

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

|         |   |         |
|---------|---|---------|
| (18) ES | (11) NUMERO<br>489988                     | (10) AI |
| (21)    | (22) FECHA DE PRESENTACION<br>27 MAR 1980 |         |

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

**PATENTE DE INVENCION**

|                              |                     |                      |
|------------------------------|---------------------|----------------------|
| (20) PRIORIDADES:            | (23) FECHA          | (22) PAIS            |
| (21) NUMERO<br>P.29 12 494.5 | 29 de marzo de 1979 | Rep. Federal Alemana |

|                          |  |   |
|--------------------------|--|---|
| (47) FECHA DE PUBLICIDAD | (81) CLASIFICACION INTERNACIONAL<br>CORO 231/20, A01N 9/22 | (82) PATENTE DE LA QUE ES DIMENSIONARIA |
|--------------------------|--|---|

|   |
|---|
| (24) TITULO DE LA INVENCION<br>PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES DEL ACIDO N,N-DIMETIL-O-PIRAZOLIL-CARBAMICO, DE EFECTO PESTICIDA. |
|---|

|  |
|--|
| (71) SOLICITANTE (S)<br>BAYER AKTIENGESELLSCHAFT |
|--|

|   |
|---|
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE<br>Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana. |
|---|

|  |
|--|
| (72) INVENTOR (ES)<br>Dr. Fritz Maurer., Dr. Rolf Schröder., Dr. Bernhard Homeyer.,<br>Dr. Ingeborg Hammann. |
|--|

|                   |
|-------------------|
| (73) TITULAR (ES) |
|-------------------|

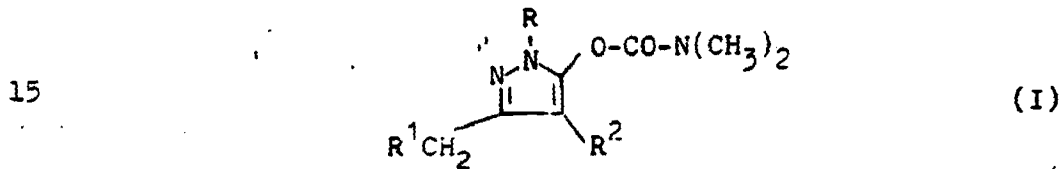
|   |
|---|
| (74) REPRESENTANTE<br>D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO. |
|---|

La invención se refiere a nuevos ésteres de ácido N,N-dimetil-O-pirazolil-carbámico, a varios procedimientos para su obtención así como a su empleo como medio para combatir las plagas, especialmente como insecticidas.

5 Ya es conocido que determinados ésteres del ácido N,N-dimetil-O-pirazolil-carbámico, tal como, por ejemplo, el éster del ácido N,N-dimetil-O-(1-fenil-3-metil-pirazol(5)il)- y N,N-dimetil-O-(1-isopropil-3-metil-pirazol(5)il)-carbámico tienen propiedades insecticidas (véase la patente suiza 279 553). El efecto insecticida de éstos compuestos conocidos no es siempre satisfactorio, especialmente en concentraciones de sustancia activa y cantidades de aplicación bajas.

10

Se han descubierto ahora nuevos ésteres de ácido N,N-dimetil-O-pirazolil-carbámico de fórmula I



donde

R significa alquilo, cicloalquilo ó fenilo, que en caso dado están sustituidos,

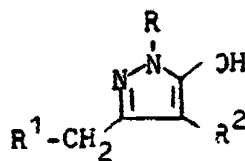
R<sup>1</sup> significa alcoxi, alquiltio, alquilsulfinilo ó alquilsulfonilo

20 y

R<sup>2</sup> significa alquilo, en caso dado sustituido.

Los ésteres de ácido N,N-dimetil-O-pirazolil-carbámico de fórmula (I) se obtienen si

a) 5-hidroxi-pirazoles de fórmula II



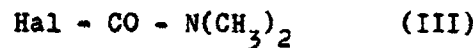
(II),

donde

R, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> tienen el significado arriba indicado,

se hacen reaccionar con haluros de ácido N,N-dimetil-carbámico de fórmula III

10



donde

Hal significa cloro ó bromo,

en caso dado en presencia de un aceptor de ácido y, en caso dado, empleando un diluyente inerte, ó

15

b) 5-hidroxi-pirazoles de fórmula (II)

donde

R, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> tienen el significado arriba indicado,

se hacen reaccionar con fosgeno y, a continuación, con dimetilamina,

en caso dado en presencia de un aceptor de ácido y, en caso dado, empleando un diluyente inerte.

Los compuestos de fórmula (I), donde R y R<sup>2</sup> tienen el significado arriba indicado y R<sup>1</sup> significa alquilsulfinilo se obtienen también si

c) ésteres de ácido N,N-dimetil-O-(3-alquiltiometilpirazol(5)il)-carbámico de fórmula (I),

donde

R y R<sup>2</sup> tienen el significado arriba indicado y

R<sup>1</sup> significa alquiltio,

se hacen reaccionar con como mínimo la cantidad equimolar de peróxido de hidrógeno, en caso dado empleando un diluyente.

Los compuestos de fórmula (I), donde R y R<sup>2</sup> tienen los significados indicado y R<sup>1</sup> significa alquilsulfonilo, se obtienen también si

d) ésteres de ácido N,N-dimetil-O-(3-alquiltiometilpirazol(5)il)-carbámico de fórmula (I),

donde

R y R<sup>2</sup> tienen el significado arriba indicado, y

R<sup>1</sup> significa alquiltio,

se hacen reaccionar con como mínimo 2 mol-equivalentes de ácido m-cloro-perbenzóico, en caso dado en presencia de un diluyente.

Los nuevos ésteres de ácido N,N-dimetil-O-pirazolilcarbámico de fórmula (I) se caracterizan por una alta eficacia como agente para combatir las pestes, especialmente por su excelente

efecto insecticida.

Sorprendentemente muestran los ésteres de ácido N,N-dimetil-O-pirazolil-carbámico de la presente invención una eficacia insecticida considerablemente superior que los compuestos de constitución análoga y de igual sentido de eficacia conocidos por el actual estado de la técnica.

La invención se refiere preferentemente a los compuestos de fórmula (I); donde

R significa alquilo de cadena recta ó ramificada con 1 hasta 8 especialmente 1 hasta 5 átomos de carbono, cianoetilo ó cicloalquilo con 3 hasta 6 átomos de carbono,

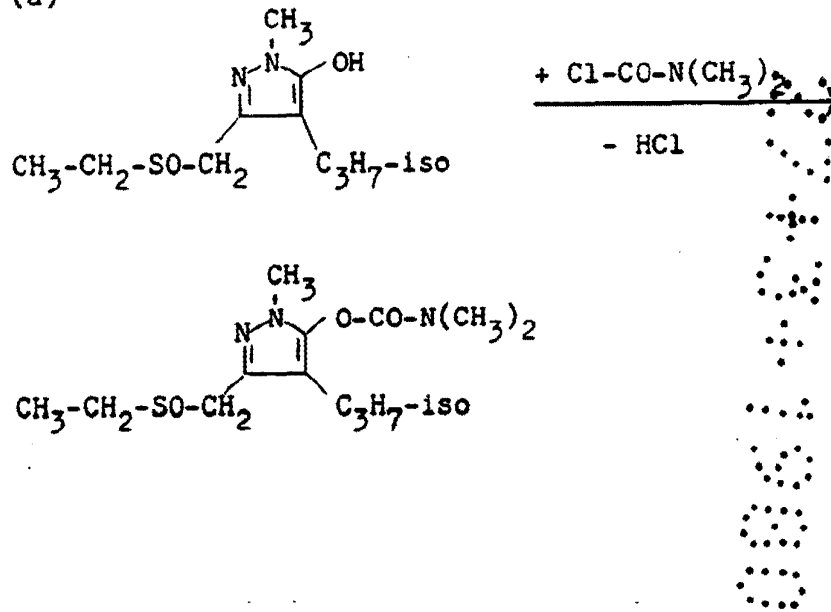
R<sup>1</sup> significa alcoxi, alquiltio, alquilsulfinilo ó alquilsulfonilo, en cada caso con resto alquilo de cadena recta ó ramificada con 1 hasta 5, especialmente con 1 hasta 3 átomos de carbono, y

R<sup>2</sup> significa alquilo de cadena recta ó ramificada con 1 hasta 5, especialmente 1 hasta 3 átomos de carbono.

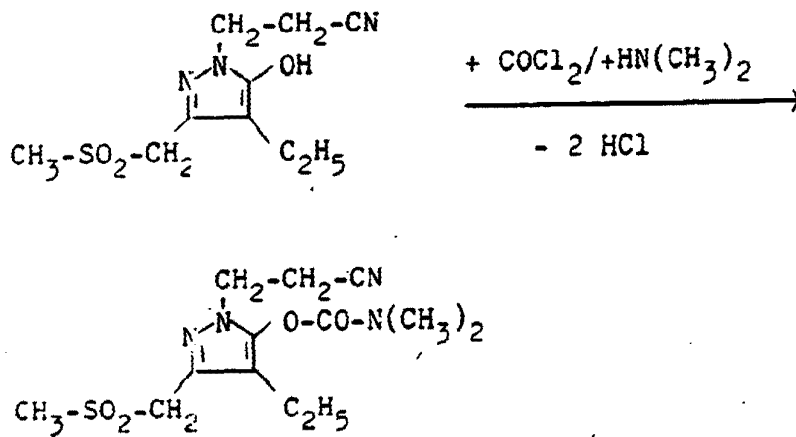
Empleando, por ejemplo, en el procedimiento (a) 1-metil-3-etilsulfinilmetil-4-iso-propil-5-hidroxi-pirazol y cloruro de ácido dimetilcarbámico, en el procedimiento (b) 1-cianoetil-3-metilsulfonilmetil-4-etil-5-hidroxi-pirazol, fosgeno y dimetilamina, en el procedimiento (c) éster de ácido O-(1-n-propil-3-metiltio-metil-4-n-propil-pirazol(5)il)-N,N-dimetil-carbámico y peróxido de hidrógeno y en el procedimiento (d) éster de ácido O-(1-ciclopropil-3-metiltiometil-4-etil-pirazol(5)il)-N,N-dimetil-carbámico y ácido

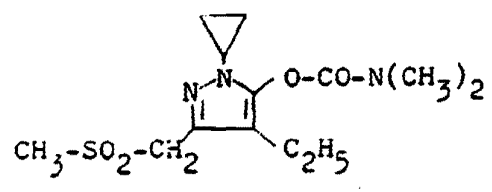
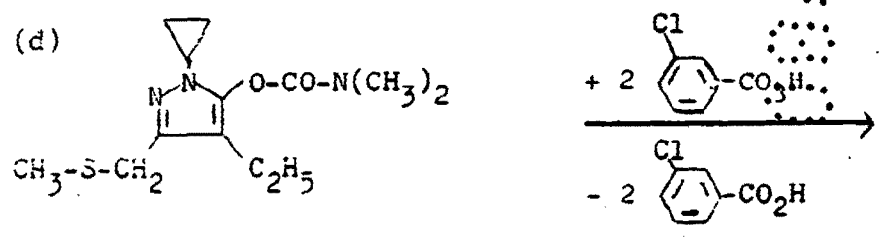
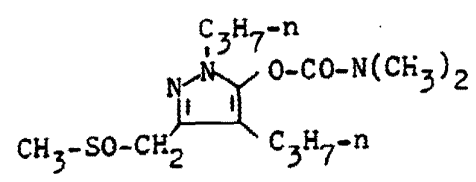
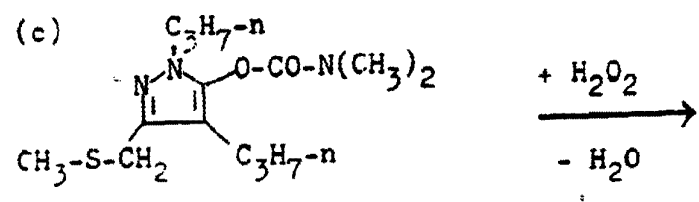
m-cloro-perbenzóico como productos de partida se pueden representar las correspondientes reacciones mediante los siguientes esquemas de fórmulas:

(a)



(b)





5

Los 5-hidroxi-pirazoles a emplear como productos de partida en los procedimientos (a) y (b) están definidos por la fórmula (II). Preferentemente significan aquí R, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> aquellos

restos que se mencionaron como preferentes en la definición de los restos R, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> en la fórmula (I).

Los 5-hidroxi-pirazoles de fórmula (II) se pueden obtener según procedimientos en principio conocidos (véase la publicación alemana DE-OS 2 644 588). Se obtienen, por ejemplo, por reacción de  $\gamma$ -alcoxi-2-alkil- ó bien  $\gamma$ -alkiltio-2-alkil-acetoacetato de alkilo con derivados de hidrazina H<sub>2</sub>N-NHR (R tiene el significado arriba indicado) a temperaturas entre 0 y 100°C, preferentemente entre 20 y 80°C, en caso dado empleando un diluyente, tal como, por ejemplo, metanol.

Los 3-alkiltiometil-5-hidroxi-pirazoles se pueden oxidar según métodos conocidos con peróxido de hidrógeno a los correspondientes compuestos de alkilsulfinilo, ó bien con ácido m-cloroperbenzóico a los correspondientes compuestos de alkilsulfinilo (véanse procedimientos de obtención (c) y (d)).

Los  $\gamma$ -alcoxi-2-alkil- ó bien  $\gamma$ -alkiltio-2-alkil-acetoacetato de alkilo a emplear como productos previos para la obtención de los nuevos compuestos de fórmula (I) se obtienen por reacción de ésteres de ácido  $\gamma$ -alcoxi- ó bien de  $\gamma$ -alkiltio-acetoacético con agentes de alkilación, tales como bromo- ó iodoalcanos ó dialkilsulfatos, en presencia de una base, tal como, por ejemplo, terc.-butilato potásico, en caso dado empleando un diluyente, tal como, por ejemplo, tetrahidrofurano, a temperaturas entre 0 y 100°C, preferentemente entre 20 y 80°C.

Los ésteres de ácido  $\gamma$ -alcoxi- ó bien  $\gamma$ -alkiltio-

acetoacético que se emplean aquí como productos de partida son conocidos (véase publicación alemana DE-OS 2 644 588).

Como ejemplos de los productos de partida de fórmula (II) sean mencionados:

- 5        3-metoximetil-, 3-etoximetil-, 3-n-propoximetil-, 3-iso-propoxi-  
metil-, 3-metiltiometil-, 3-etiltiometil-, 3-n-propiltiometil-,  
3-iso-propiltiometil-, 3-metilsulfinilmetil-, 3-etilsulfinilmetil-,  
3-n-propilsulfinilmetil-, 3-iso-propilsulfinilmetil-, 3-metil-  
sulfonilmetil-, 3-etilsulfonilmetil-, 3-n-propilsulfonilmetil y  
10       3-iso-propilsulfonilmetil-4-metil-, -4-etil-, -4-n-propil- y -4-  
iso-propil-1-metil-5-hidroxi-pirazol;
- 3-metoxi-metil-, 3-etoximetil-, 3-n-propoximetil-, 3-iso-propoxi-  
metil-, 3-metiltiometil-, 3-etiltiometil-, 3-n-propiltiometil-, 3-  
iso-propiltiometil-, 3-metilsulfinilmetil-, 3-etilsulfinilmetil-,  
15       3-n-propilsulfinilmetil-, 3-iso-propilsulfinilmetil-, 3-metil-  
sulfonilmetil-, 3-etilsulfonilmetil-, 3-n-propilsulfonilmetil- y  
3-iso-propilsulfonilmetil-, -4-metil-, -4-etil-, -4-n-propil- y -4-  
iso-propil-1-etil-5-hidroxi-pirazol;
- 3-metoximetil-, 3-etoximetil-, 3-n-propoximetil-, 3-iso-propoxi-  
20       metil-, 3-metiltiometil-, 3-etiltiometil-, 3-n-propiltiometil-,  
3-iso-propiltiometil-, 3-metilsulfinilmetil-, 3-etilsulfinilmetil-,  
3-n-propilsulfinilmetil-, 3-iso-propilsulfinilmetil-, 3-metilsulfo-  
nilmetil-, 3-etilsulfonilmetil-, 3-n-propilsulfonilmetil- y 3-iso-  
propilsulfonilmetil-, -4-metil-, -4-etil-, -4-n-propil- y -4-iso-  
25       propil-1-n-propil-5-hidroxi-pirazol;

3-metoximetil-, 3-etoximetil-, 3-n-propoximetil-, 3-iso-propoxi-  
metil-, 3-metiltiometil-, 3-etiltiometil-, 3-n-propiltiometil-,  
3-iso-propiltiometil-, 3-metilsulfinilmetil-, 3-etilsulfinilmetil-,  
3-n-propilsulfinilmetil-, 3-iso-propilsulfinilmetil-, 3-metil-  
5 sulfonilmetil-, 3-etilsulfonilmetil-, 3-n-propilsulfonilmetil- y  
3-iso-propilsulfonilmetil-4-metil-, -4-etil-, -4-n-propil- y -4-  
iso-propil-1-iso-propil-5-hidroxi-pirazol;

3-metoximetil-, 3-etoximetil-, 3-n-propoximetil-, 3-iso-propoxi-  
metil-, 3-metiltiometil-, 3-etiltiometil-, 3-n-propiltiometil-,  
10 3-iso-propiltiometil-, 3-metilsulfinilmetil-, 3-etilsulfinilmetil-,  
3-n-propilsulfinilmetil-, 3-iso-propilsulfinilmetil-, 3-metilsul-  
fonilmetil-, 3-etilsulfonilmetil-, 3-n-propilsulfonilmetil- y 3-  
iso-propilsulfonilmetil-4-metil-, -4-etil-, -4-n-propil- y -4-iso-  
propil-1-sec.-butil-5-hidroxi-pirazol;

3-metoximetil-, 3-etoximetil-, 3-n-propoximetil-, 3-iso-propoxi-  
metil-, 3-metiltiometil-, 3-etiltiometil-, 3-n-propiltiometil-,  
15 3-iso-propiltiometil-, 3-metilsulfinilmetil-, 3-etilsulfinilmetil-,  
3-n-propilsulfinilmetil-, 3-iso-propilsulfinilmetil-, 3-metilsul-  
fonilmetil-, 3-etilsulfonilmetil-, 3-n-propilsulfonilmetil- y 3-  
20 iso-propilsulfonilmetil-4-metil-, -4-etil-, -4-n-propil- y -4-iso-  
propil-1-terc.-pentil-5-hidroxi-pirazol;

3-metoxi-metil-, 3-etoximetil-, 3-n-propoximetil-, 3-iso-propoxi-  
metil-, 3-metiltiometil-, 3-etiltiometil-, 3-n-propiltiometil-,  
3-iso-propiltiometil-, 3-metilsulfinilmetil-, 3-etilsulfonilmetil-,  
25 3-n-propilsulfinilmetil-, 3-iso-propilsulfanilmetil-, 3-metilsul-

fonilmetil-, 3-etilsulfonilmetil-, 3-n-propilsulfonilmetil- y  
3-iso-propilsulfonilmetil-4-metil-, -4-etil-, -4-n-propil- y -4-  
iso-propil-1-(2-ciano-etil)-5-hidroxi-pirazol;

5 3-metoximetil-, 3-etoximetil-, 3-n-propoximetil-, 3-iso-propoxi-  
metil-, 3-metiltiometil-, 3-etiltiometil-, 3-n-propiltiometil-,  
3-iso-propiltiometil-, 3-metilsulfinilmetil-, 3-etilsulfinilmetil-,  
3-n-propilsulfinilmetil-, 3-iso-propilsulfinilmetil-, 3-metilsul-  
fonilmetil-, 3-etilsulfonilmetil-, 3-n-propilsulfonilmetil- y 3-iso-  
propilsulfonilmetil-4-metil-, -4-etil-, -4-n-propil- y -4-iso-  
10 propil-1-ciclopropil-5-hidroxi-pirazol;

3-metoximetil-, 3-etoximetil-, 3-n-propoximetil-, 3-iso-propoxi-  
metil-, 3-metiltiometil-, 3-etiltiometil-, 3-n-propiltiometil-,  
3-iso-propiltiometil-, 3-metilsulfinilmetil-, 3-etilsulfinilmetil-,  
3-n-propilsulfinilmetil-, 3-iso-propilsulfinilmetil-, 3-metilsul-  
15 fonilmetil-, 3-etilsulfonilmetil-, 3-n-propilsulfonilmetil- y 3-  
iso-propilsulfonilmetil-4-metil-, -4-etil-, -4-n-propil- y -4-iso-  
propil-1-ciclobutil-5-hidroxi-pirazol;

3-metoximetil-, 3-etoximetil-, 3-n-propoximetil-, 3-iso-propoxi-  
metil-, 3-metiltiometil-, 3-etiltiometil-, 3-n-propiltiometil-,  
20 3-iso-propiltiometil-, 3-metilsulfinilmetil-, 3-etilsulfinilmetil-,  
3-n-propilsulfinilmetil-, 3-iso-propilsulfinilmetil-, 3-metilsul-  
fonilmetil-, 3-etilsulfonilmetil-, 3-n-propilsulfonilmetil- y 3-  
iso-propilsulfonilmetil-4-metil-, -4-etil-, -4-n-propil- y -4-iso-  
propil-1-ciclopentil-5-hidroxi-pirazol, así como

25 3-metoximetil-, 3-etoximetil-, 3-n-propoximetil-, 3-iso-propoxi-

metil-, 3-metiltiometil-, 3-etiltiometil-, 3-n-propiltiometil-,  
3-iso-propiltiometil-, 3-metilsulfinilmetil-, 3-etilsulfinilmetil-,  
3-n-propilsulfinilmetil-, 3-iso-propilsulfinilmetil-, 3-metilsul-  
fonilmetil-, 3-etilsulfonilmetil-, 3-n-propilsulfonilmetil- y 3-iso-  
5 propilsulfonilmetil-4-metil-, -4-etil-, -4-n-propil- y -4-iso-  
propil-1-ciclohexil-5-hidroxi-pirazol.

Como ejemplo de los haluros de ácido carbámico de  
fórmula (III) a emplear en el procedimiento (a) sea mencionado el  
cloruro de ácido N,N-dimetil-carbámico. Este, al igual que los com-  
10 ponentes de reacción fosgeno y dimetilamina a emplear en el proce-  
dimiento (b) ya son desde hace tiempo conocidos.

Los ésteres de ácido N,N-dimetil-O-(3-alquiltio-  
metil-pirazol(5)il)-carbámico a emplear como productos de partida  
en los procedimientos (c) y (d) están definidos por la fórmula (I)  
15 bajo la condición de que R<sup>1</sup> signifique alquiltio. Preferentemente  
significan aquí R, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> aquellos restos que en la definición de  
los restos R, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> en la fórmula (I) se mencionaron como prefe-  
rentes, donde, sin embargo R<sup>1</sup> solo está por alquiltio.

Como ejemplos de éstos compuestos de partida sean  
20 mencionados:

Ester de ácido O-(1-metil-3-metiltiometil-4-metil-pirazol(5)il)-,  
O-(1-metil-3-etiltiometil-4-metil-pirazol(5)il)-,  
O-(1-metil-3-n-propiltiometil-4-metil-pirazol(5)il)-,  
O-(1-metil-3-iso-propiltiometil-4-metil-pirazol(5)il)-,  
25 O-(1-etil-3-metiltiometil-4-metil-pirazol(5)il)-.

- 0-(1-etil-3-etiltiometil-4-metil-pirazol(5)il)-,
- 0-(1-etil-3-n-propiltiometil-4-metil-pirazol(5)il)-,
- 0-(1-etil-3-iso-propiltiometil-4-metil-pirazol(5)il)-,
- 0-(1-n-propil-3-metiltiometil-4-metil-pirazol(5)il)-,
- 5 0-(1-n-propil-3-etiltiometil-4-metil-pirazol(5)il)-,
- 0-(1-n-propil-3-n-propiltiometil-4-metil-pirazol(5)il)-,
- 0-(1-n-propil-3-iso-propiltiometil-4-metil-pirazol(5)il)-,
- 0-(1-iso-propil-3-metiltiometil-4-metil-pirazol(5)il)-,
- 0-(1-iso-propil-3-etiltiometil-4-metil-pirazol(5)il)-,
- 10 0-(1-iso-propil-3-n-propiltiometil-4-metil-pirazol(5)il)-,
- 0-(1-iso-propil-3-iso-propiltiometil-4-metil-pirazol(5)il)-,
- 0-(1-(2-cianoetil)-3-metiltiometil-4-metil-pirazol(5)il)-,
- 0-(1-(2-ciano-etil)-3-etiltiometil-4-metil-pirazol(5)il)-,
- 0-(1-(2-ciano-etil)-3-n-propiltiometil-4-metil-pirazol(5)il)-,
- 15 0-(1-(2-ciano-etil)-3-iso-propiltiometil-4-metil-pirazol(5)il)-,
- 0-(1-ciclopropil-3-metiltiometil-4-metil-pirazol(5)il)-,
- 0-(1-ciclopropil-3-etiltiometil-4-metil-pirazol(5)il)-,
- 0-(1-ciclopropil-3-n-propiltiometil-4-metil-pirazol(5)il)-,
- 0-(1-ciclopropil-3-iso-propiltiometil-4-metil-pirazol(5)il)-,
- 20 0-(1-ciclopentil-3-metiltiometil-4-metil-pirazol(5)il)-,
- 0-(1-ciclopentil-3-etiltiometil-4-metil-pirazol(5)il)-,
- 0-(1-ciclopentil-3-n-propiltiometil-4-metil-pirazol(5)il)-,
- 0-(1-ciclopentil-3-iso-propiltiometil-4-metil-pirazol(5)il)-,
- 0-(1-ciclohexil-3-metiltiometil-4-metil-pirazol(5)il)-,
- 25 0-(1-ciclohexil-3-etiltiometil-4-metil-pirazol(5)il)-,

O-(1-ciclohexil-3-n-propiltiometil-4-metil-pirazol(5)il)-,  
O-(1-ciclohexil-3-iso-propiltiometil-4-metil-pirazol(5)il)-,  
O-(1-iso-propil-3-metiltiometil-4-etil-pirazol(5)il)-,  
O-(iso-propil-3-metiltiometil-4-n-propil-pirazol(5)il)-,  
5 O-(1-iso-propil-3-metiltiometil-4-iso-propil-pirazol(5)il)-,  
O-(1-(2-ciano-etil)-3-metiltiometil-4-etil-pirazol(5)il)-,  
O-(1-(2-ciano-etil)-3-metiltiometil-4-n-propil-pirazol(5)il)-N,N-  
dimetil-carbámico.

10 Estos compuestos de alquiltio de fórmula (I), a em-  
plear como productos de partida, se pueden obtener de los compues-  
tos de fórmula (II), donde R<sup>1</sup> significa alquiltio, según las varian-  
tes de obtención (a) ó (b).

15 Los agentes de oxidación peróxido de hidrógeno ó  
bién ácido m-cloro-perbenzóico a emplear en los procedimientos (c)  
ó bién (d) son compuestos conocidos.

20 Los procedimientos (a), (b), (c) y (d) para la ob-  
tención de los nuevos ésteres de ácido N,N-dimetil-O-pirazolil-  
carbámico se realizan preferentemente empleando diluyentes. Como  
tales entran en consideración prácticamente todos los disolventes  
orgánicos inertes. Entre éstos se encuentran especialmente los hi-  
drocarburos alifáticos y aromáticos, en caso dado clorados, tales  
como bencina, benceno, tolueno, xileno, cloruro metilénico, cloro-  
formo, tetraclorocarbono, clorovenceno y o-diclorobenceno, los éte-  
res, tales como dietil- y dibutiléter, tetrahidrofurano y dioxano,  
25 las cetonas, tales como acetona, metiletil-, metilisopropil- y metil-

isobutilcetona, así como los nitrilos, tales como acetonitrilo y propionitrilo.

5 Para el procedimiento (c) se emplean con preferencia como disolventes los ácidos carboxílicos alifáticos, tal como, por ejemplo, el ácido acético. Los procedimientos (a) y (b) se realizan preferentemente empleando aceptores de ácido. Como aceptores de ácido se pueden emplear todos los aceptores de ácido usuales. Se han acreditado especialmente los carbonatos y alcoholatos alcalinos, tales como carbonato sódico y potásico, metilato, ó bien 10 etilato sódico y potásico, además, las aminas alifáticas, aromáticas ó heterocíclicas, por ejemplo, trietilamina, trimetilamina, dimetil-anilina, dimetilbencilamina y piridina.

Los procedimientos de la presente invención se realizan por lo general a temperaturas entre 0 y 100°C. Para el procedimiento (a) y (b) tiene preferencia el margen entre 20 y 80°C, 15 para el procedimiento (c) y (d) el margen entre 0 y 25°C. Las reacciones se efectúan por lo general a presión normal. Para la realización de los procedimientos (a) y (b) se emplean los productos de partida generalmente en cantidades equimolares. Un exceso de uno 20 ú otro componente de reacción no aporta ninguna ventaja esencial. La reacción se realiza generalmente en un diluyente adecuado en presencia de un aceptor de ácido. Hacia finales de la reacción se vierte la mezcla en agua y se agita con un disolvente orgánico, por ejemplo, tolueno. La fase orgánica se elabora entonces en la forma 25 usual por lavado, secado y separación por destilación del disolvente.

En el procedimiento (c) se emplean los reactantes asimismo preferentemente en cantidades equimolares. El ácido acético empleado por regla general aquí como diluyente se separa por destilación en vacío a finales de la reacción. Después se agrega un disolvente orgánico, por ejemplo, cloruro metilénico, y la fase orgánica se elabora en la forma usual por lavado, secado y separación por destilación del disolvente.

El ácido m-cloro-perbenzóico empleado como agente de oxidación en el procedimiento (d) se emplea generalmente en exceso y ésto entre 2 y 3 moles por mol de éster de ácido O-(3-alkil-tiometil-pirazol(5)il)-N,N-dimetilcarbámico. La reacción se realiza generalmente en un disolvente no miscible con agua. Después se lava neutro y se elabora como descrito bajo (a) y (c).

Los nuevos compuestos se obtienen en parte en forma de aceites que, en parte, no se pueden destilar sin descomposición pero, que mediante así llamada "iniciación de la destilación", es decir, mediante un prolongado calentamiento bajo presión reducida a temperaturas moderadamente elevadas, se pueden liberar de las últimas partes volátiles y purificar de ésta manera. Para su caracterización sirve el índice de refracción.

Siempre que los nuevos productos después de la iniciación de destilación del disolvente se obtengan en forma sólida se purifican por recristalización. Para su caracterización sirve el punto de fusión.

Las sustancias activas son adecuadas, con buena compatibilidad por las plantas y favorable toxicidad para los

seres de sangre caliente, para combatir las pestes animales, especialmente los insectos y acáridos que se presentan en la agricultura, en los bosques, en la protección de los productos almacenados y de materiales, así como en el sector de la higiene. Son activos  
5 contra las especies de sensibilidad normal y resistentes, así como contra todos ó algunos de los estados de desarrollo.

Las pestes arriba mencionadas comprenden:

De la clase de los isópodos, por ejemplo, *Oniscus asellus*,  
*Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

10 De la clase de los diplópodos, por ejemplo, *Blaniulus guttulatus*.

De la clase de los quilópodos, por ejemplo, *Geophilus carpophagus*,  
*Scutigera spec.*

De la clase de los sínfilos, por ejemplo, *Scutigera immaculata*.

De la clase de los tisánuros, por ejemplo, *Lepisma saccharina*.

15 De la clase de los colémbolos, por ejemplo, *Onychiurus armatus*.

De la clase de los ortópteros, por ejemplo, *Blatta orientalis*,  
*Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*,  
*Acheta domesticus*, *Grylotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*,  
*Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.

20 De la clase de los dermápteros, por ejemplo, *Forficula auricularia*.

De la clase de los isópteros, por ejemplo, *Reticulitermes spp.*

De la clase de los anópluros, por ejemplo, *Phylloxera vastatrix*,  
*Pemphigus spp.*, *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.*,  
*Linognathus spp.*

25 De la clase de los malófagos, por ejemplo, *Trichodectes spp.*,  
*Danalinia spp.*

De la clase de los tisanópteros, por ejemplo, *Hercinothrips fermoralis*, *Thrips tabaci*.

De la clase de los heterópteros, por ejemplo, *Eurygaster* spp.,  
5 *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp..

De la clase de los homópteros, por ejemplo, *Aleurodes brassicae*,

*Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*,

*Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis*

*pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*

10 *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp.,

*Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*,

*Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*,

*Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla*  
spp..

15 De la clase de los lepidópteros, por ejemplo, *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Eyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*,

*Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp.,

*Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp.,

20 *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Laphygma exigua*, *Manestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*,

*Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp.

*Chilo* spp., *Pyrausta nubilasis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fu-*

25 *miferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.

De la clase de los coleópteros, por ejemplo, *Anobium punctatum*,  
*Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides*  
*obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decem-*  
*lineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chry-*  
*socephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus*  
*surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*  
*Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*,  
*Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attageus* spp.,  
*Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*,  
*Gibbium psyllodes*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes*  
spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solisti-*  
*tialis*, *Costelytra zealandica*.

De la clase de los himenópteros, por ejemplo, *Dirpion* spp.,  
*Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp..

De la clase de los dípteros, por ejemplo, *Aedes* spp., *Anopheles* spp.,  
*Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp.,  
*Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomya* spp., *Cuterebra*  
spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus*  
spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*,  
*Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis*  
*capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*.

De la clase de los sifonápteros, por ejemplo, *Xenopsylla cheopis*,  
*Ceratophyllus* spp..

De la clase de los arácnidos, por ejemplo, *Scorpio maurus*,  
*Latrodectus mactans*.

De la clase de los acáridos, por ejemplo, *Acarus siro*, *Argas* spp.,  
*Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*,  
5 *Phylloceptruta oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp.,  
*Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes*  
*tes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*.  
*Panonychus* spp., *Tetranychus* spp.

10 Las sustancias activas se pueden transformar en  
las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones,  
polvos pulverizables, suspensiones, polvos, medios de espolvoreo,  
espumas, pastas, polvos solubles, granulados, aerosoles, concentra-  
dos de suspensión-emulsión, polvos para las semillas, materiales  
naturales y sintéticos impregnados con la sustancia activa, en-  
15 capsulamientos finisimos en materiales polimeros y en masas de  
revestimiento para semillas, además, en las formulaciones con pro-  
ductos combustibles, tales como cartuchos, cajas y espirales fu-  
migantes, así como formulaciones de nebulización de volumen ultra-  
bajo en frío y en caliente.

20 Estas formulaciones se preparan en forma conocida,  
por ejemplo, mediante mezcla de las sustancias activas con mate-  
riales de carga, esto es, con disolventes líquidos, gases licue-  
ficados bajo presión y/o excipientes sólidos, en caso dado, em-  
pleando agentes tensioactivos, esto es, emulsionantes y/o disper-

santes y/o agentes espumantes. En el caso de emplear agua como material de carga se pueden emplear, por ejemplo, también disolventes orgánicos como agentes disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran esencialmente en consideración: Los aromatos, tales como xileno, tolueno, benceno ó alquilnaftalenos, aromatos clorados y los hidrocarburos alifáticos clorados, tales como los clorobencenos, cloroetilenos ó cloro metilénico; los hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano, ó las parafinas, por ejemplo, las fracciones de petróleo crudo, los alcoholes, tales como butanol ó glicol, así como sus éteres y ésteres, las cetonas, tales como la acetona, metiltilcetona, metilisobutilcetona ó ciclohexanona, los disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido dimetilico, así como el agua; bajo agentes de carga ó excipientes gaseosos licueificados se entienden aquellos líquidos que, a temperatura normal y bajo presión normal, son gaseosos, por ejemplo, gases de propulsión de aerosol, tales como hidrocarburos halogenados, así como butano, propano, nitrógeno y dióxido de carbono; como excipientes sólidos: Los minerales naturales molturados, tales como caolinas, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita ó tierra de diatoméas ó minerales sintéticos molturados, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos; como excipientes sólidos para granulados: Minerales naturales rotos y fraccionados, tales como calcita, mármol, piedra pomez, sepiolita, dolomita, así como granulados sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas, así como granulados

de materiales orgánicos, tales como serrines, cáscaras de nuez de coco, panochas de maiz y tallos de tabaco; como agentes de emulsión y/o generadores de espuma: Los emulsionantes no iónicos y aniónicos, tales como ésteres polioxietilénicos de ácido graso, éteres polioxietilénicos de alcohol graso, por ejemplo, alquilaril-poli-glicol-éter, alquilsulfonatos, arilsulfonatos, así como los hidrolizados de albúmina; como agentes de dispersión: Por ejemplo, lignina, lixiviaciones sulfíticas y celulosa metilica.

En las formulaciones se pueden emplear adhesivos, tales como celulosa carboximetilica, polímeros naturales y sintéticos pulverulentos, granulados ó en forma de latex, tales como goma arábica, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo.

Se pueden emplear colorantes, tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo, óxido de hierro, óxido de titanio, azul ferrocianico y colorantes orgánicos, tales como colorantes de alizarina, azo-metal-ftalocianicos y nutrientes en huellas, tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.

Las formulaciones contienen por lo general entre un 0,1 y 95 % en peso de sustancia activa, preferentemente entre un 0,5 y 90 %.

La aplicación de las sustancias activas según la presente invención se efectua en forma de sus formulaciones comerciales y/o de las formas de aplicación preparadas de éstas formulaciones.

El contenido de sustancia activa de las formas de aplicación preparadas de las formulaciones comerciales, pueden variar dentro de un amplio margen. Las concentraciones de sustancia activa de las formas de aplicación pueden encontrarse desde un 5 0,0000001 hasta 100 % en peso de sustancia activa, preferentemente entre un 0,01 y 10 % en peso.

La aplicación se efectua en una forma usual adaptada a las formas de aplicación.

10 Al ser empleadas contra las pestes de la higiene y de los alimentos se caracterizan las sustancias activas por un excelente efecto residual sobre madera y arcilla, así como su buena estabilidad alcalina sobre bases enlacadas.

15 Las sustancias activas de la presente invención también son adecuadas para combatir los ekto- y endoparásitos en el sector medico-veterinario.

20 La aplicación de las sustancias activas de la presente invención en el sector veterinario se efectua en la forma usual, tal como por aplicación oral en forma de, por ejemplo, tabletas, cápsulas, bebidas, granulados, por aplicación dermal en forma de, por ejemplo, inmersiones, pulverizantes, riegos (pour-on y spot-on) ó espolvoreos, así como por aplicación parenteral en forma de, por ejemplo, inyecciones.

Ejemplo A

Ensayo con Myzus

Disolvente: 3 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter.

5

Para la obtención de un preparado de sustancia activa adecuado se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente, se agrega la cantidad señalada de emulsionante y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

10

Hojas de repollo (*Brassica oleracea*), que están fuertemente atacadas por el *Myzus persicae*, se tratan por inmersión en el preparado de sustancia activa de la concentración deseada.

15

Después del tiempo deseado se determina el grado de muertes en porcentos. Aquí significa 100 % que se mataron todos los pulgones; 0 % significa que no se mató ningún pulgón.

En éste ensayo muestran, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de obtención una eficacia superior en comparación con el actual estado de la técnica:

1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 11, 12.

Ejemplo B

Ensayo de concentración límite/Efecto sistémico por la raíz

Insecto de ensayo: *Myzus persicae*

Disolvente: 3 partes en peso de acetona

5

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

Para la obtención de un preparado de sustancia activa adecuado se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente, se agrega la cantidad indicada de emulsionante y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

10

El preparado de sustancia activa se mezcla íntimamente con la tierra. Aquí prácticamente no tiene importancia la concentración de la sustancia activa en el preparado, lo decisivo es solo la cantidad en peso de sustancia activa por unidad en volumen de tierra, lo que se indica en ppm (=mg/l). La tierra tratada se llena en tiestos y éstos se siembran con repollo (*Brassica oleracea*). La sustancia activa se recoge así de la tierra por las raíces y se transporta a las hojas.

15

Para la demostración del efecto sistémico por la raíz se infestan después de 7 días exclusivamente las hojas con los insectos de ensayo arriba mencionados. Después de otros 2 días se efectúa la evaluación contando ó estimando los animales muertos.

20

Del número de muertos se deriva el efecto sistémico por la raíz de la sustancia activa. Será de un 100 % si se han matado todos los animales y de un 0 % si siguen viviendo igual número de insectos de ensayo como en el control sin tratar.

5

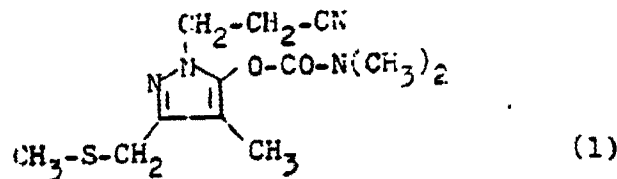
En éste ensayo muestran, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de obtención una eficacia superior en comparación con el actual estado de la técnica:

4, 5, 11, 12, 1, 8, 9, 2, 3.

Ejemplos de obtención

10

Ejemplo 1

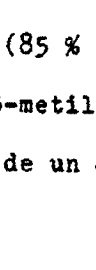
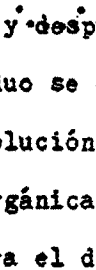
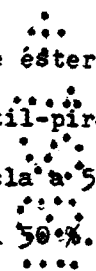
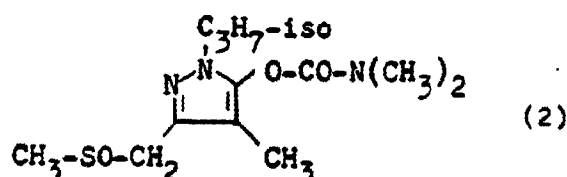


15

Una mezcla de 10,5 g (50 mmoles) de 1-(2-cianetil)-3-metil-tiometil-4-metil-5-hidroxi-pirazol, 8,4 g (60 mmoles) de carbonato potásico, 200 cc de acetonitrilo y 5,4 g (50 mmoles) de cloruro del ácido N,N-dimetil-carbámico se agita durante 12 horas a 50°C. Después de agregar 200 cc de agua se extrae con 300 cc de tolueno. La fase orgánica se seca sobre sulfato sódico y se evapora en vacío. Quedan 12 g (85 % de la teoría) de éster de ácido N,N-dimetil-O-(1-(2-cianetil)-3-metiltiometil-4-metil-pirazol(5)il)-

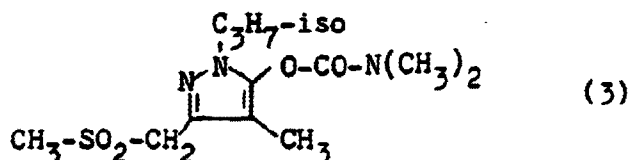
carbámico en forma de cristales incoloros con el punto de fusión 78°C.

Ejemplo 2



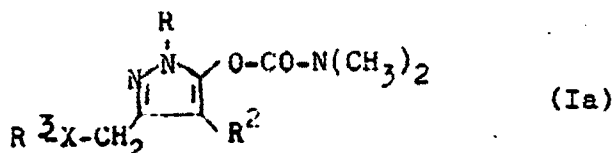
5                   Una solución de 13,6 g (0,05 moles) de éster de  
ácido N,N-dimetil-O-(1-iso-propil-3-metiltiometil-4-metil-pirazol(5)  
11)-carbámico en 50 cc de ácido acético glacial se mezcla a 5 -  
10°C con 3,4 g (0,05 moles) de peróxido de hidrógeno al 50%. La  
mezcla se agita durante 6 horas a temperatura ambiente y después se  
10 separa el disolvente por destilación en vacío. El residuo se disuel-  
ve en 100 cc de cloruro metilénico y se lava con una solución de  
10 g de carbonato potásico en 15 cc de agua. La fase orgánica se  
separa y se seca sobre sulfato sódico. Después se separa el disol-  
vente por destilación en vacío. Se obtienen así 12,2 g (85 % de la  
15 teoría) de éster de ácido N,N-dimetil-O-(1-iso-propil-3-metil-  
sulfinilmetil-4-metil-pirazol(5)il)-carbámico en forma de un aceite  
marrón con el índice de refracción  $n_D^{20}$  : 1,5222.




Ejemplo 3






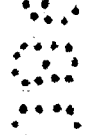

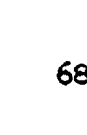




5 A una solución de 13,6 g (0,05 moles) de éster de  
ácido N,N-dimetil-O-(1-iso-propil-3-metiltiometil-4-metil-pirazol  
(5)il)-carbámico en 50 cc de cloroformo se gotea a 5°C una solución  
de 21,3 g de ácido m-cloroperbenzóico en 150 cc de cloroformo. La  
mezcla se sigue agitando durante la noche a temperatura ambiente  
y después se filtra. El filtrado se lava con 10 cc de solución  
concentrada de carbonato potásico y se seca sobre sulfato sódico.  
10 Después se extrae el disolvente en vacío. Quedan 12,2 g (82% de  
la teoría) de éster de ácido N,N-dimetil-O-(1-iso-propil-3-metil-  
sulfonilmetil-4-metil-pirazol(5)il)-carbámico en forma de crista-  
les beige con el punto de fusión 92°C.

15 Análogo a uno de los ejemplos 1 hasta 3 se pueden  
obtener los siguientes compuestos de fórmula I a

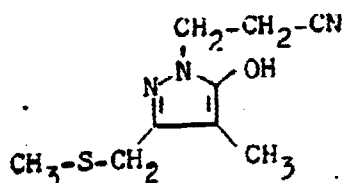


| Ejem-<br>plo<br>Nr. | R  | R <sup>3</sup>  | R <sup>2</sup>                   | Rendi-<br>miento<br>X<br>(% de la<br>teoría) | Punto de fusión<br>(°C) Índice de<br>refracción |
|---------------------|----|---|----------------------------------|--|---|
|                     | 4  | CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub>                  | S 75   | 77  |
|                     | 5  | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso  | CH <sub>3</sub>                  | S 93   | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,5149           |
|                     | 6  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CN  | CH <sub>3</sub>                  | SO 98  | 129   |
| 5                   | 7  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CN  | CH <sub>3</sub>                  | SO <sub>2</sub> 80                           | 168   |
|                     | 8  | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso  | CH <sub>3</sub>                  | O 79   | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,4850           |
|                     | 9  | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | S 92   | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,5090           |
|                     | 10 | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso  | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n | S  |   |
|                     | 11 | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso  | CH <sub>3</sub>                  | S 80   | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,5112           |
| 10                  | 12 | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso  | CH <sub>3</sub>                  | S 91   | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1,5074           |
|                     | 13 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | CH <sub>3</sub>                  | S  |   |
|                     | 14 | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n  | CH <sub>3</sub>                  | S  |   |
|                     | 15 |  | CH <sub>3</sub>                  | S  |   |
|                     | 16 |  | CH <sub>3</sub>                  | S  |   |
| 15                  | 17 |  | CH <sub>3</sub>                  | S  |   |

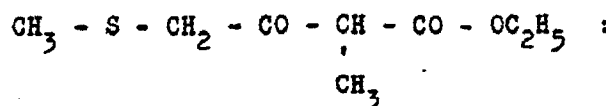
| Ejem-<br>plo<br>Nr. | R   | R <sup>3</sup>                     | R <sup>2</sup>                     | X               | Rendi-<br>miento<br>(% de la<br>teoría) | Punto de fusión<br>(°C) Índice<br>de refracción                                       |
|---------------------|---|------------------------------------|------------------------------------|-----------------|---|---|
| 18                  | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -sec.   | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub>                    | S               |   |   |
| 19                  | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso  | CH <sub>3</sub>                    | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso | S               |   |    |
| 20                  | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso  | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso | CH <sub>3</sub>                    | S               |   |    |
| 5                   |    | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub>                    | SO              |   |   |
| 22                  |    | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub>                    | SO <sub>2</sub> |   |  |
| 23                  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CN  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>      | CH <sub>3</sub>                    | S               |   |  |
| 24                  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CN  | CH <sub>3</sub>                    | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>      | S               |   |  |
| 25                  | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CN  | CH <sub>3</sub>                    | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n   | S               |   |   |
| 10                  |  | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub>                    | O               |   |   |
| 27                  |  | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub>                    | S               | 82                                      | 68  |

Los compuestos a emplear como productos de partida se pueden obtener, por ejemplo, como sigue:

Ejemplo a



1. Etapa



5

10

15

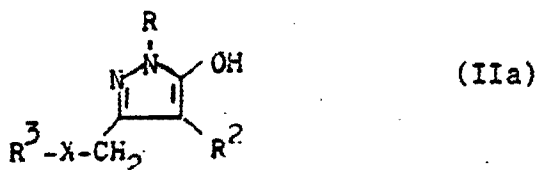
Una solución de 17,6 g (0,1 mol) de 4-metiltioacetato de etilo en 100 cc de tetrahidrofurano se mezcla bajo enfriamiento primero con 12,3 g (0,11 moles) de terc.-butanolato potásico y después con 15,6 g (0,11 moles) de ioduro metílico. La mezcla se agita durante 12 horas a 60°C, después se separa el disolvente por destilación en vacío, el residuo se mezcla con 200 cc de cloruro metilénico y la solución se agita dos veces, cada una con 100 cc de agua. La fase orgánica se seca sobre sulfato sódico y se evapora en vacío. El residuo se destila en vacío. Se obtienen así 14 g (74 % de la teoría) de 2-metil-4-metiltio-acetoacetato de etilo con el punto de ebullición 95 - 99°C/2 mm.

2. Etapa

Una mezcla de 38 g (0,2 moles) de 2-metil-4-metil-






5 tioacetoacetato de etilo, 17 g (0,2 moles) de 2-cianetilhidrazina y 100 cc de metanol se agita durante 6 horas a 60°C. Después se separa el disolvente por destilación en vacío y el residuo se frota con éter de petróleo. Después de la cristalización se separa por succión. De ésta manera se obtienen 37 g (88 % de la teoría) de 1-(2-cianetil)-3-metiltiometil-4-metil-5-hidroxipirazol como polvo beige con el punto de fusión 98°C.

Análogo al ejemplo a se pueden obtener los siguientes compuestos de fórmula



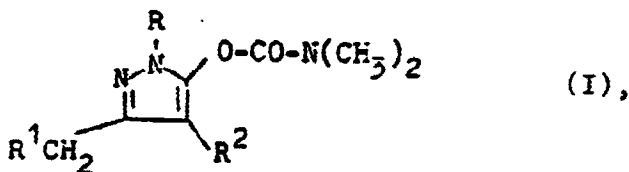
15

| Ejem-<br>plo | R                                  | R <sup>3</sup>                | R <sup>2</sup>  | X | Rendi-<br>miento<br>(% de la<br>teoría) | Punto de fusión<br>(°C) |
|--------------|------------------------------------|-------------------------------|-----------------|---|---|-------------------------|
| b            | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub> | S | 70                                      | 67                      |
| c            | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub> | S | 47                                      | 84                      |
| d            | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub> | O | 76                                      | 78                      |
| e            | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | CH <sub>3</sub> | S | 57                                      | 117                     |

| Ejemplo | R   | R <sup>3</sup>                     | R <sup>2</sup>                     | X | Rendimiento<br>(% de la teoría) | Punto de fusión<br>(°C) |
|---------|---|------------------------------------|------------------------------------|---|---------------------------------|-------------------------|
| f       | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso  | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n   | CH <sub>3</sub>                    | S |                                 |                         |
| g       | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso  | CH <sub>3</sub>                    | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>      | S | 72                              | viscoso                 |
| h       | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso  | CH <sub>3</sub>                    | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n   | S | 57                              | 79                      |
| 5 i     | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub>                    | S |                                 |                         |
| j       | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n  | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub>                    | S |                                 |                         |
| k       |   | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub>                    | S |                                 |                         |
| l       |  | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub>                    | S |                                 |                         |
| m       |  | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub>                    | S |                                 |                         |
| 10 n    | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -sec.   | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub>                    | S |                                 |                         |
| o       | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso  | CH <sub>3</sub>                    | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso | S |                                 |                         |
| p       | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso  | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -iso | CH <sub>3</sub>                    | S |                                 |                         |
| q       | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CN  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>      | CH <sub>3</sub>                    | S |                                 |                         |
| r       | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CN  | CH <sub>3</sub>                    | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>      | S |                                 |                         |
| 15 s    |  | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub>                    | O |                                 |                         |
| t       |  | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub>                    | S | 80                              | 117                     |

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de esteres del ácido N,N-dimetil-O-pirazolil-carbámico de efecto pesticida, de fórmula I



donde

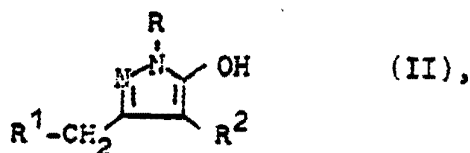
R significa alquilo, cicloalquilo ó fenilo, que en caso dado están sustituidos.

R<sup>1</sup> significa alcoxi, alquiltio, alquilsulfinilo ó alquilsulfoni  
lo y

10

R<sup>2</sup> significa alquilo, en caso dado, sustituido, caracterizado porque

a) 5-hidroxi-pirazoles de fórmula II



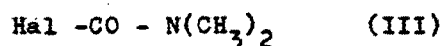
m/e

donde

R, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> tienen el significado arriba indicado,

se hacen reaccionar con haluros de ácido N,N-dimetil-carbámico de fórmula III

5



donde

Hal significa cloro ó bromo,

en caso dado en presencia de un aceptor de ácido y, en caso dado, empleando un diluyente inerte, ó

10

b) 5-hidroxi-pirazoles de fórmula (II)



donde

R, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> tienen el significado arriba indicado,

se hacen reaccionar con fosgeno y, a continuación con dimetilamina, en caso dado en presencia de un aceptor de ácido y, en caso dado, empleando un diluyente inerte, ó en el caso de que se hayan de obtener compuestos de fórmula (I),

15

donde

R y R<sup>2</sup> tienen el significado arriba indicado y

R<sup>1</sup> esté por alquilsulfinilo,

20

c) ésteres de ácido N,N-dimetil-O-(3-alquiltiometil-pirazol(5)il)-carbámico de fórmula (I),

donde

R y R<sup>2</sup> tienen el significado arriba indicado y

m/c

$R^1$  significa alquiltio,

se hacen reaccionar con como mínimo la cantidad equimolar de per-  
óxido de hidrógeno, en caso dado empleando un diluyente, ó en el  
caso de que se hayan de obtener compuestos de fórmula (I)

5 donde

R y  $R^2$  tengan el significado arriba indicado y

$R^1$  esté por alquilsulfonilo,

d) ésteres de ácido N,N-dimetil-O-(3-alquiltiometil-pira-  
zol(5)il)-carbámico de fórmula (I),

10 donde

R y  $R^2$  tienen el significado arriba indicado y

$R^1$  significa alquiltio,

se hacen reaccionar con como mínimo 2 moles-equivalentes de ácido  
m-cloro-perbenzónico, en caso dado en presencia de un diluyente.

15 2.- Procedimiento para la obtención de  
ésteres del ácido N,N-dimetil-O-pirazolil-carbámico de efecto  
pesticida, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente  
Memoria.

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

Madrid, 27 MAR 1990

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

A. M. GOMEZ AROBO Y PONSU

R. D. Firmante de Cuenta Bona

m/e