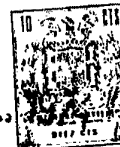


12 JUL



427

P.- 57.828

CM-10

Int. Cl. CO7D/A01N

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de CELAMERCK GmbH & CO. KG

entidad alemana

establecida en Ingelheim, República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE BIS-(ARIL)-
-TRICLOROMETIL-IMIDAZOLINAS"

(Clase Internacional CO7d, A01n)

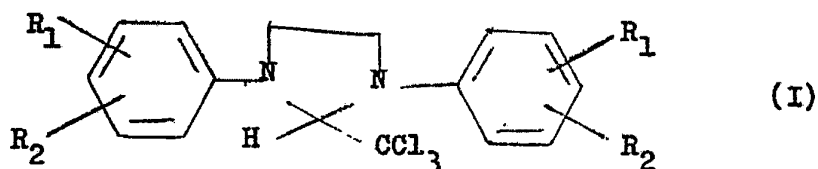


El invento concierne a compuestos de la fórmula I siguiente como sustancias activas insecticidas y acaricidas.

En la fórmula I:

5

10



15

R_1 y R_2 , que pueden ser iguales o diferentes, significan hidrógeno, halógeno, un grupo alcoholo o alcoxi inferior o el grupo nitro, ocupando los sustituyentes las posiciones 3-, 4- o 5-. Si los radicales R_1 y R_2 representan halógeno, grupos alcoholo o alcoxi, son en general cloro o bromo o grupos alcoholo o alcoxi con 1 a 2 átomos de carbono.

20

R_1 significa preferiblemente un átomo de carbono en posición 3- o 4- o un grupo metilo en posición 3- o 4-.

R_2 representa especialmente el átomo de hidrógeno, el átomo de cloro o el grupo metilo.

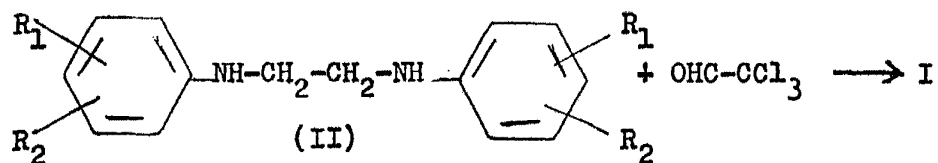
25

Las sustancias activas de la fórmula I



son preparadas por reacción con cloral de correspondientes etilendiaminas sustituidas con diarilo (II) de acuerdo con procedimientos en sí conocidos (por ejemplo H. W. Wanzlick y E. Schikora, Chem. Ber. 94, 2839 (1961)):

5



10

La obtención de las sustancias de partida de fórmula II se efectúa de acuerdo con procedimientos conocidos, por ejemplo a partir de las correspondientes anilinas con dihalogenuros de etileno (por ejemplo H. W. Wanzlick y W. Löchel, B. 86, 1463 (1953)) o también por condensación con glioxal (análogamente a J. M. Klieman y R. K. Barnes, J. org. Chem. 35, 3.140 (1970)); en el último caso se debe hidrogenar a continuación. El cierre de anillo de imidazolidina con cloral se llevaba a cabo hasta ahora principalmente utilizando ácido acético glacial o una mezcla de ácido acético glacial y ácido clorhídrico en calidad de disolventes a la temperatura ambiente o con moderado calentamiento. No obstante, este método, en el caso de los dianilinoetanos sus

20

25



tituidos en 3- o disustituídos en 3,5- no proporcionan ningún rendimiento o sólo proporcionan muy malos rendimientos. Por lo tanto, para estos compuestos se ha desarrollado un procedimiento en el cual la separación de agua se lleva a cabo mediante destilación azeotrópica en un disolvente no miscible con agua. Se han acreditado, por ejemplo, benceno, tolueno o xileno, siendo acelerada la reacción mediante adición de un catalizador tal como ácido para-toluensulfónico. Este procedimiento proporciona también con las diaminas no sustituidas o sustituidas en posición para sustancias puras con mejor rendimiento.

Los compuestos caracterizados por la fórmula I manifiestan sorprendentemente un efecto muy bueno contra diferentes parásitos. Ya en bajas dosificaciones de sustancia activa son muertos, por ejemplo, moscas (por ejemplo *Musca doméstica*), cucarachas (por ejemplo *Phyllodroma germanica*), ácaros hiladores (por ejemplo *Tetranychus urticae*), pulgones (por ejemplo *Aphis fabae*), orugas (por ejemplo de *Plutella maculipennis*) y escarabajos (por ejemplo *Epilachna varivestis*).

Dado que los agentes son selectivos en cuanto a sus efectos insecticidas o acaricidas, son sobresalientemente apropiadas para una protección estudiada de plantas. Son prácticamente atóxicas las sustancias



activas para animales de sangre caliente. Hay que hacer resaltar especialmente el hecho de que las sustancias activas son descompuestas con rapidez para formar compuestos inocuos, con separación de cloroformo, y por lo tanto no provocan ninguna carga del ambiente circundante.

Para la represión de insectos las sustancias activas son utilizadas de modo usual empleando sustancias auxiliares y de vehículo, por ejemplo en forma de concentrado en emulsión, polvo en suspensión, polvo para espolvorear, granulado o en forma coloidal.

Los concentrados son mezclados eventualmente con agua, de manera que se obtiene un caldo para rociado preferiblemente con alrededor de 0,02 a 5 % en peso de sustancia activa.

Ejemplos de formulación.

1.- Polvo en suspensión

50 partes en peso de 1,3-bis-(4-tolil)-2-triclorometilimidazolidina

8 partes en peso de ligninsulfonato de sodio

2 partes en peso de naftalensulfonato de sodio

20 partes en peso de caolín

20 partes en peso de greda de sílice

Los componentes son mezclados y molidos en un molino de espigas. El tamaño de partículas es des-



5 de aproximadamente 2 a 6 μ . El contenido de sustancia activa puede ser aumentado también a costa de las sustancias de vehículo y puede constituir hasta aproximadamente 80 partes en peso. Para la aplicación, se prepara por mezclado con agua un caldo para rociado con la concentración deseada de sustancia activa; ésta es en general de aproximadamente 0,02 a 5%.

2.- Agente para espolvorear

- 10 1,5 partes en peso de 1,3-bis-(3-clorofenil)-2-triclorometil-imidazolidina
- 98,0 partes en peso de talco
- 0,5 partes en peso de estearato de aluminio

15 La sustancia activa es molida en un molino de espigas y es mezclado con los restantes componentes.

3.- Formulación coloidal

- 20,0 partes en peso de 1,3-bis-(3-tolil)-2-triclorometil-imidazolidina
- 20 2,5 partes en peso de isotridecanolpoliglicoléter etoxilado (agente humectante, emulgente)
- 2,5 partes en peso de alcohol graso de coco-poliglicoléter etoxilado (agente humectante, emulgente)
- 1,5 partes en peso de alcoholfenolpoliglicoléter
- 25 73,5 partes en peso de n-parafinas líquidas.



Los componentes son dispersados previamente y a continuación molidos en un molino de bolas de vidrio; tamaño de partículas inferior a 2 μ , 20% inferior a 1,1 μ .

5

4.- Aerosol

0,5 partes en peso de 1,3-bis-(4-tolil)-
-2-triclorometilimidazolidina

35,0 partes en peso de talco

10

0,5 partes en peso de estearato de zinc

0,5 partes en peso de alcohol hexadecílico

63,5 partes en peso de agente propulsor (Frigenos)

15

Como agente propulsor, aparte de los Frigenos, entran en consideración propano/butano, nitrógeno, dióxido de carbono o aire.

Ejemplo 1.

a) N,N'-bis-(3-clorofenil)-etilendiamina

188 g de bromuro de etileno, 383 g de 3-
20 -cloroanilina y 300 g de carbonato de sodio son agitados a 140°C durante 5 horas. Después de enfriamiento a alrededor de 80°C se llevan las sustancias inorgánicas a disolución mediante adición de agua. La mezcla es extraída con acetato de etilo y el extracto orgánico es se-
25 cado con sulfato de sodio. Se separan por destilación en



vacío disolvente y 3-cloroanilina en exceso. El residuo remanente puede ser tratado ulteriormente de modo directo, puede ser también destilado a 16 mm de Hg y aproximadamente 285°C. El rendimiento bruto es de 215 g (76% de la teoría).

5

b) 1,3-bis-(3-clorofenil)-2-tricloro-metil-imidazolidina

112,4 g de N,N'-bis-(3-clorofenil)-etilendiamina en 500 ml de benceno son calentados en el separador de agua durante 6 horas con 100 g de cloral con adición de 10 g de ácido para-toluensulfónico. A continuación se concentra en vacío en el máximo grado que sea posible y el residuo es recogido en 100 ml de ácido acético glacial con calentamiento. Después del enfriamiento comienza la cristalización. El producto es filtrado con succión y lavado primero con un poco de ácido acético glacial frío, y luego con metanol enfriado con hielo. Después del secado se obtienen 115 g (70% de la teoría) del producto de punto de fusión 90°C.

10

15

20

Ejemplo 2.

a) N,N'-bis-(4-tolil)-etilendiimina

A una solución hirviendo a reflujo de 27 g de para-toluidina en 225 ml de metanol se añaden gota a gota 18 g de solución al 40% de glioxal en agua. Ya duran

25



te la adición gota a gota comienza a precipitar la base de Schiff. Una vez terminada la adición se agita sin calentamiento durante 15 minutos más y después del enfriamiento se filtra con succión. El residuo de filtración es lavado con metanol y secado. El rendimiento del producto, de punto de fusión 168°C, es de 25 g (86% de la teoría).

b) N,N'-bis-(4-tolil)-etilendiamina

19 g de la base de Schiff son hidrogenados en 500 ml de etanol en presencia de níquel Raney a 10 atmósferas manométricas y 60°C. Después de separar el catalizador por filtración con succión se elimina el disolvente en vacío y el residuo se suspende en éter de petróleo, formándose una sustancia cristalina blanca. Después de la filtración con succión y del secado, el producto manifiesta un punto de fusión de 94°C. El rendimiento es de 15,2 g (80% de la teoría).

c) 1,3-bis-(4-tolil)-2-triclorometil-imidazolidina

4,8 g del producto de hidrogenación son disueltos en 10 ml de ácido acético glacial y a la temperatura ambiente son mezclados gota a gota con una solución de 6,0 g de cloral en 5 ml de ácido acético glacial. Después de reposar durante varias horas comienza la cristali-



zación. Al día siguiente se filtra con succión y se digiere con metanol frío. Después de la filtración con succión se puede lograr a partir de las aguas madres todavía una precipitación ulterior mediante adición de agua.

5 Para la recristalización son apropiadas mezclas de etanol o metanol benceno. El punto de fusión es de 138°C. Rendimiento: 5,5 g (74% de la teoría).

De modo análogo a los Ejemplos anteriores se pueden sintetizar también los siguientes compuestos de la fórmula I

10

Número	UTH-Nº	R ₁	R ₂	Punto de fusión/ °C.	
	1	727	H	H	138
15	2	1180	3-CH ₃	H	132
	3	W 1512	4-F	H	119
	4	1178	4-Cl	H	172
	5	W 1735	4-Br	H	164
20	6	766	4-I	H	172
	7	771	4-OCH ₃	H	124
	8	1462	4-OC ₂ H ₅	H	128
	9	1169	4-C ₂ H ₅	H	88
	10	1431	4-NO ₂	H	216

25



12

Continuación

Número	UTH-Nº	R ₁	R ₂	Punto de fusión/ °C.	
5	11	1179	3-CH ₃	4-CH ₃	120
	12	1447	3-Cl	5-Cl	197
	13	1415	3-CH ₃	5-CH ₃	152
	14	1614	3-Cl	4-F	105
	15	1558	3-Br	4-CH ₃	167

10

REIVINDICACIONES

=====

15

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

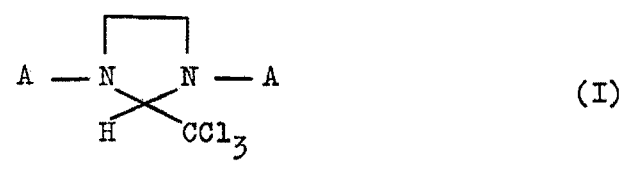
20

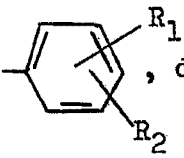
1ª.- Procedimiento para la preparación de bis-(aril)-triclorometil-imidazolinás de la fórmula

25

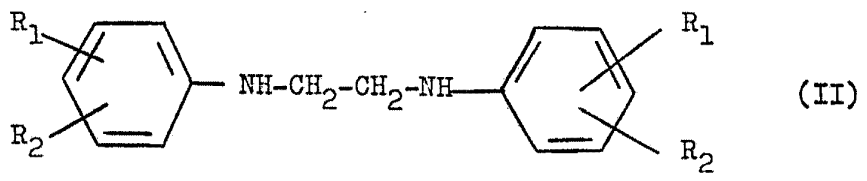


5 ABR 1973



5 en la que A significa , donde R₁ y R₂ signifi-
can, cada uno, un átomo de halógeno, el grupo nitro o
un grupo alcoholo inferior o alcoxi inferior, y R₁ pue-
de representar además un átomo de hidrógeno en el caso
10 de que R₂ no represente el grupo 4-metilo, el grupo 4-
-metoxi, el grupo 4-nitro o el átomo 4-cloro, teniendo
ambos radicales fenílicos siempre los mismos sustituy-
entes en la misma posición, caracterizado porque se
hace reaccionar con cloral un compuesto de la fórmula

15



20

2a.- Procedimiento según la reivindicación 1a,
caracterizado porque la separación de agua se realiza
mediante destilación azeotrópica en un disolvente no
miscible prácticamente con agua, eventualmente con adi-
25 ción de un catalizador.

30.3.76

VGT





3ª.- Procedimiento para la preparación de bis-
-(aril)-triclorometil-imidazolinas.


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

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

Madrid, **5 ABR. 1976**

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poder.


30.3.76
VGE/.