



P.- 31.764

16149/65-AJA

325540

325540

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 14 de Abril de 1.966, con el número 325.540

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de FISONS PEST CONTROL LIMITED, entidad británica, establecida en Harston, Cambridgeshire, Inglaterra,
por:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR IMIDAZOPIRIDINAS SUSTITUIDAS"

=====

La presente invención se refiere a ciertas imidazopiridinas sustituidas que han resultado tener actividad fisiológica, a su preparación, y a composiciones agrícolas, y de otros tipos, que las contienen. Las imidazopiridinas sustituidas, tal como se describen a continuación,
5 son activas en muchos campos, y estos compuestos son excepcionalmente activos como herbicidas.

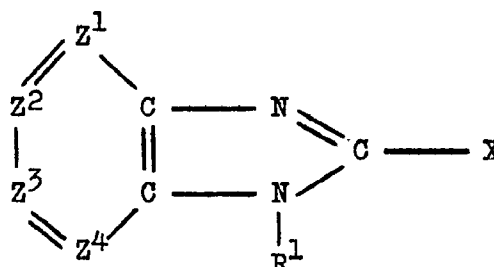
Por tanto, la presente invención se refiere a

325540



imidazopiridinas sustituidas, de fórmula:

5



donde uno de los grupos Z^1 , Z^2 , Z^3 y Z^4 es un átomo de
 10 nitrógeno, y los otros tres grupos son CR^2 , CR^3 y CR^4 ,
 respectivamente, donde R^1 es hidrógeno, alcoholo (por
 ejemplo de 1 a 4 átomos de carbono, tal como metilo o
 etilo), alcoholo sustituido (por ejemplo bencilo o cloro-
 bencilo, arilo o arilo sustituido (por ejemplo clorofeni-
 15 lo), $-CZR^5$ o $-COR^5$, donde Y y Z son oxígeno o azufre, y
 donde R^5 es alcoholo (por ejemplo de 1 a 6 átomos de car-
 bono, tal como metilo, etilo o propilo), alcoholo susti-
 tuído (por ejemplo clorometilo o bromoetilo), arilo (por
 ejemplo fenilo o naftilo), o arilo sustituido (por ejem-
 20 plo tolilo o xililo), y donde R^2 , R^3 y R^4 son iguales o
 distintos, y se eligen del grupo que comprende hidrógeno,
 alcoholo (por ejemplo de 1 a 6 átomos de carbono, tal co-
 mo metilo, etilo o propilo), hidroxilo, alcoxi (por ejemplo
 metoxi, etoxi o butoxi), alcoxi sustituido, ariloxi (por
 25 ejemplo fenoxi) o ariloxi sustituido (por ejemplo clorofe-
 noxi), nitro, halógeno (por ejemplo cloro, bromo o fluoro),
 pseudohalógeno (por ejemplo ciano, tiociano, isotiociano o
 azido), alcoholo sustituido (por ejemplo trifluorometilo,
 clorometilo, bromometilo, triclorometilo, hidroximetilo,
 30 2-cloroetilo, 2-hidroxietilo, o 2-metoxietilo), carboxi,



éster carboxi, carboxiamida, carboxiamida N-sustituída o disustituída, amino o amino mono- o disustituído (por ejemplo metilamino, dimetilamino, acetilamino, trifluoroacetilamino, bencenosulfonamido, p-toluénsulfonamido, metanosulfonamido), tiol, alcoholtiol, y sus derivados oxigenados (por ejemplo $-SOR^6$ o $-SO_2R^6$, donde R^6 es alcohol), ácido sulfónico y sus ésteres y amidas, y amidas sustituidas (por ejemplo fenilsulfamilo, etilsulfamilo, cloroetilsulfamilo), y un anillo heterocíclico unido al sistema de imidazopiridina por un átomo de nitrógeno, y donde X es trifluorometilo o pentafluoroetilo, o una sal o derivado funcional de dicha imidazopiridina, cuando existe. Según una realización de la invención, Z^4 es el átomo de nitrógeno.

Las sales de las imidazopiridinas sustituidas, abarcadas por la presente invención, donde R^1 es hidrógeno, pueden comprender sales amónicas, sales metálicas tales como, por ejemplo, sales de sodio, potasio, calcio, cinc, cobre y magnesio, sales de amina tales como, por ejemplo, metilamina, etilamina, dimetilamina, trietilamina, etanolamina, trietanolamina y bencilamina. Según una realización preferida, las sales son sales de metal alcalino. Generalmente, las sales de metal alcalino son sólidos cristalinos, fácilmente solubles en agua.

Las sales se pueden preparar haciendo reaccionar la imidazopiridina en solución o suspensión acuosa, o acuosa y de disolvente orgánico, con un compuesto alcalino del metal, tal como el hidróxido, o con la amina, según sea adecuado. Las sales metálicas se pueden preparar también por metátesis, por ejemplo entre la sal de metal

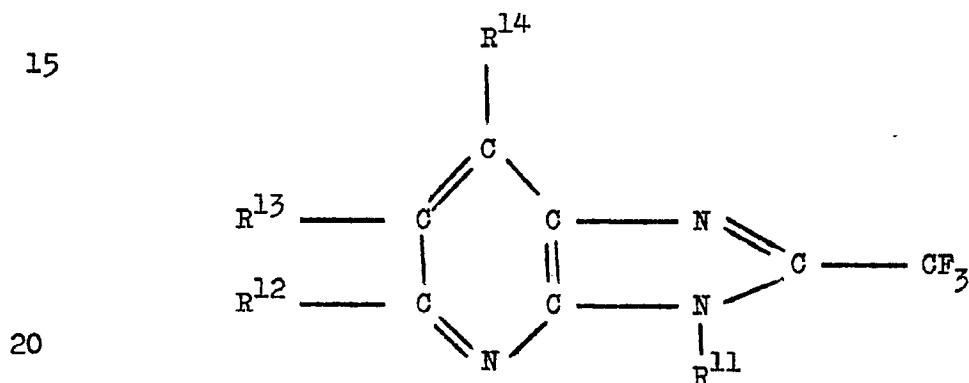


alcalino de la imidazopiridina y una sal del metal. Algunas de las imidazopiridinas son también básicas, y pueden formar sales con ácidos fuertes tales como el ácido clorhídrico.

5 Las imidazopiridinas forman también sales de amonio cuaternario, que también están abarcadas en la presente invención.

Entre los derivados funcionales de las imidazopiridinas sustituidas que se pueden mencionar se incluyen los N-óxidos.

Una realización preferida de la invención se refiere a imidazopiridinas de fórmula:



donde R^{11} es hidrógeno o $-COOR^{15}$ (donde R^{15} es alcohol, por ejemplo de 1 a 6 átomos de carbono, tal como metilo, etilo o fenilo), y R^{12} , R^{13} y R^{14} son hidrógeno, alcohol (por ejemplo de 1 a 6 átomos de carbono, tal como metilo, etilo o butilo) o halógeno (por ejemplo cloro, bromo o fluor).

Según una realización especialmente preferida de la invención, la imidazopiridina es la 6-cloro-2-tri-



fluorometilimidazo-(4,5b)-piridina, o su derivado 1-(3)-fe
noxicarbonílico.

La presente invención se refiere también a una
composición fisiológicamente activa, y particularmente a
5 una composición herbicida, que contiene como componente
activo una imidazopiridina sustituida tal como se ha iden
tificado antes. La composición fisiológicamente activa
contiene también, para mayor conveniencia, al menos un ma
terial elegido del grupo que comprende vehículos, agentes
10 humectantes, diluyentes y disolventes inertes.

La presente invención se refiere también al tra
tamiento de plantas, suelo, tierra o áreas acuáticas, o
de materiales, el cual comprender aplicar sobre o a los
mismos una composición fisiológicamente activa tal como
15 se ha identificado antes. Los compuestos y composiciones
según la presente invención son adecuados para controlar
o reprimir organismos perjudiciales.

Las imidazopiridinas sustituidas según la presen
te invención poseen generalmente actividad fisiológica.
20 Estos compuestos son útiles principalmente como herbicidas,
pero también encuentran uso como insecticidas, destructo-
res de moluscos, o fungicidas. Por tanto, algunos de los
compuestos presentan actividad contra las moscas domésti-
cas, mosquitos y ácaros arácnidos.

Las imidazopiridinas sustituidas han resultado
25 ser particularmente valiosas como herbicidas selectivos pa
ra uso de pre-emergencia o antes del brote, y también son
útiles para uso de post-emergencia o después del brote.
En algunas cosechas, el uso de pre-emergencia es de vital
30 importancia. Los compuestos se pueden usar también como

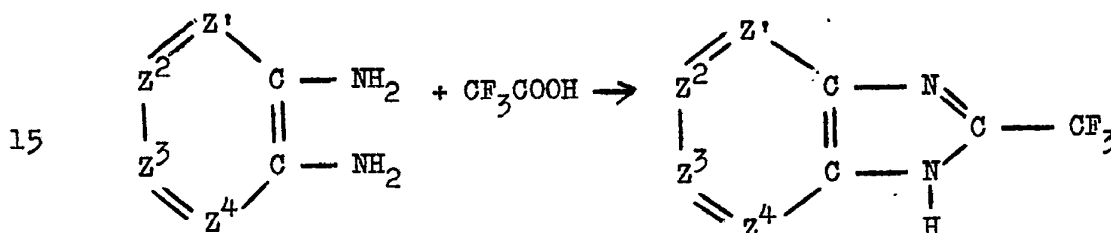
325540



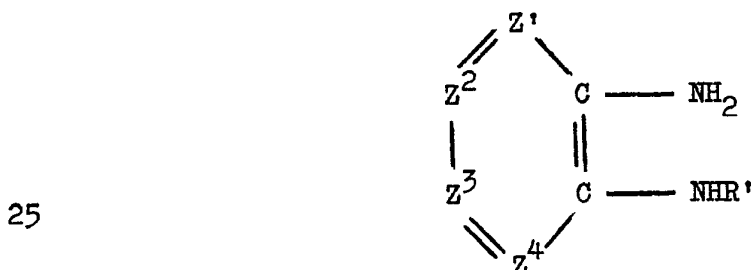
destructores totales de malas hierbas.

Las imidazopiridinas sustituidas según la presente invención se pueden preparar haciendo reaccionar una 2,3-diaminopiridina o una 3,4-diaminopiridina con ácido trifluoroacético o ácido pentafluoropropiónico, o sus derivados funcionales, tales como los cloruros de ácido o las amidas.

Esta reacción se puede representar por la siguiente fórmula general, que, para mayor conveniencia, se expresa con el ácido trifluoroacético.



Como alternativa, una sal de la diamina, de fórmula:



se hace reaccionar con un ácido trihalógenoacético, o un derivado funcional del mismo, en un medio de un haluro ácido inorgánico. El haluro inorgánico puede ser cual-



quier haluro inorgánico líquido, tal como oxiclорuro de fósforo, triclорuro de fósforo, cloruro de tionilo, y similares. Se prefiere usar oxiclорuro de fósforo. Para mayor conveniencia, los reaccionantes se tratan juntos a reflujo. Cuando el producto es un derivado de triclорometilo, éste se convierte fácilmente en el correspondiente derivado de trifluorometilo, por tratamiento con un fluoruro metálico tal como fluoruro de antimonio.

Las imidazopiridinas sustituidas según la presente invención, donde R^1 es el grupo $-COOR^5$, se pueden preparar haciendo reaccionar el compuesto correspondiente en el que R^1 es hidrógeno, con un cloroformato R^5OCOCl , en presencia de una base tal como trietilamina. Como alternativa, estas imidazopiridinas sustituidas se pueden preparar haciendo reaccionar una sal de metal alcalino del derivado de imidazopiridina correspondiente, con un cloroformato.

En el caso de que uno de los grupos R^2 , R^3 o R^4 sea carboxi, el compuesto se puede preparar convenientemente por oxidación del correspondiente compuesto en el que R^2 , R^3 o R^4 es metilo, por oxidación, por ejemplo con permanganato potásico.

Muchas de las sales de las imidazopiridinas sustituidas, abarcadas en la invención, son solubles en agua, y éstas se pueden usar en composiciones fisiológicamente activas, por ejemplo en composiciones herbicidas, como soluciones acuosas con o sin agentes humectantes o dispersantes, disolventes orgánicos, adhesivos y similares, que se incorporan corrientemente en las pulverizaciones para fines agrícolas y similares. Sin embargo, generalmen

325540



te se prefiere usar las sales de las imidazopiridinas sus
tituídas, posiblemente en asociación con un agente humec-
tante.

5 Si se desea, las imidazopiridinas sustituídas,
o sus sales, se pueden disolver en disolventes inmisci-
bles con el agua, tales como, por ejemplo, un hidrocarbu-
ro de alto punto de ebullición, convenientemente que con-
tenga agentes emulsificantes disueltos, de manera que ac-
túe como aceite autoemulsificable, al ser añadido al
10 agua.

Las imidazopiridinas sustituídas, o sus sales,
se pueden mezclar también con un agente humectante, con
o sin un diluyente inerte, para formar un polvo humedeci-
ble que es soluble o dispersable en agua, o se pueden mez
15 clar con el diluyente inerte para formar un producto sólido
o pulverulento.

Entre los diluyentes inertes con los que las
imidazopiridinas sustituídas, y sus sales, se pueden in-
corporar, se incluyen los medios inertes sólidos, compren
20 diendo materiales sólidos en polvo o divididos, por ejem-
plo arcillas, talco, mica, abonos y similares, compren-
diendo tales productos un polvo, o materiales de mayor ta
maño de partícula.

Los agentes humectantes usados pueden compren-
25 der compuestos aniónicos, tales como, por ejemplo, jabo-
nes, ésteres de sulfato grasos tales como sulfato de dode-
cil-sodio, sulfato de octadecil-sodio y sulfato de cetil-
-sodio, sulfonatos aromáticos grasos tales como alcohol-
bencenosulfonatos o butilnaftalenosulfonatos, sulfonatos
30 grasos más complicados, tales como el producto de conden-



sación amídica del ácido oleico y la N-metiltaurina, o el sulfonato sódico del succinato de dioctilo.

Los agentes humectantes pueden comprender también agentes humectantes no iónicos, tales como, por ejemplo, los productos de condensación de ácidos grasos, alcoholes grasos o fenoles sustituidos grasos, con óxido de etileno, o ésteres y éteres grasos de azúcares y alcoholes polivalentes, o los productos obtenidos a partir de estos últimos, por condensación con óxido de etileno, o los productos conocidos como copolímeros de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno. Los agentes humectantes pueden comprender también agentes catiónicos, tales como, por ejemplo bromuro de cetiltrimetilamonio, y similares.

Las composiciones fisiológicamente activas según la presente invención pueden contener, además de las imidazopiridinas sustituidas o sus sales, otros materiales fisiológicamente activos tales como herbicidas, insecticidas, fungicidas y destructores de moluscos. Se ha hallado que se obtienen ventajas particulares con las mezclas con otros herbicidas.

Por tanto, otra realización de la presente invención se refiere a una composición herbicida que comprende una mezcla de la imidazopiridina sustituida, tal como se ha identificado antes, con un segundo herbicida.

El segundo herbicida puede ser, por ejemplo un ácido fenoxialifático, o una urea sustituida, o una triazina. Respecto a las composiciones herbicidas selectivas para uso de post-emergencia, el segundo herbicida es convenientemente un ácido fenoxialifático sustituido; respec

325540

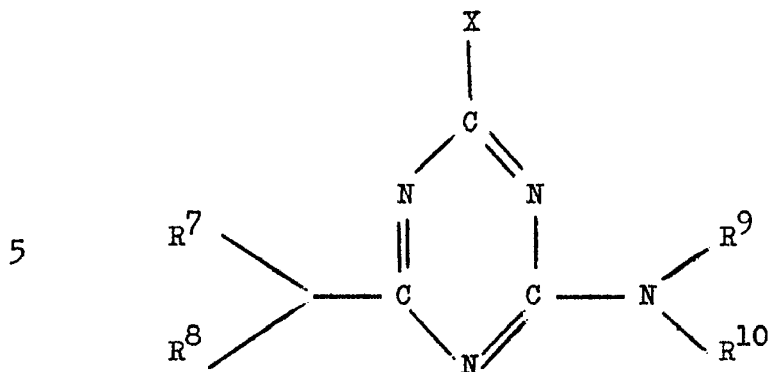


to a las composiciones herbicidas selectivas para uso de pre-emergencia, el segundo herbicida es convenientemente una triazina o urea sustituida.

5 En tales mezclas, el ácido fenoxialifático comprende generalmente un ácido fenoxialifático alcohol y/o halógeno-sustituido, y sus sales, por ejemplo sales de me-
tal alcalino, de amina, y de alcanolamina, y sus deriva-
dos funcionales, por ejemplo ésteres y amidas. Estos com-
puestos pueden tener tal actividad que se reconozcan como
10 herbicidas comerciales, o pueden tener solo una ligera ac-
tividad herbicida. Entre los ejemplos de ácidos fenoxiali-
fáticos sustituidos que se pueden mencionar se incluyen
el ácido 2,4-diclorofenoxiacético, ácido 2-metil-4-cloro-
fenoxiacético, ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético, ácido
15 gamma-2,4-diclorofenoxibutírico, ácido gamma-2-metil-4-clo-
rofenoxibutírico, ácido alfa-2-metil-4-clorofenoxipropió-
nico.

En tales mezclas, la urea sustituida comprende generalmente una urea tri- o tetrasustituida, tal como
20 N'-p-clorofenil-N,N'-dimetilurea, N-butil-N'-(3,4-diclo-
rofenil)-N-metilurea, N'-p-clorofenil-O,N,N-trimetilisourea,
N'-p-clorofenil-N-metoxi-N-metilurea, N,N-dimetil-N'-feni-
lurea.

En tales mezclas, el herbicida de triazina com-
25 prende generalmente un compuesto de fórmula:



10 donde X es un halógeno, grupo OY o grupo SY, donde Y es un grupo alcohilo, y R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ son hidrógeno o alcohilo, tal como 2-cloro-4,6-bisetilamino-1,3,5-triazina o 2-cloro-6-etilamino-4-isopropilamino-1,3,5-triazina.

15 Otra realización de la invención comprende un procedimiento para el control de malas hierbas, que comprende el uso de una mezcla de una imidazopiridina sustituida y un segundo herbicida.

20 La relación entre imidazopiridina sustituida y el segundo herbicida puede variar en amplio intervalo, según los compuestos concretos implicados, y el uso a que se destinen. En general, la relación entre imidazopiridina sustituida y segundo herbicida está comprendida entre 1:0,1 y 1:15.

25 Estas mezclas tienen un valor particular en el control de malas hierbas, y pueden ser más eficaces y económicas que los componentes, usados por sí solos. En algunos casos se observa sinergismo.

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar la presente invención. Las partes y tantos por ciento son en peso, salvo que se indique otra cosa.

325540



Ejemplo 1

Una solución de 2,3-diaminipiridina (10 partes) en ácido trifluoroacético (50 partes) se trató a reflujo durante 6 horas, se enfrió, y se vertió en agua helada, y se añadió el álcali suficiente para precipitar un sólido pardo. El sólido se separó por filtración y se secó, luego se calentó por encima de su punto de fusión, de 150°C, durante 15 min, tras lo cual tuvo lugar la resolidificación. El producto se lavó con agua y se secó, produciendo 2-trifluorometilimidazo-(4,5b)-piridina (4,9 partes), como sólido cristalino blanco, que sublima a 245°C. Análisis.- Calc. para $C_7H_4F_3N_3$: C, 44,93; H, 2,16;

N, 22,46%

Hallado: C, 44,78; H, 2,45; N, 22,21%

Ejemplos 2 a 11

Usando métodos análogos a los descritos en el Ejemplo 1, se prepararon las siguientes imidazo-(4,5b)-piridinas:

2. 6-cloro-2-trifluorometilimidazo-(4,5b)-piridina, sólido cristalino blanco, p.f. de 304 a 305°C.
3. 6-bromo-2-trifluorometilimidazo-(4,5b)-piridina, sólido de color de ante, p.f. de 306 a 308°C.
4. 6-bromo-5-metil-2-trifluorometilimidazo-(4,5b)-piridina, sólido naranja pálido, que sublima a 260°C.
5. 6-cloro-5-metil-2-trifluorometilimidazo-(4,5b)-piridina, sólido blanco, p.f. de 232°C.
6. 7-metil-2-trifluorometilimidazo-(4,5b)-piridina, cristales de color crema, p.f. de 226 a 228°C.
7. 6-nitro-2-trifluorometilimidazo-(4,5b)-piridina, cris-



- tales de color crema, p.f. de 256 a 258°C.
8. 6-bromo-7-metil-2-trifluorometilimidazo-(4,5b)-piridina, agujas incoloras, p.f. de 243 a 244°C.
9. 6-bromo-5,7-dimetil-2-trifluorometilimidazo-(4,5b)-piridina, agujas blancas, p.f. de 212 a 213°C.
10. 7-metil-6-nitro-2-trifluorometilimidazo-(4,5b)-piridina, agujas amarillas, p.f. de 179 a 182°C.
11. 1-(3)-(2,3)-diclorofenil)-6-nitro-2-trifluoroimidazo-(4,5b)-piridina, placas de color crema, p.f. de 171 a 172°C.

Ejemplo 12

Se trató a reflujo durante 16 horas una solución de 3,4-diamino-5-nitropiridina (5,0 partes) en ácido trifluoroacético (38 partes). Después se enfrió la mezcla, y el exceso de ácido se separó por destilación a vacío. Luego se disolvió el residuo aceitoso en agua, y se neutralizó parcialmente con álcali. Se formó un precipitado amarillo pálido que se separó por filtración, se recristalizó con agua, se secó a 80°C durante 6 horas, para separar el agua de cristalización, formando 3,2 partes de 7-nitro-2-trifluorometilimidazo-(4,5c)-piridina, p.f. de 177 a 179°C.

Análisis.- Calc. para $C_7H_3F_3N_4O_2$: C, 35,95; H, 1,50;
N, 24,10%

Hallado: C, 36,22; H, 1,30; N, 24,12%.

Ejemplo 13

A una solución de 6-bromo-5-metil-2-trifluorometilimidazo-(4,5b)-piridina (4,0 partes) y carbonato po-

325540

27A



tásico (2,0 partes) en acetona seca (40 partes), se añadió, con agitación, una solución de cloroformato de etilo (1,55 partes) en acetona seca (12 partes). La solución se dejó reposar durante 2 horas, se filtró, y se separó el disolvente a vacío, dando un sólido cristalino naranja. La recristalización con éter de petróleo de 40/60º dio 6-bromo-1-(3)-etoxicarbonil-5-metil-2-trifluorometilimidazo-(4,5b)-piridina (3,7 partes, rendimiento del 74%); p.f., 65 a 70ºC.

10 Análisis.- Calc. para $C_{11}H_9BrF_3N_3O_2$: C, 37,52; H, 2,58; Br, 22,70; N, 11,93%
Hallado: C, 37,75; H, 2,70; Br, 22,85; N, 11,85%

Ejemplos 14 a 20

15 Usando métodos análogos al descrito en el Ejemplo 13, se prepararon los siguientes derivados 1-(3)-carboxi de imidazo-(4,5b)-piridina:

14. 6-cloro-1-(3)-etoxicarbonil-2-trifluorometilimidazo-(4,5b)-piridina, cristales amarillos pálidos, p.f. de 123 a 124ºC.

15. 6-cloro-1-(3)-fenoxicarbonil-2-trifluorometilimidazo-(4,5b)-piridina, cristales rojos pálidos, p.f. de 83 a 84ºC.

25 16. 6-bromo-1-(3)-etoxicarbonil-2-trifluorometilimidazo-(4,5b)-piridina, cristales pardos, p.f. igual a 163ºC.

17. 6-bromo-1-(3)-fenoxicarbonil-2-trifluorometilimidazo-(4,5b)-piridina, p.f. igual a 87ºC.

30 18. 6-cloro-1-(3)-isopropoxicarbonil-2-trifluorometilimidazo-(4,5b)-piridina, sólido blanco, p.f. de 72 a 73ºC.



19. 5-cloro-6-metil-1-(3)-isopropoxicarbonil-2-trifluorometilimidazo-(4,5b)-piridina, agujas blancas, p.f. de 98 a 99°C.
- 5 20. 6-cloro-1-(3)-(2'-cloroetoxicarbonil-2-trifluorometilimidazo-(4,5b)-piridina, agujas incoloras, p.f. de 114 a 116°C.

Ejemplo 21

10 A una solución caliente de 6-bromo-5-metil-2-trifluorometilimidazo(4,5b)-piridina (10 partes) y carbonato sódico (7,5 partes) en agua (400 partes), se añadió gradualmente permanganato potásico (14 partes) en agua (400 partes). La solución resultante se hirvió a reflujo durante 2 horas, se enfrió y se filtró. El filtrado se

15 evaporó hasta 1/3 de su volumen, y se acidificó para precipitar 6-bromo-5-carboxi-2-trifluorometilimidazo-(4,5b)-piridina en forma de sólido blanco fino. Este sólido se separó por filtración, se secó y se recristalizó, produciendo 7,1 partes (63%) de 6-bromo-5-carboxi-2-trifluorometilimidazo-(4,5b)-piridina pura, que se sublimó a 265°C.

20

Ejemplo 22

Se cultivaron mostaza, linaza, alforfón y remolacha azucarera en compuesto John Innes nº 1 para tiestos,

25 en bandejas de aluminio (19 x 9,5 x 5 cm). Cuando las plantas tuvieron de 2 a 5 hojas verdaderas, se pulverizaron sobre ellas suspensiones acuosas de cada uno de los compuestos indicados a continuación, en cantidades correspondientes a 11,2, 5,6, 2,8 y 1,4 kg/Ha de ingrediente activo, en 363 litros de suspensión. La suspensión contenía

30

325540

27 A



5 0,5% del agente humectante comercial Lissapol NX. Después de 7 días en una sala de ambiente controlado, a 22°C, con 14 horas/día de iluminación de 8608 lux, y humedad relativa de 75 a 90%, se determinó visualmente el efecto herbicida en las plantas. Los resultados se tabulan a continuación; 100 indica la destrucción total de la planta, y 0 indica que no hubo efecto herbicida.



Compuesto	Cantidad kg/Ha	Efecto herbicida				Remolacha azucarera
		Mostaza	Linaza	Alforfón		
6-cloro-2-trifluorometilimidazo- (4,5b)-piridina	11,2	100	100	100	100	100
	5,6	100	100	100	100	100
	2,8	100	100	100	100	100
	1,4	98	100	100	100	100
6-bromo-1-(3)-etoxicarbonil-5-metil- 2-trifluorometilimidazo-(4,5b)- piridina	11,2	100	100	100	100	100
	5,6	95	98	100	100	100
	2,8	45	52	100	100	100
6-bromo-5-metil-2-trifluorometilimi- dazo-(4,5b)-piridina	11,2	100	100	100	100	100
	5,6	100	100	100	100	100
	2,8	98	95	98	100	100
6-bromo-2-trifluorometilimidazo- (4,5b)-piridina	2,8	100	100	100	100	100
	1,4	100	100	100	98	98
6-nitro-2-trifluorometilimidazo- (4,5b)-piridina	2,8	100	100	-	100	100
	1,4	100	100	-	100	100
6-bromo-7-metil-2-trifluorometilimi- dazo-(4,5b)-piridina	2,8	100	100	-	100	100
	1,4	100	100	-	100	100
6-cloro-1-(3)-isopropoxicarbonil-2-trifluo- rometilimidazo-(4,5b)-piridina	2,8	100	100	91	100	100
	1,4	100	100	80	100	100
6-cloro-1-(3)-fenoxicarbonil-2-trifluo- rometilimidazo-(4,5b)-piridina	2,8	100	100	-	100	100
	1,4	99	100	-	100	100

325540

Ejemplo 23

Se sembraron en tiestos semillas de diversas especies, y después de 4 días se pulverizó 6-cloro-2-trifluorometilimidazo-(4,5b)-piridina, a diversas concentraciones. Luego se regaron mucho todos los tiestos. Un mes más tarde, en muestras al azar, se determinó el tanto por ciento de reducción de crecimiento (número y tamaño, combinados), para dar un valor LD₅₀, en kg/Ha, del compuesto para cada especie. Los resultados se indican en la siguiente tabla

<u>Especies</u>	<u>LD₅₀</u>
Maíz	6,7
Soja	2,8
Setaria	0,3
Hierba negra	< 0,3
Manzanilla loca	< 0,07
Mostaza	< 0,07
Pamplina	< 0,07

Ejemplo 24

Se preparó una solución de la sal sódica de 6-cloro-2-trifluorometilimidazo-(4,5b)-piridina, mezclando 25% en peso/volumen de 6-cloro-2-trifluorometilimidazo-(4,5b)-piridina y 4,61% en peso/volumen de hidróxido sódico, añadiendo agua hasta 100 partes.

Este concentrado se diluyó con agua y se usó para pulverización de pre-emergencia en cosechas de cereales. Se obtuvo un control muy satisfactorio de las malas hierbas.

325540

27



Ejemplo 25

Se preparó una formulación de polvo humedecible, como sigue:

	6-cloro-2-trifluorometilimidazo-(4,5b)-piridina	25 partes
5	2-cloro-4,6-bis-(etilamino)-1,3,5-triazina	25 partes
	Producto de condensación de alcohol dodecílico con 4 moles de óxido de etileno, conocido como Serfal IA-40	1 parte
	Sal sódica de resina de cresol sulfonado/formaldehido, conocida como Diapol PT	5 partes
10	Caolín	44 partes

Esta formulación se suspendió en agua y se aplicó a las vías del ferrocarril. Se obtuvo un control total de las malas hierbas.

15

Ejemplo 26

Se preparó una solución acuosa que contenía 5% de sal sódica de 6-cloro-2-trifluorometilimidazo-(4,5b)-piridina y 20% de sal sódica de ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético.

20

Esta solución se diluyó con agua y se usó para pulverización de post-emergencia en cosechas de cereales. Se obtuvo excelente control de malas hierbas.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 15 de Abril de 1.965, bajo el número 16.149/65 y 17 de Marzo de 1.966, número 11847/66, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

325540

27A



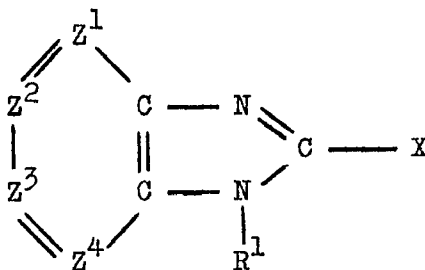
N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

- 5 1.- Procedimiento para preparar imidazopiridinas sustituidas que comprende hacer reaccionar la correspondiente 2,3-diaminopiridina o 3,4-diaminopiridina sustituida con ácido trifluoroacético o ácido pentafluoroacético, o sus derivados funcionales.
- 10 2.- Procedimiento para preparar las imidazopiridinas según el punto 1, que comprende hacer reaccionar una sal de la correspondiente 2,3-diaminopiridina o 3,4-diaminopiridina sustituida con un ácido trifluoroacético o un derivado funcional del mismo, en un medio de haluro
- 15 de ácido inorgánico.
- 3.- Procedimiento para preparar imidazopiridinas según el punto 1, que comprende hacer reaccionar una sal de la correspondiente 2,3-diaminopiridina o 3,4-diaminopiridina sustituida con un ácido trihalógenoacético distinto del ácido trifluoroacético, o con un derivado funcional del mismo, en un medio de haluro de ácido inorgánico, y convertir el derivado de trihalometilo formado en el correspondiente derivado de trifluorometilo, por tratamiento con un fluoruro metálico.
- 20 4.- Procedimiento para preparar las imidazopiridinas
- 25

dinas según el punto 1, que están sustituidas por el grupo $-\text{COOR}^5$ en posición 1 ó 3, el cual comprende tratar el compuesto correspondiente que tiene H o un metal alcalino en la posición 1 ó 3, con un cloroformato.

- 5 5.- Procedimiento para preparar imidazopiridinas sustituidas, que tienen la fórmula:



- donde uno de los grupos Z^1 , Z^2 , Z^3 y Z^4 es un átomo de ni
trógeno, y los otros tres grupos son CR^2 , CR^3 y CR^4 , res-
pectivamente, donde R^1 es hidrógeno, alcoholo, alcoholo
10 sustituido, arilo o arilo sustituido, $-\text{CYZR}^5$ o $-\text{COR}^5$, don-
de Y y Z son oxígeno o azufre, y donde R^5 es alcoholo, al-
coholo sustituido, arilo o arilo sustituido, y donde R^2 ,
 R^3 y R^4 son iguales o distintos, y se eligen del grupo
que comprende hidrógeno, alcoholo, hidroxilo, alcoxi, alco-
15 xi sustituido, ariloxi, ariloxi sustituido, nitro, halóge-
no, pseudohalógeno, alcoholo sustituido, carboxi, éster
carboxi, carboxiamida, carboxiamida N-sustituida o disus-
tituida, amino o amino mono- o disustituido, tiol, alco-
hilitiol, y sus derivados oxigenados, ácido sulfónico y
20 sus ésteres y amidas, amidas sustituidas, y un anillo he-
terocíclico unido al sistema de imidazopiridina por un
átomo de nitrógeno, y donde X es trifluorometilo o penta-

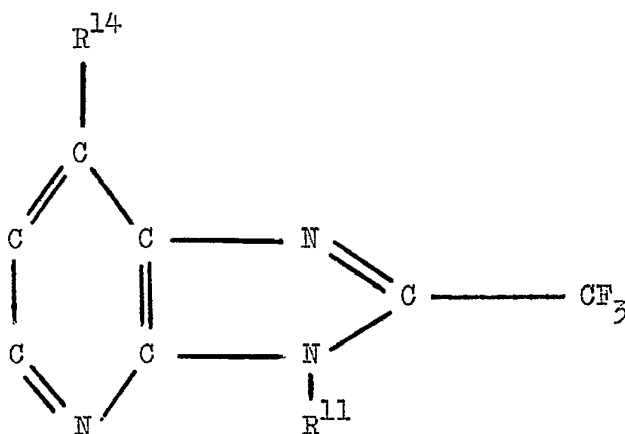
325540-5



fluoroetilo, o una sal o derivado funcional de dicha imidazopiridina.

6.- Procedimiento según el punto 5, donde Z^4 es un átomo de nitrógeno.

5 7.- Procedimiento para preparar imidazopiridinas sustituidas, que tienen la fórmula:



10 donde R^{11} es hidrógeno, o $-COOR^{15}$, donde R^{15} es alcoholo o fenilo, y R^{12} , R^{13} y R^{14} son iguales o distintos, y se eligen de entre hidrógeno, alcoholo y halógeno, y sales y derivados funcionales de la misma.

8.- Procedimiento para preparar imidazopiridinas sustituidas.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

G.D.S.
8.5.67.

325540 FEB 1 1967



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

Madrid,

1 FEB. 1967

P. A.