



3288 13

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 7 de Julio de 1966, con el Nº 328.813

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de BOOTS PURE DRUG COMPANY LIMITED, entidad británica, establecida en Station Street, Nottingham, Inglaterra, por:  
"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE COMPOSICIONES HERBICIDAS E INSECTICIDAS"

-----

Este invento se refiere a composiciones insecticidas y herbicidas que contienen determinados derivados de 2,4,5-tri bromoimidazol como ingrediente activo, a métodos para reprimir insectos y malas hierbas por medio de estos compuestos, y a  
5 determinados nuevos derivados de 2,4,5-tribromoimidazoles.

En esta memoria y reivindicaciones, el término "insectos" es utilizado sin referencia a una definición zoológica o entomológica específica, sino que se utiliza para simplificar cualquier animal invertebrado pequeño que tenga un cuerpo  
10 segmentado y varios pares de patas. Por esto incluye anima

3288 13



les tales como garrapatas de ganado vacuno. El término "insecticida" tiene un significado amplio similar. Asimismo, el término "hierbas tal como se usa en esta memoria, significa "malas hierbas" y se ha adoptado por razones de brevedad.

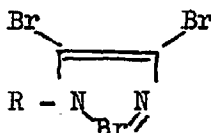
5

Se ha descubierto que los compuestos de la fórmula general I seguidamente descrita poseen propiedades herbicidas e insecticidas, y son valiosas para la represión de hierbas, incluyendo su represión selectiva en plantas de cosecha en crecimiento, la represión de parásitos de animales en veterinaria y la represión de pestes peligrosas para la salud pública por ejemplo mosquitos.

10

De acuerdo con un aspecto del invento se crean composiciones que comprenden como ingrediente activo un compuesto de fórmula general I

15



(I)

en la cual R representa un átomo de iodo; el radical triclorometil-tio; el radical ciano;  $R_1XCO-$  en que X es un átomo de oxígeno o de azufre y  $R_1$  es un radical hidrocarbonado alifático o aromático opcionalmente sustituido;  $R_2CO-$  en que  $R_2$  representa un radical hidrocarbonado aromático opcionalmente sustituido, un radical alcoholilo que contiene uno o varios sustituyentes arilo o ariloxi, o un radical heterocíclico de anillo con cinco o seis miembros que contiene un hetero-átomo de nitrógeno, oxígeno o azufre;  $R_3SO_2-$  en que  $R_3$  es un radical hidrocarbonado aromático opcionalmente sustituido, o  $R_4R_5NCO-$  en que  $R_4$  y  $R_5$  representan separadamente alcoholilo o radicales fenilo opcionalmente sustituidos, o juntamente con el átomo de nitrógeno al que es-

20

25

328813



tán unidos forman un anillo de cinco o seis miembros saturado o el radical 2,4,5-tribromoimidazol-1-ilo; en asociación con un coadyuvante pesticida convencional. Por el término "coadyuvante pesticida convencional" se entiende cualquier diluyente o vehículo que se pueda utilizar para la formulación de compuestos herbicidas o insecticidas. Coadyuvantes característicos incluyen agentes dispersantes, agentes emulsificantes, agentes humectantes, polvos para espolvorear pulverulentos, diluyentes granulares, agentes propulsores volátiles y composiciones inflamables de combustión lenta.

Compuestos apropiados de fórmula general I incluyen aquellos en que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  tienen los siguientes significados:

$R_1$ : Alcohilo, alqueniilo, alquinilo y cicloalcohilo, opcionalmente sustituidos por radicales alcoxi o átomos de halógeno por ejemplo metilo, etilo, los propilos, los butilos, los pentilos, alilo, propinilo, etoxietilo, butoxietilo, cloroetilo, cloropropilo, bromoetilo, ciclohexilo, ciclo-pentilo. Fenilo, opcionalmente sustituido por uno o más radicales alcohilo, alcoxi, cicloalcohilo, ciano, nitro o dialcohil amino o átomos de halógeno. Naftilo.

$R_2$ : Fenilo, opcionalmente sustituido por uno o más radicales alcohilo, alcoxi, ciano, nitro o dialcohil amino o átomos de halógeno. Naftilo, furilo, tenilo, quinolinilo, piridilo. Alcohilo sustituido por fenilo, p-clorofenilo, 1-naftilo, fenoxi, 4-cloro-2-metilfenoxi, 2,4-diclorofenoxi, 2,4,5-triclorofenoxi y 1-naftoxi.

$R_3$ : Fenilo opcionalmente sustituido por uno o más radicales alcohilo o nitro o átomos de halógeno.

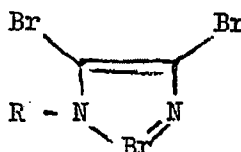
$R_4$  y  $R_5$ : Metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo,



fenilo sustituido por uno o más radicales alcoholo o nitro o átomos de halógeno, o si están unidos para formar un anillo,  $R_4R_5N$ - pueden ser morfolino, piperidino, N-metilpiperazinilo, pirrolidinilo o 2,4,5-tribromoimidazolilo.

5                      Compuestos característicos de fórmula general I están mostrados en la tabla I.

Tabla I



	<u>R</u>	<u>R</u>
	iodo	o-isopropoxifenoxicarbonilo
	ciano	p-clorofenoxicarbonilo
	triclorometil tio	p-dimetilaminofenoxicarbonilo
15	Metoxicarbonilo	m-t-butylfenoxicarbonilo
	etoxicar-bonilo	p-toluenosulfonilo
	n-propoxycarbonilo	p-nitrobenccnosulfonilo
	isopropoxycarbonilo	benzoilo
	n-butoxicarbonilo	p-clorobenzoilo
20	isobutoxicarbonilo	o-clorobenzoilo
	1-metilbutoxicarbonilo	p-toluoilo
	aliloxicarbonilo	2,4-diclorobenzoilo
	2-cloroetoxicarbonilo	2,6-diclorobenzoilo
	2-bromoetoxicarbonilo	3,4-diclorobenzoilo
25	prop-2-iniloxicarbonilo	p-metoxibenzoilo
	1-clorometiletoxicarbonilo	o-metoxibenzoilo
	2-etoxietoxicarbonilo	m-metoxibenzoilo
	ciclohexiloxicarbonilo	o-toluoilo
30	ciclopentiloxicarbonilo	m-toluoilo
	etiltiocarbonilo	2-naftoilo
	feniltiocarbonilo	p-t-butylbenzoilo
	2,3,5-trimetilfenoxicarbonilo	p-nitrobenzoilo

3288 13



	<u>R</u>	<u>R</u>
	<u>o</u> -isopropilfenoxicarbonylo	1-naftoilo
5	3,5-di- <u>t</u> -butilfenoxicarbonylo	2-tenoilo
	<u>o</u> -ciclohexilfenoxicarbonylo	2-furoilo
	1-naftoxicarbonilo	<u>m</u> -nitrobenzoilo
	morfolinocarbonilo	4-cloro-2-metilfenoxiacetilo
10	dimetilcarbamoilo	2,4,5-triclorofenoxiacetilo
	dietilcarbamoilo	2,4-diclorofenoxiacetilo
	piperidinocarbonilo	alfa-(4-cloro-2-metilfenoxi)propionilo
	pirrolidinocarbonilo	alfa-(2,4-diclorofenoxi)propionilo
	<u>N</u> -metil- <u>N</u> -fenilcarbamoilo	alfa-(2,4,5 (triclorofenoxi)propionilo
15	difenilcarbamoilo	1-naftoxiacetilo
	fenilacetilo	(2,4,5-tribromoimidazol-1-il)carbonylo
	<u>p</u> -clorofenilacetilo	difenilacetilo
	fenoxiacetilo	1-naftilacetilo

Las composiciones del invento incluyen no solamente composiciones en una forma apropiada para su aplicación sino también composiciones primarias concentradas que pueden ser suministradas al usuario y que requieren dilución con una cantidad apropiada de agua u otro diluyente antes de la aplicación.

Composiciones características que entran dentro del invento incluyen las siguientes:

(a) Dispersiones y preparaciones dispersables.

Como dispersiones, las composiciones comprenden esencialmente un compuesto de fórmula general I dispersado en un medio acuoso. Es conveniente suministrar al consumidor una composición primaria que pueda ser diluída con agua para -



formar una dispersión que tenga la concentración deseada. La composición primaria puede estar en una cualquiera de las siguientes formas. Puede ser proporcionada como una -  
solución dispersable que comprende un compuesto de fórmula  
5 la general I disuelto en un disolvente miscible en agua -  
con la adición de un agente dispersante. Alternativamen -  
te puede ser proporcionado como un polvo dispersable que  
comprende un compuesto de fórmula general I y un agente -  
dispersante. Una nueva alternativa comprende un compuesto  
10 de fórmula general I en la forma de un polvo finamente mo-  
lido o triturado en asociación con un agente dispersante e  
intimamente mezclado con agua para dar una pasta o crema.  
Esta pasta o crema puede ser añadida si se desea a una emul-  
sión de aceite en agua para dar una dispersión del ingre -  
15 diente activo en una emulsión acuosa de aceite.

(b) Emulsiones y preparaciones emulsificables. Las emulsiones comprenden esencialmente un compuesto de formu -  
la general I disuelto en un disolvente inmisible en agua que  
es transformado en una emulsión con agua en la presencia de  
20 un agente emulsificante. Se puede formar una emulsión de la  
concentración deseada a partir de una composición primaria  
de los siguientes tipos. Una emulsión de base concentrada -  
puede ser suministrada de forma que comprenda un compuesto  
de fórmula general I en combinación con un agente emulsifi-  
25 cante, agua y un disolvente inmisible en agua. Alternati -  
vamente, se puede suministrar un aceite miscible que com -  
prenda una solución de un compuesto de fórmula general I en  
un disolvente inmisible en agua que contenga un agente emul-  
sificante.

30 (c) Polvos para espolvorear. Un polvo para espolvo-

3288 13



rear comprende un compuesto de formula general I intimamen-  
te mezclado y molido con un diluyente pulverulento sólido,  
que puede ser inerte, por ejemplo caolín o un fertilizante  
agrícola normalizado.

5 (d) Sólidos granulares. Estos pueden comprender  
un compuesto de formula general I asociado con diluyentes  
similares a los que se pueden emplear en polvos para espol-  
vorear, pero la mezcla es granulada por métodos conocidos.  
Alternativamente pueden comprender el ingrediente activo -  
10 absorbido o adsorbido sobre un diluyente granular previa-  
mente formado por ejemplo tierra de batán, atapulgita y are-  
na de piedra caliza.

(e) Aerosoles. Estos incluyen (1) una solución  
del ingrediente activo en un disolvente volátil tal como -  
15 acetona, juntamente, si se desea, con una pequeña cantidad  
de un aceite no volátil tal como aceite vegetal, y (2) una  
solución del ingrediente activo en un disolvente aromático  
de alto punto de ebullición, con un disolvente suplementa-  
rio tal como ciclohexanona o acetona si es necesario. Dichas  
20 composiciones son fácilmente dispersadas en forma de aeroso-  
les por medios mecánicos o incorporando en ellas un agente  
propulsor volátil tal como Freon (una mezcla de derivados  
cloro-fluorados de metano y etano).

(f) Humos. Composiciones apropiadas para la gene-  
25 ración de humos insecticidas comprenden un compuesto de fó-  
mula general I en asociación con una composición inflamable  
de combustión lenta de manera que se genera un humo que con-  
tiene el ingrediente activo cuando la composición es infla-  
mada o hecha arder. Así, dichas composiciones pueden conte-  
30 ner un combustible, por ejemplo sacarosa, una fuente de oxí-



geno, por ejemplo clorato de potasio, y un amortiguador por ejemplo caolín para controlar la velocidad de combustión.

Además de los ingredientes ya mencionados, las composiciones del invento pueden contener también otras sustancias convencionalmente utilizadas en la técnica, cuya función puede ser la de mejorar la aptitud de manipulación de las composiciones o la de mejorar su utilidad. Por ejemplo un diluyente inerte tal como caolín puede ser incluido en polvos dispersables con el fin de facilitar la molienda y para proporcionar suficiente masa para mezclar con agua. Como un nuevo ejemplo, las composiciones proyectadas para su dilución con agua antes de su aplicación pueden contener también un agente humectante con el fin de obtener una rápida humectación de los materiales y para asegurar una cubrición satisfactoria del suelo, o de las hojas de las plantas a tratar, o de los animales a tratar. También cuando se preparan polvos, se pueden añadir a la mezcla un lubricante tal como estearato de magnesio para activar un mezclado más fácil de los componentes y para asegurar que el producto final tenga propiedades de libre fluidez. Se pueden también incluir "adhesivos" convencionales tales como polialcoholvinílico, materiales coloidales por ejemplo ácido silícido, bentonita y caseína, en las composiciones del invento.

Las composiciones precedentemente descritas en las que los ingredientes activos están presentes en forma sólida por ejemplo polvos para espolvorear y polvos dispersables, deberán contener preferiblemente el compuesto de fórmula general I en la forma de partículas muy finas; la mayoría de las partículas, del orden de al menos 95%, deberá ser menor de 50 micras, siendo aproximadamente el 75% de ellas de 5 a

3288 13

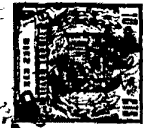


20 micras. Los coadyuvantes utilizados convencionales en -  
dichas composiciones son generalmente de este tamaño de -  
partículas o más pequeños. Las composiciones pueden ser pre-  
paradas por medio de equipos convencionales de molienda ta-  
5 les como un molino de martillos.

La concentración del compuesto de fórmula general  
I en las composiciones primarias que se pueden suministrar  
para la preparación de cualquiera de las formas en las que  
se pueden utilizar las composiciones del invento, puede va-  
10 riar ampliamente. Por ejemplo, la cantidad de material acti-  
vo presente en un polvo dispersable o en un polvo para espol-  
vorear puede estar limitada a menos del 50% si el material  
activo tiene un punto de fusión relativamente bajo y tiende  
a fundirse en el proceso de molienda y mezclado. Por otra -  
15 parte, si éste tiene un punto de fusión relativamente alto,  
se puede preparar satisfactoriamente un polvo dispersable o  
polvo para espolvorear que contenga hasta 90% o más del ma-  
terial activo. Las restricciones que dependen de las propie-  
dades físicas del ingrediente activo se aplican también en  
20 el caso de soluciones y emulsiones.

La concentración de compuesto de fórmula general I  
en las composiciones para su aplicación en la represión de  
hierbas o de insectos deberá ser al menos de 0,001%, prefe-  
riblemente de 0,05-10%.

25 Por variación apropiada de la naturaleza de los -  
coadyuvantes y de su proporción, las composiciones antes -  
descritas pueden ser adaptadas para posibilitar que se uti-  
licen las propiedades de cualquier ingrediente activo par-  
ticular. Así, por ejemplo, en el caso de un ingrediente ac-  
30 tivo que posea las propiedades necesarias para la represión



de parásitos sobre animales, por ejemplo garrapatas y sus larvas sobre el ganado vacuno, las composiciones suministradas al usuario serán preferiblemente polvos dispersables o líquidos miscibles en los que la naturaleza de los  
5 coadyuvantes y sus proporciones son tales que por dilución con una cantidad apropiada de agua, se producen composiciones acuosas estables que son apropiadas para el tratamiento de los animales por los procedimientos normales de inmersión o pulverización. Alternativamente, en el caso de un ingrediente activo que posea propiedades que lo hagan útil para  
10 la represión de hierbas, el usuario habrá de ser suministrado con composiciones en las que la naturaleza de los coadyuvantes y sus proporciones hagan fácil la aplicación a hierbas y plantas de cosecha o a los suelos en los que  
15 las plantas están creciendo o han de crecer. Los tipos de composiciones útiles para cualquier finalidad deseada resultarán evidentes para los técnicos en esta materia.

Las composiciones del invento pueden contener, además de los ingredientes ya mencionados, otros materiales biológicamente activos, o agentes sinérgicos que pueden mostrar o no propiedades activas cuando se utilizan solos pero que refuerzan la actividad del ingrediente o ingredientes activos cuando se utilizan en combinación con los mismos. La selección de materiales adicionales apropiados  
20 dependerá de la utilización para la que las composiciones han de ser dedicadas, pero en general incluyen insecticidas, fungicidas, bactericidas, herbicidas y nematocidas.

Desde el punto de vista herbicida, son de importancia las composiciones en las que el material biológicamente activo adicional comprende uno o más herbicidas. Los  
30

3288 13



herbicidas adicionales pueden ser de los tipos para antes  
del brote o para después del brote. Aquellos en que el ma-  
terial adicional es de uno o más herbicidas del tipo de -  
hormona, tales como los ácidos fenoxialcanoicos por ejem-  
5 plo 2,4-D, M.C.P.A., 2,4-D.P. y C.M.P.P., los ácidos ben-  
zoicos por ejemplo ácido 2,3,6-triclorobenzoico, y ácido  
4-cloro-2-oxobenzotiazolin-3-ilacético, son de interés par-  
ticular. (El término "ácidos fenoxialcanoicos" se utiliza  
en su amplio sentido aceptado de manera que incluya deri-  
10 vados de los mismos por ejemplo sales y esterés). La pro-  
porción del componente de imidazol al componente herbici-  
da adicional variará con la naturaleza de dicho herbicida  
adicional y con las hierbas que se desea reprimir, así co-  
mo con la planta de cosecha en el caso de la represión co-  
15 lectiva de hierbas. Mezclas que contienen un compuesto de  
fórmula general I y C.M.P.P. o 2,4-D.P. en la proporción  
de 1:20 - 5:1, preferiblemente de 1:2,33 - 1:1,25, son -  
particularmente valiosas para la represión selectiva de un  
amplio espectro de hierbas, por ejemplo en cosechas de ce-  
20 reales. En el caso de los ácidos fenoxiacéticos, se utili-  
zarán mezclas que contienen un compuesto de fórmula gene-  
ral I y M.C.P.A. o 2,4-D en la proporción de 1:12 - 16:1,  
preferiblemente de 1:1 - 2:1. Cuando se utilizan mezclas  
que contienen un compuesto de fórmula general I en combi-  
25 nación con un ácido fenoxipropiónico y un ácido fenoxiacético,  
serían apropiadas proporciones de imidazol : C.M.P.P. o de  
2,4-D.P. : M.C.P.A., o de 2,4-D, de 1-32:6-20:2-12, prefe-  
riblemente de 3-4:5-7:2-3. Ejemplos de herbicidas para an-  
tes del brote que se pueden incluir en las composiciones -  
30 son difenamida, los carbamatos por ejemplo I.P.C., C.I.P.C.



y las ureas.

Desde el punto de vista insecticida, el ingrediente biologicamente activo adicional habrá de ser preferible -  
mente uno o más insecticidas adicionales, tales como por -  
ejemplo D.D.T., N-metilcarbamato de 2-ciclohexilfenilo o  
5 delna, o un agente sinérgico tal como butóxido de piperonal.

Los compuestos de formula general I han resultado reprimir un amplio espectro de hierbas, y es particularmente importante el hecho de que se puede lograr la represión de -  
10 muchas hierbas que son resistentes a los herbicidas de ácido fenoxialcanoico. Ejemplos de dichas hierbas incluyen -  
Tripleurospermum maritimum y Anthemis cotula, Matricaria recutita, Veronica spp. y Chrysanthemum segetum. Se pueden reprimir también otras muchas hierbas comunes, tales como por  
15 ejemplo Stellaria media, Polygonum aviculare, Chenopodium album, Polygonum persicaria, Polygonum convolvulus, Convolvulus arvensis, Galeopsis tetrahit, Galium aparine, Papaver rhoeas y Sinapis arvensis. Los compuestos deberán ser empleados con dosis de aplicación entre 0,14 y 4,48 kg por hectárea,  
20 preferiblemente de 0,84 1,12 kg por hectárea. La aplicación de compuestos de fórmula general I en combinación con herbicidas del tipo de hormona de excelentes resultados por ejemplo con uno o varios de los ácidos fenoxialcanoicos, los ácidos benzoicos o el ácido 4-cloro-2-oxobenzotiazolin-3-ilacético. Se ha encontrado que tales combinaciones muestran efectos sinérgicos que posibilitan que los herbicidas de hormona se empleen a dosis menores que las utilizables normalmente cuando éstos son aplicados solos. Así, por ejemplo, el G.M.P.P. y el 2,4-D.P. pueden ser utilizados en dosis de 0,84 - 2,8 kgs/  
25 Ha, preferiblemente de 1,4 - 1,96 kg/Ha, y el M.C.P.A. y el  
30

3288 13



2,4-D pueden ser utilizados a 0,28 - 1,68 kg/Há preferiblemente 0,56 - 0,84 kg/Ha.

La acción herbicida de compuestos de fórmula general I es principalmente del tipo comunmente citado como acción de "contacto" o de "agostamiento". Cuando se aplican en combinación con los herbicidas de hormona, no solamente se destruye un espectro más amplio de hierbas incluyendo algunas hierbas resistentes a las hormonas tal como se describe anteriormente, sino que se logra un efecto herbicida más rápido y más eficaz con respecto a las hierbas susceptibles a las hormonas.

Los compuestos son más eficaces cuando se aplican después del brote de las hierbas, pero también poseen actividad antes del brote, usualmente con dosis mayores. Aquellos compuestos en los que R representa el radical  $R_4R_5NCO-$  antes descrito son particularmente eficaces cuando se aplican al suelo antes del brote de las hierbas. Cuando se utilizan para la represión selectiva de hierbas en plantas de cosecha en crecimiento, la aplicación puede ser después del brote de la planta de cosecha, o puede ser anterior al brote de la planta de cosecha pero posterior al brote de la hierba, en cuyo caso se modifican las exigencias de selectividad por ejemplo en patatas.

La represión selectiva de hierbas se puede lograr en una gran variedad de plantas de cosecha en crecimiento incluyendo por ejemplo: cereales tales como arroz, maíz, centeno, trigo, cebada y avena; lino; plantas de cosechas leguminosas por ejemplo guisantes, alubias, cacahuetes; algodón; patatas; plantas de cosecha de plantación por ejemplo té, café, caucho, bayas o grosellas negras; tabaco; ca-



ña de azúcar; y remolacha azucarera.

La actividad insecticida de compuestos de fórmula general I puede ser utilizada para reprimir una variedad de parásitos de animales en veterinaria, incluyendo -  
5 por ejemplo larvas de moscarda de oveja, (Lucilia sericata), garrapatas de oveja (Ixodes spp.) y garrapatas de ganado vacuno (Boophilus spp., especialmente B. microplus), y sus -  
10 larvas. Los compuestos son particularmente eficaces para la represión de garrapatas de ganado vacuno y sus larvas, y es especialmente importante el hecho de que los compuestos son -  
activos contra las garrapatas resistentes a los compuestos de organofosforo. Los compuestos son empleados en formula -  
15 ciones para inmersión o pulverización del tipo antes descrito convencionales para animales, preferiblemente a una concentración de 0,005-2% en peso/volumen, más preferiblemente 0,05-0,3% en peso/volumen.

De acuerdo con un nuevo aspecto del invento, se -  
crea un método de reprimir hierbas que comprende aplicar a las hierbas o al suelo en el que estas crecen un compuesto  
20 de fórmula general I en una cantidad suficiente para reprimir las hierbas. En una realización de este aspecto, se crea un método de reprimir selectivamente hierbas en una zona de cosecha que comprende aplicar a la zona de cosecha un compuesto de fórmula general I con una dosis de aplicación,  
25 suficiente para reprimir las hierbas pero sustancialmente no fitotóxica para la planta de cosecha.

De acuerdo con un nuevo aspecto del invento se -  
crea un método de reprimir parásitos sobre animales, que comprende tratar los animales de forma externa con una cantidad de un compuesto de fórmula general I suficiente para  
30 efectuar la represión. De acuerdo con una realización de es

3288 13



te aspecto, se crea un método de reprimir garrapatas de ganado vacuno y sus larvas, incluyendo los resistentes a insecticidas de organofosforo, sobre el ganado vacuno que comprende tratar al ganado vacuno de forma externa con una cantidad de un compuesto de formula general I suficiente para efectuar la represión.

La toxicidad para los mamíferos de los compuestos de formula general I permite su utilización inocua como herbicidas o insecticidas para veterinaria. En este aspecto son preferidos al 2,4,5-tribromoimidazol propiamente dicho.

Se apreciará que todos los compuestos de fórmula general I no poseen idéntica actividad contra las hierbas y los insectos, y que el compuesto a elegir para una finalidad puede no ser necesariamente el compuesto a elegir para otra finalidad. Sin embargo, un grupo preferido de compuestos es el de aquellos en que R representa el radical  $R_1XCO-$  tal como se describe anteriormente, el átomo de iodo, el radical ciano y el radical  $R_4R_5NCO-$  que se define anteriormente. Un grupo particularmente preferido, especialmente con referencia a la represión de hierbas, son los compuestos en los que R es  $R_1OCO-$  y  $R_1$  representa un radical alifático opcionalmente sustituido, El 2,4,5-tribromoimidazol-1-carboxilato de etilo es un miembro característico de este grupo.

Con la excepción de 2,4,5-tribromo-1-benzoilimidazol, los restantes compuestos de fórmula general I son nuevos compuestos, y estos forman un nuevo aspecto del invento. El método de síntesis dependerá de la naturaleza del sustituyente R y procedimientos característicos son los siguientes:

(a) El tratamiento de 2,4,5-tribromoimidazol con -



iodo, preferiblemente en hidróxido alcalino acuoso, da el compuesto de formula general I en que R es un átomo de iodo.

(b) La reacción de 2,4,5-tribromoimidazol preferiblemente en hidróxido alcalino acuoso con un halogenuro de triclorometilsulfenilo, preferiblemente el cloruro, da el compuesto en que R es el radical triclorometiltio.

(c) La reacción de 2,4,5-tribromoimidazol o una sal de metal del mismo con un halogenuro de cianogeno da el compuesto en que R es el radical ciano.

(d) La reacción de un haloformiato o tiolohaloformiato de la formula  $R_1XCOHal$ , en que  $R_1$  y X son tal como se define anteriormente y Hal es un átomo de halógeno, preferiblemente cloro, con 2,4,5-tribromoimidazol, preferiblemente en la forma de una s-al de metal, da compuestos de la formula general I en que R es el radical  $R_1XCO-$ . Sales de metal convenientes incluyen las sales de sodio y de potasio y halogenuros de 2,4,5-tribromoimidazolil-1-magnesio.

(e) La reacción de una sal de metal alcalino o de amina terciaria de 2,4,5-tribromoimidazol con fosgeno para dar el cloruro de ácido del ácido 2,4,5-tribromoimidazol-1-carboxílico, y la esterificación de éste dan compuestos de formula general I en los que R es el radical  $R_1XCO$ .

(f) La reacción de 2,4,5-tribromoimidazol o una sal de metal o de amina terciaria del mismo con un agente acilante capaz de proporcionar el radical  $R_2CO-$ , da compuestos de formula general I en los que R es el radical  $R_2CO$ . Agentes acilantes característicos incluyen los anhídridos de ácido, los cloruros de ácido y los ésteres de ácido. En un procedimiento preferido, una sal de metal alcalino de 2,4,5-tribromoimidazol es hecha reaccionar con un cloruro de ácido de formula  $R_2COCl$ ; en un procedimiento alternati-

3288 13



vo preferido, la sal de trietilamina de 2,4,5-tribromoimidazol es hecha reaccionar con un cloruro de ácido  $R_2COCl$ .

(g) La reacción de un 1-halo-2,4,5-tribromoimidazol con una sal de metal alcalino de un ácido sulfínico de fórmula  $R_3SO_2M$ , en que M es el metal, da compuestos de fórmula general I en los que R es el radical  $R_2SO_2-$ .

(h) La reacción de 2,4,5-tribromoimidazol preferiblemente en la forma de una sal de metal o de amina terciaria con un halogenuro de sulfonilo, preferiblemente un cloruro de sulfonilo, de la fórmula  $R_3SO_2Hal$ , en que Hal es un átomo de halógeno, da compuestos de fórmula general I en que R es el radical  $R_2SO_2$ .

(i) La reacción de 2,4,5-tribromoimidazol preferiblemente en la forma de una sal de metal o de amina terciaria con un halogenuro de ácido de fórmula  $R_4R_5NCOHal$ , en que Hal es un átomo de halógeno, preferiblemente cloro, da compuestos de fórmula general I en que R es el radical  $R_4R_5NCO-$ .

(j) La reacción de 2,4,5-tribromoimidazol, preferiblemente en la forma de una sal de metal o de amina terciaria, con fosgeno da el compuesto en que R es el radical 2,4,5-tribromoimidazol-1-il-carbonilo.

Los siguientes ejemplos no limitativos ilustran el invento.

Ejemplo 1. Una suspensión de virutas de magnesio (0,65 g) en tetrahydrofurano fue tratada con bromuro de etilo (2,5 ml) y se disolvió todo el magnesio. Se añadió entonces tribromoimidazol (7 g) en tetrahydrofurano (10 ml) y después de poner en reflujo durante 30 minutos, se añadió cloruro de 2,4-diclorobenzoilo (5,8 g) y la mezcla fue puesta en



reflujo durante 18 horas. La evaporación del disolvente dejó una goma que fue extraída con tolueno. El extracto fue diluido con petróleo ligero y enfriado a baja temperatura para dar un sólido cristalino que se disolvió en cloruro de metileno. Después de lavar con solución diluida de carbonato de sodio, la solución fué evaporada y el sólido fue recristalizado a partir de tolueno/petróleo ligero para dar 1-(2,4-diclorobenzoil)2,4,5-tribromoimidazol, p. de f. 131-132°C.

10

Ejemplo 2. 2,4,5-tribromoimidazol (10 g) en tetrahydrofrano seco (50 ml) fue tratado con una dispersión en aceite al 50% en peso/peso de hidruro de sodio (2 g). Cuando hubo cesado el desprendimiento de hidrógeno, se añadió cloruro de p-clorubenzoil (5 ml) y, después que se completó la reacción exotérmica, la mezcla de reacción fue filtrada y evaporada. El aceite residual fue cristalizado a partir de petróleo ligero para dar 2,4,5-tribromo-1-p-dorobenzoilimidazol, p. de f. 129-130°C.

15

De una manera similar, se prepararon los siguientes derivados 1-acílicos de 2,4,5-tribromoimidazol:

20

p-toluoilo, p. de f. 104,5-105,5°C; o-clorobenzoil, p. de f. 98,5-100,5°C; 2,6-diclorobenzoil, p. de f. 147,5-149°C; p-metoxibenzoil p. de f. 140°C; o-metoxibenzoil, p. de f. 110-112°C; m-metoxibenzoil, p. de f. 99-101°C; otoluoilo, p. de f. 80-81°C; m-toluoilo, p. de f. 111-112°C; 2-naftoilo, p. de f. 144-145,5°C; 1-naftoilo, p. de f. 127-129°C; 4-t-butylbenzoilo, p. de f. 90-91,5°C; p-nitrobenzoilo, p. de f. 156-158°C; 2-tienoilo, p. de f. 119,5-121°C; 2-furoilo, p. de f. 86-88°C; m-nitrobenzoilo, p. de f. 137-139,5°C.

25

30



Ejemplo 3. En un procedimiento alternativo con respecto al descrito en el Ejemplo 2, se mezcló 2,4,5-tribromoimidazol (3g) en tetrahidrofurano (15 ml) con trietilamina (1,5 ml) y se añadió cloruro de 3,4-diclorobenzoylo (2 ml). Después de una hora, se añadió agua y el sólido precipitado fue recogido en cloruro de metileno. Después de lavar con carbonato de sodio acuoso, la evaporación y recristalización del residuo a partir de tolueno/petróleo ligero dieron 2,4,5-tribromo-(3,4-diclorobenzoyl)-imidazol, p. de f. 114-115,5°C.

Ejemplo 4. (a) 2,4,5-tribromoimidazol (10 g) en tetrahidrofurano (20 ml) fue añadido a hidruro de sodio (1,7 g de dispersión al 50% en peso/peso en aceite mineral) en el mismo disolvente (20 ml). Se añadió cloroformiato de metilo (5 ml), se agitó durante 2 horas y se dejó reposar durante la noche. La eliminación del disolvente bajo presión reducida dió un aceite que fue cristalizado a partir de petróleo ligero para dar 2,4,5-tribromo-imidazol-1-carboxilato de metilo, p. de f. 97,5-98,5°C.

(b) Una mezcla de tribromoimidazol (101 g), acetona seca (250 ml) y carbonato de potasio anhidro (50 g) fue agitada durante 1 hora. Se añadió cloroformiato de etilo (35 ml) con enfriamiento con agua. Después de dos horas la mezcla fue vertida en agua y el aceite fue recogido en cloruro de metileno. Después de ser lavada con carbonato de sodio acuoso, la solución de cloruro de metileno secada fue evaporada para dar un aceite, que cristalizó por tratamiento con petróleo ligero para dar 2,4,5-tribromoimidazol-1-carboxilato de etilo, p. de f. 42,5-44,5°C.

De una manera similar a (a) o (b), se prepararon

3288 13



los siguientes ésteres de ácido 2,4,5-tribromoimidazol-1-carboxílico;

De n-propilo, p. de f. 37-38,5°C; isopropilo, p. de f. 42,5-43,5°C, n-butilo, p. de f. 53-55°C; isobutilo, p. de f. 15°C; 1-metil-butilo, p. de eb. 142°C/0,4 mm; ali-  
5 lo, p. de f. 20°C; 2-cloroetilo, p. de f. 69-70°C; prop-2-  
inilo, p. de f. 99-100°C; 1-clorometiletilo, p. de eb. 154°C/0,5 mm; 2,3,5-trimetilfenilo, p. de f. 145,5-147°C; o-iso-  
propilfenilo, p. de f. 58-60°C; 3,5-di-t-butilfenilo, p. de  
10 f. 132-134°C; o-ciclohexilfenilo, p. de f. 67,5-69°C; 1-naft-  
tilo, p. de f. 135-136°C; 2-bromoetilo, p. de f. 80-82°C; o-isopropoxifenilo, p. de f. 63°C; p-clorofenilo, p. de f. 179-180°C.

De una manera similar, se prepararon los siguientes ésteres de ácido 2,4,5-tribromoimidazol-1-tiolo-carboxí-  
15 lico, a partir del tiolo-cloroformiato apropiado; de etilo, p. de eb. 136-138°C/0,6 mm; fenilo, p. de f. 62,5-63,5°C.

Ejemplo 5. 2,4,5-tribromoimidazol (7,5 g) en tetrahidrofurano (20 ml) fue tratado con hidruro de sodio -  
20 (1,6 g de dispersión al 50% en peso/peso en aceite mineral) en el mismo disolvente (20 ml). Se añadió cloruro de p-nitrobenzenosulfonilo (5,6 g) y después de agitar durante 1 1/2 horas, la mezcla de reacción fue calentada hasta el punto de ebullición, filtrada y evaporada. La extracción  
25 con tolueno, el lavado con carbonato de sodio acuoso, y la recristalización a partir de tolueno/petróleo ligero (p. de eb. 80-100°C) dieron 2,4,5-tribromo-1-p-nitrobenzenosulfonilimidazol, p. de f. 140-141°C.

De una manera similar, se preparó el derivado de



p-toluenosulfonilo, p. de f. 155-157°C.

Ejemplo 6. 2,4,5-tribromoimidazol (7,5 g) en tetrahidrofurano (20 ml) fue tratado con hidruro de sodio (1,6 g de dispersión al 50% en peso/peso en aceite mineral) en el mismo disolvente (20 ml). Cuando hubo cesado el desprendimiento de hidrógeno, se añadió bromuro de cianógeno (2,5 g) y la mezcla fué agitada a la temperatura ambiente durante 16 horas. La filtración y evaporación del filtrado dieron un sólido que fue extraído con una mezcla de tolueno/petróleo ligero y fue recristalizado a partir de petróleo ligero (p. de b. 80-100°C) para dar 2,4,5-tribromo-1-cianoimidazol, p. de f. 152 - 153°C.

Ejemplo 7. 2,4,5-tribromoimidazol (10,2 g) fué disuelto en una solución de hidróxido de sodio (1,5 g) en agua (50 ml), se añadió gradualmente a 10-20°C cloruro de tricloro metanosulfenilo (4,65 ml) y la mezcla fué agitada durante la noche. El material sólido fue recristalizado a partir de petróleo ligero para dar 2,4,5-tribromo-1-triclorometiltioimidazol, p. de f. 67-68°C.

Ejemplo 8. 2,4,5-tribromoimidazol (6,1 g) en solución de hidróxido de sodio N/10 (240 ml) fue agitado mientras se añadía gradualmente yodo (400 ml de solución N/10). Al siguiente día el producto fue separado por filtración y lavado con agua para dar 2,4,5-tribromo-1-yodoimidazol, p. de f. mayor de 360 °C (pierde yodo a 140-150°C).

Ejemplo 9. 2,4,5-tribromoimidazol (10 g) en tetrahidrofurano seco (50 ml) que contenía trietilamina (5 ml) fué calentado con cloruro de morfolinocarbonilo (5 g) durante 48 horas bajo reflujo. Después de separación de clor-

3288 13



hidrato de trietilamina y de retirada del disolvente, el residuo fue recobido en una mezcla de éter y agua. La capa orgánica fue lavada con solución diluída de carbonato de sodio y fue evaporada después de secar. La recristalización del residuo sólido a partir de metanol dió 2,4,5-  
5 tribromo-1-morfolinocarbonilimidazol, p. de f. 138-139,5°C.

De una manera similar, se preparó 2,4,5-tribromo-1-dimetil-carbamoilimidazol, p. de eb. 134-136°C/0,5 mm.

10 Ejemplo 10. Tribromoimidazol (10 g) en tetrahidrofurano seco (50 ml) que contenía trietilamina (5 ml) fue tratado con fosgeno (1,7 g) en tetrahidrofurano seco (20 ml). La solución filtrada fue evaporada y el residuo fue recogido en cloruro de metileno que fue extraído con solución de bicarbonato de sodio. La evaporación de la solución orgánica secada dió di-(2,4,5-tribromoimidazol-1-il)-carbonilo  
15 p. de f. 144-145°C.

Ejemplo 11. En la preparación de polvos dispersables, los siguientes ingredientes fueron mezclados y molidos juntos (partes en peso).

20	Compuesto de formula general I	25%
	Ethylan M.R. (un octil cresol etoxilado)	1%
	Dyapol P.T. (diaminas grasas)	2,5%
	Caolín	hasta 100%

25 Ejemplo 12. En la preparación de un aceite miscible se utilizaron los siguientes ingredientes (partes en peso), cuando la solubilidad en los disolventes lo permitió.



Compuesto de formula general I	40%
Arylan B.A.	2,25%
Ethylan A.C.	2,75%
Xileno	hasta 100%

5 (Arylan B.A. y Ethylan A.C. son ambos mezclas de un condensado de alcoholifenol/óxido de etileno y un sal de calcio de un sulfonato).

Ejemplo 13. Trigo de primavera en la etapa de 5-6 hojas fue pulverizado con 2,4,5-tribromoimidazol-1-carboxilato de etilo a 0,56, 1,12, y 2,24 kg/Ha. La comprobación de la represión de hierbas se efectuó 8 días más tarde por exámen visual cuidadoso de las parcelas de terreno, y se registró utilizando un sistema de calificación de 0-5 en el que 0 representa una -  
10 represión de hierba de 0-10% y 5 representa una represión de 90-100%, representando 1-4- valores intermedios. Parcelas de terreno similares fueron tratadas con 2,4,5-tribromoimidazol con fines de comparación. Los resultados se muestran debajo -  
15 en forma tabular, conteniendo la columna A datos para el 2,4,5-tribromoimidazol y conteniendo la columna B datos para el 2,4,5-  
20 tribromoimidazol-1-carboxilato de etilo.

Hierbas	A			B		
	0,56	1,12	2,24	0,56	1,12	2,24
Stellaria media	0	2	3	2	3	4
Polygonum convolvulus	1	2	2	2	3	4
25 Galeopsis tetrahit	0	1	2	2	3	4
Chenopodium album	1	1	2	2	3	4
Polygonum aviculare	1	1	2	2	3	4
Tripleurospermum maritimum	1	2	3	1	2	3
Veronica spp.	0	0	1	1	2	3

3288 13

20

EJEMPLO 14

Fueron preparados polvos dispersables que contenían los siguientes ingredientes (partes en peso):

	n-butyl 2,4,5-tribromoimidazol-1-carboxilato	(3,9x)%
5	Potasio alfa-(4-cloro-2-metilfenoxi)propionato (calculado como ácido libre)	25%
	Ethylan M.R.	1%
	Dyapol P.T.	2,5%
	Caolín	hasta 100%

con x teniendo los valores 1,2,3 y 4.

10

15

20

25

30

Estos fueron diluidos en agua y aplicados a parcelas de terreno al azar de trigo sembrado de primavera e invierno y cebada en aproximadamente un estado de crecimiento de cinco hojas. La dosis de empleo en cada caso fué de 224,66 litros por hectárea a concentraciones para dar dosis de aplicación de 0,28, 0,56, 0,84 y 1,12 kgs/Ha de n-butyl-2,4,5-tribromoimidazol-1-carboxilato y 1,79 kgs/Ha de ácido equivalente del ácido alfa-(4-cloro-2-metilfenoxi)propiónico (C.M.P.P). Las malas hierbas estaban presentes en estados de desarrollo que variaban desde recién brotados hasta completamente crecidas. Una evaluación de la efectividad de reprimir malas hierbas fué realizada tres semanas después del tratamiento, y anotada usando un sistema de registro de 0 a 10, indicando el 0 ausencia de represión y 10 represión del 100%. Para fines de comparación, fueron tratados también parcelas de terreno con la sal de potasio de C.M.P.P. solamente en una dosis de 2,69 de equivalente de ácido por hectárea, (la dosis normal recomendada), y con n-butyl-2,4,5-tribromoimidazol-1-carboxilato solamente, en dosis de 0,28, 0,56, 0,84 y 1,12 kgs/Ha. Los resultados están mostrados en la tabla siguiente, representando los números los valores

328813



30 SEP. 1966

de evaluación principales de diez lugares de prueba.

Hierbas	TRATAMIENTOS Y DOSIS (Kg/Ha)									
	n-butil 2,4,5-tri-bromoimidazol-1-carboxilato				CMPP (1,79 Kg/Ha)+n-butil 2,4,5-tribromoimidazol-1-carboxilato a:				C.M.P.P. solamemente, a 2,69 kg/Ha.	
	0,28	0,56	0,84	1,12	0,28	0,56	0,84	1,12		
Polygonum convolvulus	2	3	4	7	6	9	10	10		5
Polygonum aviculare	1	4	5	6	6	7	8	10		2
Tripleurospermum marilimum	1	3	3	5	3	5	6	7		2
Polygonum persicaria	-	2	4	6	-	4	6	-		1
Veronica spp.	0	2	3	3	4	6	7	8		2

Los resultados del tratamiento combinado con C.M.P.P. y n-butil 2,4,5-tribromoimidazol-1-carboxilato muestran claramente el efecto sinérgico obtenido.

20

El n-butil 2,4,5-tribromoimidazol-1-carboxilato es el compuesto preferido de la fórmula general I descrita anteriormente, debido a su combinación ventajosa de propiedades con respecto a toxicidad en los mamíferos, efectividad de reprimir malas hierbas, seguridad de cosecha y punto de fusión.

25

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, con fechas 8 de julio de 1.965 y 11 de Marzo de 1.966, bajo los números 29044/65 y 10868/66, respectivamente, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

30

328813



N O T A 20

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

10 1.- Mejoras introducidas en la preparación de  
composiciones herbicidas e insecticidas caracterizadas  
porque se incorpora como ingrediente activo un compuesto  
de fórmula general.



20 en la que R representa un átomo de yodo; el radical tri-  
clorometiltio; el radical ciano;  $R_1XCO-$  en que X es un  
átomo de oxígeno o de azufre y  $E_1$  es un radical hidrocar-  
bonado aromático o alifático opcionalmente sustituido;  $R_2CO-$   
25 en que  $R_2$  representa un radical aromático opcionalmente sus-  
tituido, un radical alcoholilo que contiene uno o más susti-  
tuyentes arilo o ariloxi, o un radical heterocíclico de  
anillo de 5 ó 6 miembros que contiene un hetero-átomo de  
azufre, oxígeno o nitrógeno;  $R_3SO_2-$  en la cual  $R_3$  es un  
30 radical hidrocarbonado aromático opcionalmente sustituido;  
o  $R_4R_5NCO-$  en la cual  $R_4$  y  $R_5$  representan separadamente ra-  
dicales alcoholilo o radicales fenilo opcionalmente susti-  
tuidos, o juntamente con el átomo de nitrógeno al cual es-  
tán unidos forman un anillo de cinco o seis miembros satu-  
rado o el radical 2,4,5-tribromoimidazol-1-ilo.

3288 13



2.- Mejoras como se reivindica en el punto 1,  
en las cuales  $R_1$  es un radical alcoholo, alqueno, o cicloalcoholo, o dicho radical que contiene uno o más sustituyentes halógeno o alcoxi o un radical fenilo, un radical fenilo que contiene uno o más sustituyentes alcoholo,  
5 alcoxi, cicloalcoholo, ciano, nitro, dialcoholamino o halógeno, o un radical naftilo.

3.- Mejoras como se reivindican en el punto 1,  
en las cuales  $R_2$  es un radical fenilo, un radical fenilo  
10 que contiene uno o más sustituyentes alcoholo, alcoxi, ciano, nitro, dialcoholamino o halógeno, o un radical naftilo.

4.- Mejoras como se reivindica en el punto 1,  
en las cuales  $R_4$  y  $R_3$  separadamente son radicales fenilo o alcoholo o radicales fenilo que contienen uno o más  
15 sustituyentes alcoholo, nitro o halógeno, o  $R_4$  y  $R_5$  juntamente con el átomo de nitrógeno al cual están unidos forman el radical morfolino, piperidino, N-metilpiperazino o pirrolidinilo.

5.- Mejoras como se reivindica en el punto 1,  
20 en las cuales R tiene uno de los significados siguientes: yodo, ciano, triclorometiltio, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, n-propoxicarbonilo, iso-propoxicarbonilo, n-butoxicarbonilo, iso-butoxicarbonilo, l-metilbutoxicarbonilo, aliloxicarbonilo, 2-cloroetoxicarbonilo, 2-bromoetoxicarbonilo,  
25 prop-2-iniloxicarbonilo, l-clorometiletoxicarbonilo, 2-etoxietoxicarbonilo, ciclohexiloxicarbonilo, ciclopentiloxicarbonilo, etiltiocarbonilo, feniltiocarbonilo, 2,3,5-trimetilfenoxicarbonilo, o-isopropilfenoxicarbonilo, 3,5-di-t-butilfenoxicarbonilo, o-ciclohexilfenoxicarbonilo, 1-naftoxicarbonilo, o-isopropoxifenoxicarbonilo, p-cloro-

3288 13



fenoxicarbonilo, p-dimetilaminofenoxicarbonilo, m-t-butil-  
fenoxicarbonilo, morfolinocarbonilo, dimetilcarbamoilo,  
diethylcarbamoilo, piperidinocarbonilo, pirrolidinilcarbo-  
nilo, N-metil-N-fenilcarbamoilo, difenilcarbamoilo, fenil-  
5 acetilo, difenilacetilo, p-clorofenilacetilo, 1-naftilaceti-  
lo, fenoxiacetilo, 4-cloro-2-metilfenoxiacetilo, 2,4-dicloro-  
rofenoxiacetilo, 2,4,5-triclorofenoxiacetilo, alfa-(4-cloro-  
2-metilfenoxi)-propionilo, alfa-(2,4-diclorofenoxi)-propio-  
nilo, alfa-(2,4,5-triclorofenoxi)-propionilo, 1-naftoxiace-  
10 tilo, (2,4,5-tribromoimidazol-1-il)-carbonilo.

6.- Mejoras como se reivindica en el punto 1,  
en las cuales R tiene uno de los significados siguientes:  
p-toluenosulfonilo, p-nitrobenzenosulfonilo, benzoilo, p-  
clorobenzoilo, o-clorobenzoilo, p-toluolilo, 2,4-dicloro-  
15 benzoilo, 2,6-diclorobenzoilo, 3,4-diclorobenzoilo, p-meto-  
xibenzoilo, o-metoxibenzoilo, m-metoxibenzoilo, o-toluolilo,  
m-toluolilo, 2-naftoilo, p-t-butilbenzoilo, p-nitrobenzoilo,  
1-naftoilo, 2-tencilo, 2-furoilo, m-nitrobenzoilo.

7.- Mejoras como se reivindica en cualquiera  
20 de los puntos 1 a 6, y que comprenden también uno o más  
herbicidas de ácido fenoxialcanoico.

8.- Mejoras como se reivindica en el punto 7,  
en las cuales dicho herbicida de ácido fenoxialcanoico  
es C.M.P.P. o 2,4-D.P., siendo la proporción de componentes  
25 de imidazol a componente de ácido fenoxialcanoico 1:20-5:1.

9.- Mejoras como se reivindica en el punto 8,  
en las cuales dicha proporción es de 1:2,33 - 1:1,25.

10.- Mejoras como se reivindica en el punto 7,  
en las cuales dicho herbicida de ácido fenoxialcanoico  
es M.C.P.A. o 2,4-D, siendo la proporción de componente  
30 de imidazol a componente de ácido fenoxialcanoico de 1:12-  
16:1.

3288 13



11.- Mejoras como se reivindica en el punto 10, en las cuales dicha proporción es de 1:1-2:1.

5 12.- Mejoras como se reivindica en el punto 7, en las cuales dicho herbicida de ácido fenoxialcanoico comprende C.M.P.P. o 2,4-D.P. y M.C.P.A. o 2,4-D, siendo la proporción de componente de imidazol a componente de ácido fenoxipropiónico a componente de ácido fenoxiacético de 1:32:6- 20:2-12.

10 13.- Mejoras como se reivindica en el punto 12, en las cuales dicha proporción es de 3-4:5-7:2-3.

14.- Un método de reprimir malas hierbas que comprende aplicar a las malas hierbas un compuesto de la fórmula general según la reivindicación 1, en una cantidad suficiente para destruir las malas hierbas.

15 15.- Un método de reprimir selectivamente malas hierbas en una zona de cultivo que comprende aplicar a la zona de cultivo un compuesto de la fórmula general según la reivindicación 1, a una dosis de aplicación suficiente para reprimir las malas hierbas pero no sustancialmente fitotóxica para la planta de cosecha.

20 16.- Método s como se reivindica en los puntos 14-15 en los cuales dicho compuesto es aplicado a la dosis de 0,14-4,48 kg/Ha.

25 17.- Métodos como se reivindica en los puntos 14 ó 15 en los cuales dicho compuesto es aplicado a la dosis de 0,84-1,12 kg/Ha.

30 18.- Un método de reprimir selectivamente malas hierbas en una zona de cultivo de cereales que comprende aplicar a la zona de cultivo un compuesto de la fórmula general indicada en la reivindicación, 1, a una dosis de

3288 13



0,84-1,12 kg/Ha. en combinación con el C.M.P.P. o 2,4-D.P. a una dosis de 1,4-1,96 kg/ha.

19.- Un método como se reivindica en el punto 18, en el cual es también aplicado M.C.P.A. o 2,4-D a una dosis de 0,56 - 0,84 kg/Ha.

20.- Un método de reprimir insectos parásitos sobre animales que comprende aplicar de forma externa a los animales un compuesto de la fórmula general indicada en el punto 1.

21.- Un método de reprimir garrapatas del ganado vacuno y sus larvas sobre el ganado vacuno que comprende aplicar al ganado vacuno un compuesto de fórmula general indicada en la reivindicación 1.

22.- Un método como se reivindica en los puntos 20 ó 21, en el cual dicho compuesto es aplicado por medio de un baño de inversión o por pulverización convencionales a una concentración de 0,005 - 2% peso/volumen.

23.- Un método como se reivindica en el punto 22, en el cual dicha concentración es 0,05-0,3% peso/volumen.

24.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones herbicidas e insecticidas.

3288 13

20 SEP 1904



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

La presente memoria consta de treinta y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

20 SEP. 1904

P.A.

Alberto de Eizaburu  
For/For