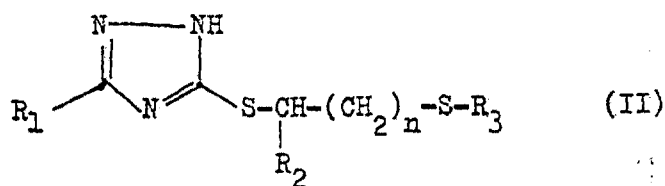
Asimismo poseen las sustancias de este invento actividad muy intensa contra los insectos del

- orden Coleoptera. Así, por ejemplo, se ha comprobado que los compuestos de las fórmulas IA y IB ejercen contra los insectos nocivos de las especies Leptinotarsa decemlineata y Anthonomus grandis una acción
5. que, comparada con la del conocido insecticida 1-N,N-dimetilaminocarbamoil-3-tercibutil-5-metiltio-1,2,4-triazol (véase la patente norteamericana 1.066.774), es claramente superior. En relación a esto cabe citar también especialmente la acción ventajosa de los compuestos de este invento contra los insectos del suelo, sobre todo contra los insectos del suelo pertenecientes al orden citado últimamente (Coleoptera).
- 10.

- Los compuestos de este invento manifiestan además acción contra acáridos perjudiciales para las plantas (ácaros), por ejemplo los de las familias Tetranychidae y Tyroglyphidae.
- 15.

- Los compuestos de las fórmulas IA y IB son por tanto especialmente aptos, de acuerdo con el invento, para combatir a los insectos fitopatófagos en los cultivos de plantas útiles y de plantas ornamentales, sobre todo en los cultivos de algodón, en los cultivos frutales y en los cultivos hortícolas.
- 20.

- Los compuestos de las fórmulas IA y IB se sintetizan en analogía con procedimientos conocidos, por ejemplo haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula II
- 25.



5. en la que
 R_1 , R_2 , R_3 y n tienen los significados que ya se han indicado para las fórmulas IA y IB,

10. en presencia de una base, con un haluro de N,N-dimetilcarbamoilo, en particular con cloruro de N,N-dimetilcarbamoilo.

15. El procedimiento se lleva a cabo convenientemente a temperatura entre 30° y 150° C, la mayoría de las veces entre 40° y 80° C, con presión normal o ligeramente alta y de preferencia en presencia de un disolvente o diluyente que sea inerte para los participantes de la reacción.

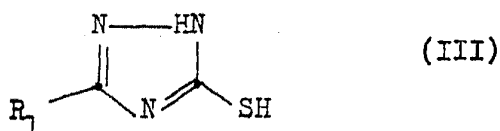
20. Como disolventes o diluentes son aptas, por ejemplo, cetonas como la acetona, la metiletilcetona y la ciclohexanona y el acetonitrilo.

25. En concepto de bases apropiadas para este procedimiento entran en cuenta particularmente las aminas terciarias, como las trialquilaminas, las piridinas y las dialquilanilinas; y asimismo los hidróxidos, óxidos, carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos, además de los alcoholatos

de metales alcalinos, como por ejemplo el butilato potásico terciario y el metilato sódico.

Las materias de partida de la fórmula II son nuevas y constituyen asimismo objeto del invento.

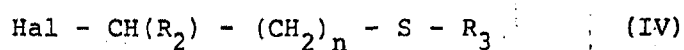
5. Se las puede obtener en analogía con métodos conocidos a partir de precursores ya existentes haciendo reaccionar, por ejemplo, un compuesto de la fórmula III



en la que

R_1 tiene los mismos significados que se le han asignado en la fórmula I,

15. en presencia de una base (como, por ejemplo, NaOC_2H_5), con un compuesto de la fórmula IV



en la que

20. R_2 , R_3 y n tienen los mismos significados que en la fórmula I y

Hal representa un átomo de halógeno.

25. El procedimiento para la síntesis de la materia de partida se realiza convenientemente a temperatura entre 60 y 100° C y preferentemente en presencia de un disolvente o diluyente que sea inerte para los partícipes de la reacción, como por ejemplo el etanol.

Los compuestos de las fórmulas IA y IB y sus mezclas se emplean de acuerdo con el invento tal como son o bien constituyen un ingrediente de agentes que además contienen materias de vehículo o materias suplementarias o bien mezclas de tales sustancias.

Las materias vehiculares y suplementarias pueden ser sólidas o líquidas y corresponden a las materias que son usuales en la técnica de las formulaciones, como por ejemplo materias naturales o regeneradas, disolventes, dispersantes, humectantes, fijadores, espesantes, aglomerantes y/o fertilizantes.

La acción insecticida o acaricida de los agentes conformes a este invento puede ensancharse considerablemente por adición de otros acaricidas y/o insecticidas.

Como aditivos son aptos, por ejemplo: compuestos de fósforo orgánicos; nitrofenoles y sus derivados; formamidas; ureas; compuestos piretrinoides; carbamatos; e hidrocarburos clorados.

Los agentes conformes a este invento pueden hallarse y usarse, por ejemplo, en forma de agentes de espolvoreo, dispersiones, soluciones y suspensiones, lo mismo que como polvos para aspersiones, dispersables en agua, pastas, emulsiones y concentrados de emulsión. Pero de preferencia dichos agentes se formulan como granulados (por ejemplo, granulados de en-

voltura, granulados de impregnación y granulados homogéneos), que son sumamente aptos para esparcir sobre la superficie del terreno.

5. El contenido de materia activa en los agentes mencionados antes se halla entre 0,1 y 95 %, pero cabe señalar que para la aplicación desde aviones o por medio de otros recursos de aplicación apropiados es posible también utilizar concentraciones más altas.

10. Los compuestos (materias activas) conformes a este invento pueden formularse por ejemplo de la manera siguiente:

Granulado

15. Para componer un granulado al 5 % se usan las materias siguientes:

- 5 partes de materia activa,
0,25 partes de epíclorohidrina,
0,25 partes de éter cetilpoliglicólico,
3,50 partes de polietilenglicol y
20. 91 partes de caolín (de tamaño granular 0,3 a 0,8 mm).

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

Concentrado de emulsión I

Se disuelven en

- 70 partes en peso de xileno
- 20 partes en peso de la materia activa citada
5. antes y se combina con
- 10 partes en peso de un emulgente constituido por una mezcla de un éter arilfenilpoliglicólico y la sal cálcica del ácido dodecilbensulfónico.
10. Este concentrado de emulsión puede combinarse con agua en cualquier proporción y forma así una emulsión lechosa.

Concentrado de emulsión II

- Con agitación y a la temperatura del ambiente se disuelven
15. 5 a 30 (máx.) partes en peso de materia activa en
- 30 partes en peso de ftalato de dibutilo,
- 10 partes en peso de Solvent 200 (destilado altoaromático, poco viscoso, del petróleo)
20. y
- 15 a 35 partes en peso de Dutrex 238 CF (destilado altoaromático, viscoso, del petróleo) y se combina con
- 10 partes en peso de una mezcla emulgente constituida por éter poliglicólico de aceite de ricino y la sal cálcica del ácido dodecilbensulfónico.
- 25.

El concentrado de emulsión así obtenido da en agua emulsiones lechosas.

Polvo para aspersiones

- En un aparato mezclador se mezclan intensamente
5. 5 a 30 partes en peso de la materia activa con
5 partes en peso de un material vehicular absorbente (ácido silícico K 320 o Wessalon S) y
10. 55 a 80 partes en peso de un material vehicular (Bolus alba o caolín B 24) y una mezcla de dispersantes constituida por
5 partes en peso de un sulfonato sódico de laurilo y
15. 5 partes en peso de un éter alquil-aril-polyglicólico.

- Se muele esta mezcla en un molino de pitones o de chorro de aire hasta un tamaño granular de 5 a 15 milimicras. El polvo para aspersiones así obtenido da en agua una buena suspensión.
- 20.

Agente de espolvoreo

- Se mezclan intensamente
- 2 partes en peso de materia activa finamente molida con
25. 1 parte en peso de un ácido silícico precipitado y
97 partes en peso de talco.

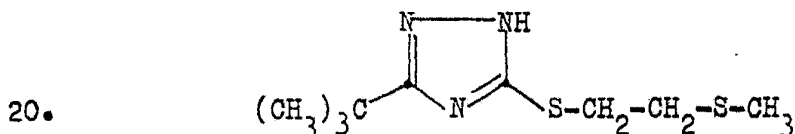
Los ejemplos que siguen sirven para explicar más detalladamente el invento.

Ejemplo 1

Síntesis de 1-N,N-dimetilcarbamoil-3-terci-
butil-5-(2-metiltio-etiltio)-1,2,4-triazol

5. a) Síntesis de la materia de partida:

Se instilaron 15 g de sulfuro de 2-cloro-
etil-metilo en una solución de 15,7 g de 3-tercibutil-
5-mercapto-1,2,4-triazol en etilato sódico etanólico
(2,3 g de sodio en 300 cc de etanol). Se agitó la mez-
cla reaccional durante 2 horas a 80° C y después del
enfriamiento se la filtró. A continuación se excluyó
el disolvente en vacío, se recogió el residuo en 300
cc de cloroformo y se sacudió con 100 cc de agua. Des-
pués de separar por destilación el disolvente, se lavó
con éter de petróleo frío el producto bruto. Se obtuvo
de este modo el 3-tercibutil-5-(2-metiltio-etiltio)-
-1,2,4-triazol de la fórmula



con punto de fusión de 114-116° C.

Los compuestos que siguen, de la fórmula
II representada antes, son obtenibles de manera análoga:

	R ₁	R ₂	n	R ₃	Datos físicos
	i-C ₃ H ₇	H	0	CH ₃	P.f.: 122-124° C
5.	i-C ₃ H ₇	H	1	CH ₃	P.f.: 95-97° C
	i-C ₃ H ₇	CH ₃	0	CH ₃	
	i-C ₃ H ₇	CH ₃	1	CH ₃	
10.	i-C ₃ H ₇	H	1	C ₂ H ₅	
	i-C ₃ H ₇	H	0	i-C ₃ H ₇	P.f.: 57-60° C
	i-C ₃ H ₇	H	1	i-C ₃ H ₇	P.f.: 86-90° C
15.	i-C ₃ H ₇	H	0	s-C ₄ H ₉	n _D ²⁰ = 1,5386
	t-C ₄ H ₉	H	0	CH ₃	P.f.: 122-124° C
	t-C ₄ H ₉	CH ₃	0	CH ₃	
20.	t-C ₄ H ₉	CH ₃	1	CH ₃	P.f.: 108-112° C
	t-C ₄ H ₉	H	1	C ₂ H ₅	P.f.: 98-102° C
25.	t-C ₄ H ₉	CH ₃	0	C ₂ H ₅	P.f.: 139-142° C







5.


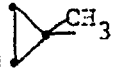
10.

15.

20.

25.

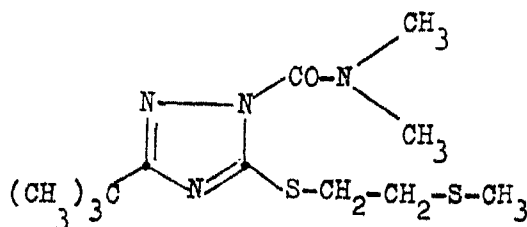
R ₁	R ₂	n	R ₃	Datos físicos
t-C ₄ H ₉	CH ₃	1	C ₂ H ₅	P.f.: 88-92° C
t-C ₄ H ₉	H	0	i-C ₃ H ₇	
t-C ₄ H ₉	H	1	i-C ₃ H ₇	P.f.: 118-121° C
t-C ₄ H ₉	H	1	n-C ₄ H ₉	
t-C ₄ H ₉	H	1	t-C ₄ H ₉	
s-C ₄ H ₉	H	0	CH ₃	
s-C ₄ H ₉	H	1	CH ₃	P.f.: 57-58° C
	H	0	CH ₃	P.f.: 80-85° C
	H	1	CH ₃	P.f.: 98-100° C
	CH ₃	1	CH ₃	
	H	1	C ₂ H ₅	
CH ₃ - 	H	0	CH ₃	P.f.: 184-186° C
CH ₃ - 	H	1	CH ₃	P.f.: 168-170° C

R ₁	R ₂	n	R ₃	Datos físicos
	H	0	CH ₃	P.f.: 88-94° C
	H	1	CH ₃	P.f.: 88-91° C

5.

b) Síntesis del producto final:

10. En una suspensión en acetona (200 cc) de 11,6 g de 3-tercibutil-5-(2-metiltio-etiltio)-1,2,4-triazol y 7 g de carbonato potásico anhidro se ins-tilaron 5,9 g de cloruro de dimetilcarbamoilo. Se hir-vió en reflujo la mezcla durante 4 horas y después de enfriar, filtrar y concentrar por evaporación se di-
 15. solvió el producto bruto en 200 cc de cloroformo y se sacudió la solución con 100 cc de agua. A continuación se excluyó por destilación el disolvente, en vacío, y se lavó con éter de petróleo el producto bruto, lo que dio el 1-N,N-dimetilcarbamoil-3-tercibutil-5-(2-metil-
 20. tio-etiltio)-1,2,4-triazol de la fórmula







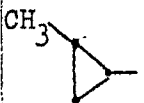
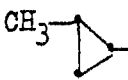

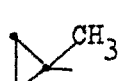
(Compuesto n° 1)

25.

en forma de cristales blancos con punto de fusión de 42-43° C.

Los compuestos que siguen, de las fórmulas IA y IB representadas antes, pueden obtenerse de modo análogo:

Comp. nº	R ₁	R ₂	n	R ₃	Datos físicos	
5. 2	i-C ₃ H ₇	H	0	CH ₃	n _D ²⁰ : 1,5500	
	3	i-C ₃ H ₇	H	1	CH ₃	n _D ²⁰ : 1,5467
	4	i-C ₃ H ₇	CH ₃	0	CH ₃	
10. 5	i-C ₃ H ₇	CH ₃	1	CH ₃		
	6	i-C ₃ H ₇	H	1	C ₂ H ₅	n _D ²⁰ : 1,5394
15. 7	i-C ₃ H ₇	H	0	i-C ₃ H ₇	n _D ²⁰ : 1,5372	
	8	i-C ₃ H ₇	H	1	i-C ₃ H ₇	n _D ²⁰ : 1,5133
	9	i-C ₃ H ₇	H	0	s-C ₄ H ₉	n _D ²⁰ : 1,5347
20. 10	t-C ₄ H ₉	H	0	CH ₃	p.f.: 62-64°C	
	11	t-C ₄ H ₉	CH ₃	0	CH ₃	
	12	t-C ₄ H ₉	CH ₃	1	CH ₃	n _D ²⁰ : 1,5353
	13	t-C ₄ H ₉	H	1	C ₂ H ₅	n _D ²⁰ : 1,5355
25. 14	t-C ₄ H ₉	CH ₃	0	C ₂ H ₅	n _D ²⁰ : 1,5284	
	15	t-C ₄ H ₉	CH ₃	1	C ₂ H ₅	n _D ²⁰ : 1,5301

Comp. nº	R ₁	R ₂	n	R ₃	Datos físicos
	t-C ₄ H ₉	H	0	i-C ₃ H ₇	
	t-C ₄ H ₉	H	1	i-C ₃ H ₇	n _D ²⁰ : 1,5296
5.	t-C ₄ H ₉	H	1	n-C ₄ H ₉	
	t-C ₄ H ₉	H	1	t-C ₄ H ₉	
	s-C ₄ H ₉	H	0	CH ₃	n _D ²⁰ : 1,5430
10.	s-C ₄ H ₉	H	1	CH ₃	n _D ²⁰ : 1,5413
		H	0	CH ₃	n _D ²⁰ : 1,5761
		H	1	CH ₃	p.f. 39-41°C
15.		CH ₃	1	CH ₃	n _D ²⁰ : 1,5620
		H	1	C ₂ H ₅	n _D ²⁰ : 1,5615
20.		H	0	CH ₃	n _D ²⁰ : 1,5654
		H	1	CH ₃	n _D ²⁰ : 1,5604
25.		H	0	CH ₃	n _D ²⁰ : 1,5660
		H	1	CH ₃	n _D ²⁰ : 1,5599

Ejemplo 2

Acción insecticida por ingestión y por contacto:

Anthonomus grandis

5. Se rociaron con una emulsión acuosa que contenía 0,05 % del compuesto en examen (obtenido de un polvo al 25 % para aspersiones) unas plantas de algodón.

10. Una vez seca la empañadura, se poblaron las plantas con adultos de la especie Anthonomus grandis. Para cada compuesto ensayado se emplearon dos plantas y a las 2, 4, 24 y 48 horas del principio de la prueba se procedió a una evaluación del exterminio logrado.

15. La prueba se realizó a 24° C y con 26 % de humedad relativa del aire.

Los compuestos conformes al Ejemplo 1 manifestaron en esta prueba buena acción contra los insectos de la especie Anthonomus grandis.

20.

Ejemplo 3

Acción insecticida por ingestión y por contacto:

Leptinotarsa decemlineata

25.

Procediendo del mismo modo con plantas de patata en lugar de plantas de algodón y con larvas de la especie Leptinotarsa decemlineata en el estadio L₃ se repitió el método de ensayo descrito en el Ejemplo 2.

Los compuestos conformes al Ejemplo 1 manifestaron asimismo en esta prueba buena acción contra las larvas de la especie Leptinotarsa decemlineata.

5.

Ejemplo 4

Acción insecticida por ingestión y por contacto:

Aphis craccivora

10.

Antes del principio de la prueba se poblaron con 200 individuos aproximadamente de la especie Aphis craccivora cada una de unas plantas de guisante (Pisum sativum) criadas en agua. Las plantas así pobladas se rociaron hasta mojadura de goteo, 72 horas más tarde, con una solución que contenía 200 ó 100 ppm del compuesto en examen.

15.

Por cada compuesto ensayado y cada concentración se emplearon dos plantas. La evaluación del índice de exterminio logrado se efectuó al cabo de 24 horas más.

20.

Los compuestos conformes al Ejemplo 1 manifestaron en esta prueba acción muy buena contra los insectos de la especie Aphis craccivora.

Ejemplo 5

Acción insecticida: Pseudococcus citri

25.

Se poblaron con unos 200 individuos de la especie Pseudococcus citri, 24 horas antes del principio

de la prueba, cada una de unas plantas (Vicia faba) criadas en macetas que habían sido cortadas hasta un par de hojas bien formadas. Al día siguiente se roció hasta mojadura de goteo con una solución experimental que contenía 500 ppm del compuesto en examen la cara inferior, ahora poblada de pulgones, de las hojas. Por cada sustancia ensayada se emplearon dos plantas y al cabo de 4 y de 24 horas se efectuó una evaluación del exterminio logrado.

5. Los compuestos conformes al Ejemplo 1 resultaron eficaces contra el Pseudococcus citri en esta prueba.

Ejemplo 6

15. Acción insecticida (sistémica): Aphis craccivora

Se transplantaron a macetas que contenían 600 cc de tierra unas plantas de habichuela enraizadas y a continuación se vertieron directamente sobre la tierra 50 cc de una solución del compuesto en examen (obtenida a partir de un polvo al 25 % para aspersiones) en concentración de 25 ppm.

20. Al cabo de 24 horas se depositaron sobre las partes aéreas de las plantas pulgones de la especie Aphis craccivora y se encapucharon las plantas con un cilindro de plástico para resguardar a los pulgones de una eventual acción por contacto o por gas de la sustancia examinada.

25.

La evaluación del exterminio logrado se efectuó a las 48 horas del principio de la prueba. Por cada dosis de concentración de la substancia en examen se emplearon dos plantas, cada una en maceta aparte. La prueba se realizó a 25° C y con 70 % de humedad relativa del aire.

5.

Los compuestos conformes al Ejemplo 1 manifestaron en esta prueba buena acción sistémica contra los insectos de la especie Aphis craccivora.

10.

Ejemplo 7

Acción contra los acáridos fitopatógenos Tetranychus urticae (OP-sensible) y Tetranychus cinnabarinus (OP-tolerante)

15.

Se cubrieron con un trozo de hoja infestada, procedente de una cría en masa de Tetranychus urticae (OP-sensible) o de Tetranychus cinnabarinus (OP-tolerante), las hojas primarias de plantas de Phaseolus vulgaris, 16 horas antes de empezar el ensayo de la acción acaricida. (La tolerancia se refiere a la compatibilidad para la diacina.)

20.

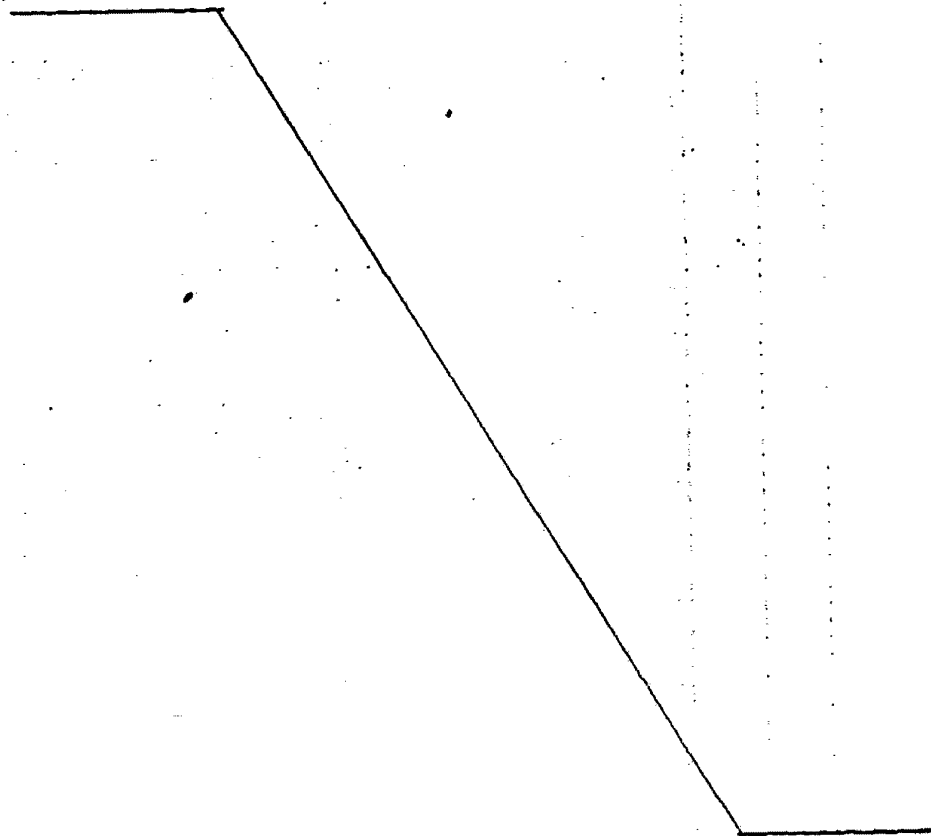
Las plantas así infestadas se rociaron, hasta mojadura de goteo, con una solución experimental que contenía 400 ó 200 ppm del compuesto en examen.

25.

Al cabo de 24 horas, y otra vez al cabo de 7 días, se examinaron bajo el binocular imágenes y larvas (todos estadios móviles) para evaluar los individuos vivos y los muertos.

Para cada concentración y para cada especie experimentada se empleó una planta. Durante el curso del ensayo las plantas se mantuvieron a 25° C en cabinas de invernadero.

5. Los compuestos conformes al Ejemplo 1 manifestaron en esta prueba acción positiva contra los individuos de las especies Tetranychus urticae y Tetranychus cinnabarinus.

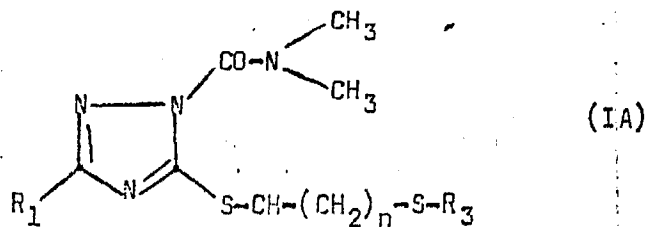


REIVINDICACIONES

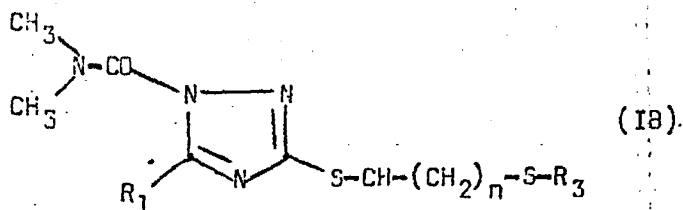
Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

5. 1. Procedimiento para la preparación de 1-N,N-dimetilcarbamoil-3(5)-alquil-5(3)-alquiltio-alquiltio-1,2,4-triazoles, de las fórmulas IA ó IB

10.



15.



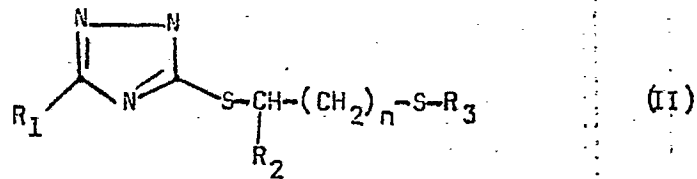
donde

20. R_1 significa un grupo de isopropilo, secobutilo o tercibutilo o un grupo de ciclopropilo eventualmente substituido por metilo,
- R_2 significa un átomo de hidrógeno o un grupo de metilo,
- R_3 significa un grupo de alquilo de C_1-C_4 y
- n significa el número 0 o 1,

25.

y las mezclas de ellos, que constituyen la materia activa en la composición de agentes antiparasitarios, en particular aptos para combatir insectos perjudiciales en las plantas caracterizado por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula II

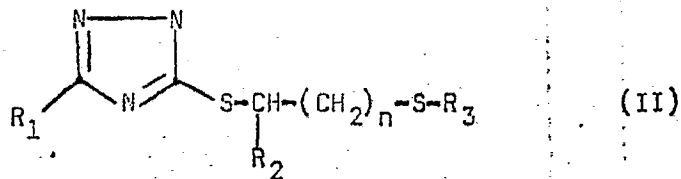
**POOR
QUALITY**



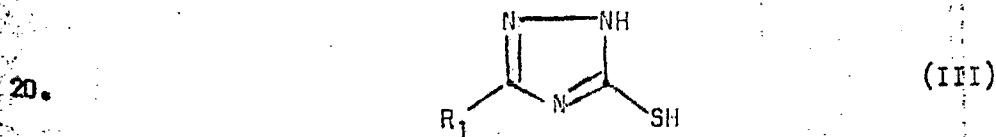
en la que

5. R_1 , R_2 , R_3 y n tienen los significados correspondientes que se indican antes, en presencia de una base, con un haluro de N,N-dimetilcarbamoilo.

10. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado en su realización, porque los compuestos de la fórmula II

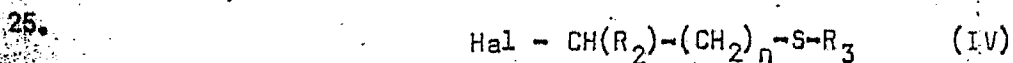


15. que constituyen la materia prima en la preparación citada, se obtienen previamente haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula III



en la que

20. R_1 tiene los significados correspondientes que están definidos en la reivindicación 1, en presencia de una base, con un compuesto de la fórmula IV



en la que

- R_2 , R_3 y n tienen los significados correspondientes que están definidos así mismo en la reivin-

dicación 1

Hal representa un átomo de halógeno.

3. Procedimiento para la preparación de
1-N,N-dimetilcarbamoil-3(5)-alquil-5(3)-alquiltio-alquiltio-
5. -1,2,4-triazoles.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 25 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a

p. a.

JAIME ISERN

p. p.



Firmado: JESUS PICAZO

POOR
QUALITY