



ESPAÑA

(19) ES	(11) 403161	(10) A 1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 13 OCT. 1977	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 26 46 142.7	13 octubre 1976	República Federal Alemana.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07D//ABIN	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(54) TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DE ACIDOS l-aciloxime til-4,5-dicloro-imidazol-1-CARBOXILICOS.

(71) SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

(72) INVENTOR (ES)
Dr. Florin Seng., Dr. Klaus Sasse, Dr. Gunther Beck., Dr. Ludwig Eue, Dr. Robert R. Schmidt.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO

20 JUN. 1978

UNE A-4 MOD. 3106

Concedido el Registro de acuerdo UTILICÉSE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

La presente invención se refiere a nuevos derivados de ácidos 1-aciloximetil-4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílicos, a un procedimiento para su producción así como a su utilización como protectores de plantas.

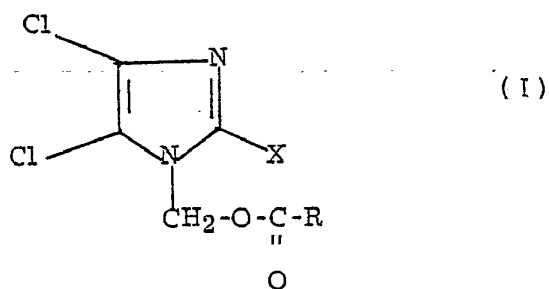
5

Ya se ha dado a conocer que determinados derivados de ácidos benzoimidazol-2-carboxílicos presentan propiedades herbicidas (véase la solicitud de patente holandesa publicada No. 7.004.376). Es decir, que el nitrilo del ácido benzoimidazol-2-carboxílico puede aplicarse para combatir malezas. Sin embargo, la eficacia de esta sustancia no siempre es satisfactoria, particularmente cuando las cantidades aplicadas son pequeñas.

10

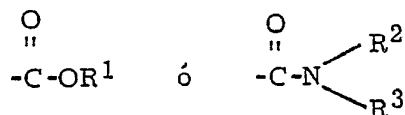
Son objeto de la presente invención nuevos derivados de ácidos 1-aciloximetil-4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílicos de fórmula

15



en la cual

X representa trifluorometilo, ciano así como los grupos



en donde

20

R¹ representa un resto alifático saturado o no saturado que

puede estar sustituido una o varias veces con halógeno, alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono o alquilmercapto con 1 a 6 átomos de carbono,

5 R^2 representa hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alquenilo con hasta 8 átomos de carbono o el grupo formilo,

R^3 representa alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alquenilo o alquinilo con hasta 8 átomos de carbono cada uno, pudiendo estos restos alquilo, alquenilo y alquinilo estar sustituidos una o varias veces con alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, alquilmercapto

10

con 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, furilo o tienilo eventualmente sustituidos con halógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, trifluorometilo y/o alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono; además

representa cicloalquilo con 5 a 7 átomos de carbono en el ciclo eventualmente sustituido con alquilo con 1 a 6 átomos de carbono,

15

o fenilo eventualmente sustituido con halógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, alquilmercapto con 1 a 4 átomos de carbono y/o trifluorometilo, y

además R^2 y R^3 conjuntamente con el átomo de carbono adyacente pueden formar un anillo heterocíclico de 5 a 7 miembros en el cual 1 a 3 de los miembros del ciclo pueden ser oxígeno, azufre o nitrógeno, eventualmente sustituido, y

20

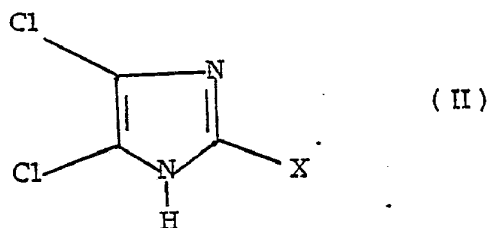
R representa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono.

Además se ha encontrado que

se obtienen derivados de ácidos 1-aciloximetil-4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílicos de fórmula (I), si se hacen reaccionar derivados de áci-

25

dos 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílicos de fórmula



en la cual

X tiene el significado indicado arriba,

5 con formaldehído o un proveedor de formaldehído y con anhídridos de ácidos carboxílicos de fórmula



en la cual

R tiene el significado indicado arriba,

10 eventualmente en presencia de un diluyente así como eventualmente en presencia de un catalizador.

Es además objeto de la presente invención la aplicación de los derivados de ácidos 1-aciloximetil-4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílicos de fórmula (I) de acuerdo con la invención, como protectores de plantas, en particular como herbicidas, reguladores del crecimiento de las plantas, insecticidas y acaricidas.

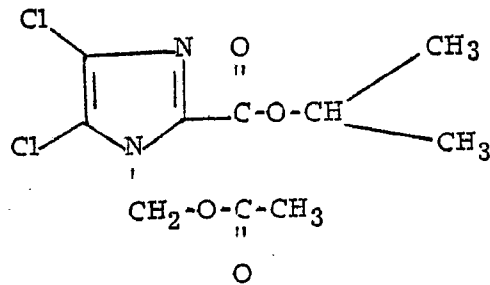
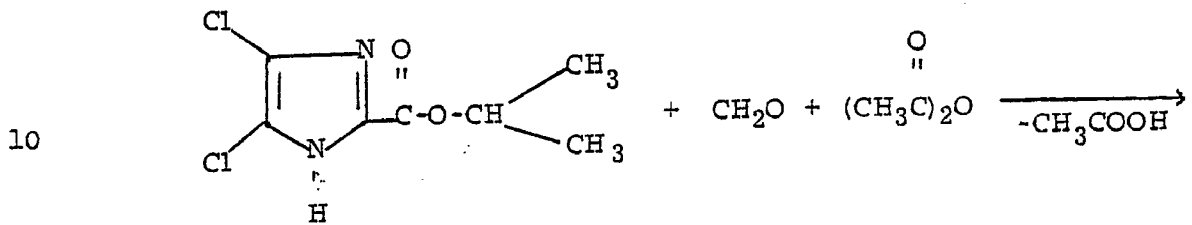
15 Sorprendentemente los derivados de ácidos 1-aciloximetil-4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílicos de fórmula (I) de acuerdo con la invención demuestran ser considerablemente más eficaces como herbicidas que el nitrilo del ácido benzoimidazol-2-carboxílico conocido del estado de la técnica, que es la sustancia

20

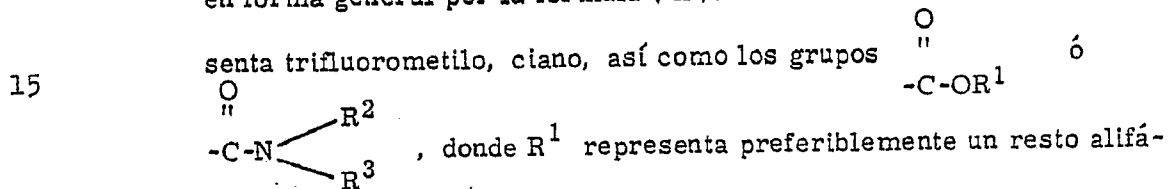
activa más cercana con igual orientación de actividad. Además, los compuestos según la invención son muy adecuados como reguladores del crecimiento de las plantas así como para combatir insectos y ácaros. Por lo tanto, los compuestos de acuerdo con la invención representan un valioso aporte de la técnica.

5

Si se emplean como sustancias de partida el éster isopropílico del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico, el formaldehído y el anhídrido acético, el desarrollo de la reacción puede representarse por el siguiente esquema de fórmulas:



Los derivados del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico requeridos como sustancias de partida en la realización del procedimiento según la invención están definidos en forma general por la fórmula (II). En esta fórmula (II), X representa



5 tico saturado o no saturado con 1 a 6 átomos de carbono, particularmente alquilo lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono, o alqueno o alqueno de cadena recta o ramificada, en cada caso con hasta 6 átomos de carbono. Cada uno de estos restos mencionados puede estar sustituido preferiblemente una o varias veces por halógeno, tal como por ejemplo fluor, cloro o bromo, por alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente con 1 a 4 átomos de carbono, y además por alquimercapto con 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente con 1 a 4 átomos de carbono. R² representa preferiblemente hidrógeno, alquilo lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono, alqueno lineal o ramificado con hasta 6 átomos de carbono o el grupo formilo. R³ representa preferiblemente alquilo lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono, alqueno o alqueno lineal o ramificado con cada vez hasta 6 átomos de carbono, pudiendo cada uno de estos restos mencionados como preferidos, estar sustituido una o varias veces con preferiblemente: alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono; alquimercapto con 1 a 3 átomos de carbono; fenilo, furilo o tienilo eventualmente sustituidos con fluor, cloro, bromo, alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono y/o trifluorometilo. R³ representa además preferiblemente ciclopentilo o ciclohexilo eventualmente sustituidos con alquilo con 1 a 4 átomos de carbono. Además, R³ representa preferiblemente fenilo eventualmente sustituido por fluor, cloro, bromo, alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 3 átomos de carbono, alquimercapto con 1 a 3 átomos de carbono y/o trifluorometilo. Finalmente, R² y R³ conjuntamente con el átomo de nitrógeno adyacente, representan preferiblemente un anillo heterocíclico saturado o no saturado

con 5 a 7 miembros en el anillo, pudiendo el anillo heterocíclico con- tener además del ya mencionado átomo de nitrógeno, otros hetero- átomos como 1 ó 2 átomos de oxígeno, azufre y/o nitrógeno. Como res- 5 tos heterocíclicos sean mencionados a título de ejemplo: pirrolidinilo, piperidinilo, piperazinilo, hexametilimidinilo, morfólinilo, tiamor- folinilo, 1, 2, 4-triazinilo e imidazolilo.

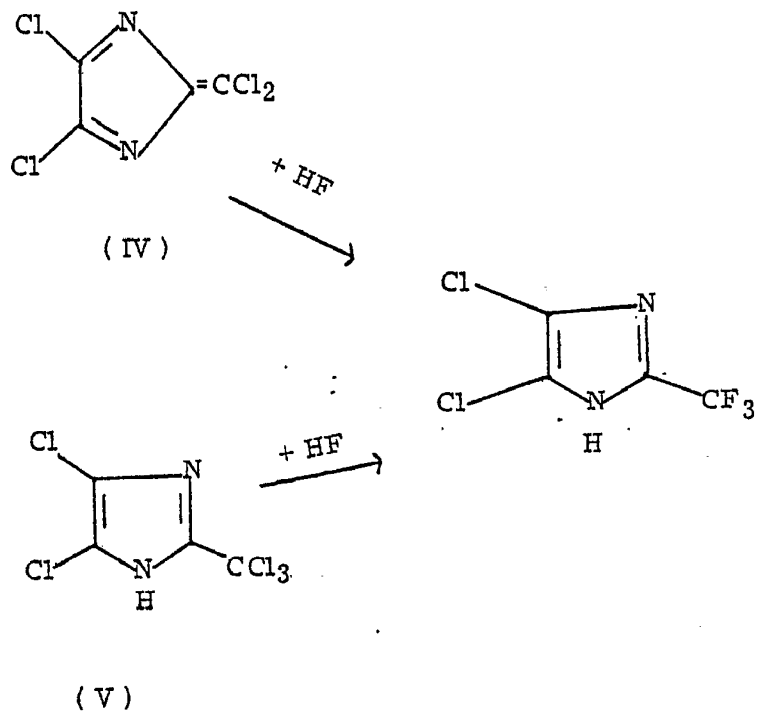
Como ejemplos de los deriva- dos del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico de fórmula (II) em- pleables según la invención sean mencionados en detalle:

- 10 4, 5-dicloro-2-trifluorometil-imidazol,
4, 5-dicloro-2-ciano-imidazol,
éster metílico del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
éster etílico del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
éster isopropílico del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
15 éster butílico del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
éster sec-butílico del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
éster ter-butílico del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
éster neopentílico del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
éster hexílico del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
20 éster 2-cloro-etílico del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
éster 2, 2, 2-tricloroetílico del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
éster 2-metoxi-etílico del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
éster 2-butoxi-etílico del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
éster etilmercapto-etílico del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
25 éster alílico del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,

- éster propargílico del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
2-metil-butin-(3) il(2) ico del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
metilamida del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
etilamida del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
5 isopropilamida del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
sec-butilamida del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
ter-butilamida del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
alilamida del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
2-metil-butin(3) -il(2) -amida del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-car-
10 boxílico,
2-etoxi-etilamida del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
3-metoxi-propilamida del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
2-metilmercapto-etilamida del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carbo-
xílico,
15 bencilamida del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
4-clorobencilamida del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
4-metil-bencilamida del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
4-trifluometil-bencilamida del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
4-metoxi-bencilamida del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
20 ciclopentilamida del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
ciclohexilamida del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
anilida del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
(4-cloro-anilida) del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
25 (3, 4-cloro-anilida) del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
(4-metil-anilida) del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,

(4-metoxi-anilida) del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
4-cloro-3-trifluometil-anilida del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
fúril-(2)-metilamida del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
5 tienil-(2)-metilamida del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
dimetilamida del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
dietilamida del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
diisopropilamida del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
N-metil-butilamida del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
10 N-metil-ciclohexilamida del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
N-metil-anilida del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
N-formil-metilamida del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
N-formil-isopropilamida del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
15 pirrolidida del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
piperidida del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
hexametenimida del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
morfolida del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
tiamorfolida del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,

20 Los derivados del ácido 4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico de fórmula (II) necesarios como sustancias de partida hasta ahora no son conocidos. Sin embargo, pueden ser preparados en forma sencilla a partir del 4, 5-dicloro-2-diclorometilimidazol de fórmula (IV) del 4, 5-dicloro-2-triclorometilimidazol de fórmula (V) o del compuesto de fórmula (VI)

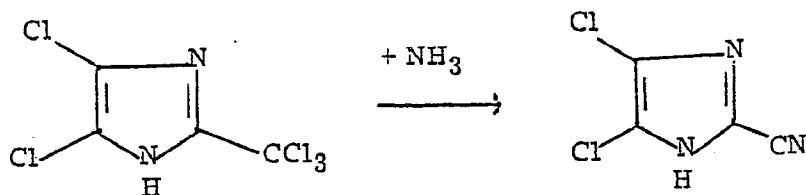


El 4,5-dicloro-2-ciano-imida-

zol puede prepararse, haciendo reaccionar el 4,5-dicloro-2-tricloro-
metil-imidazol de fórmula (V) con amoniaco en exceso, eventualmen-
te en presencia de un diluyente, tal como por ejemplo dioxano, tetra-
hidrofurano o etanol, a temperaturas entre -20° y $+50^{\circ}\text{C}$. La elabo-
ración es efectuada una vez terminada la reacción separando por filtra-
ción por succión los componentes insolubles, concentrando el filtrado
por evaporación, disolviendo los residuos reunidos en agua caliente y
precipitando el producto por acidificación con un ácido mineral diluído.

En fórmulas, el desarrollo de

esta reacción puede ser ilustrado como sigue:



(V)

Aquellos compuestos de fórmula (II) en los que X representa el grupo $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-C-OR}^1$, pueden ser preparados haciendo reaccionar el 4,5-dicloro-2-diclorometilimidazol de fórmula (IV) ó el 4,5-dicloro-2-tricloro-metil-imidazol de fórmula (V) con alcoholes de fórmula

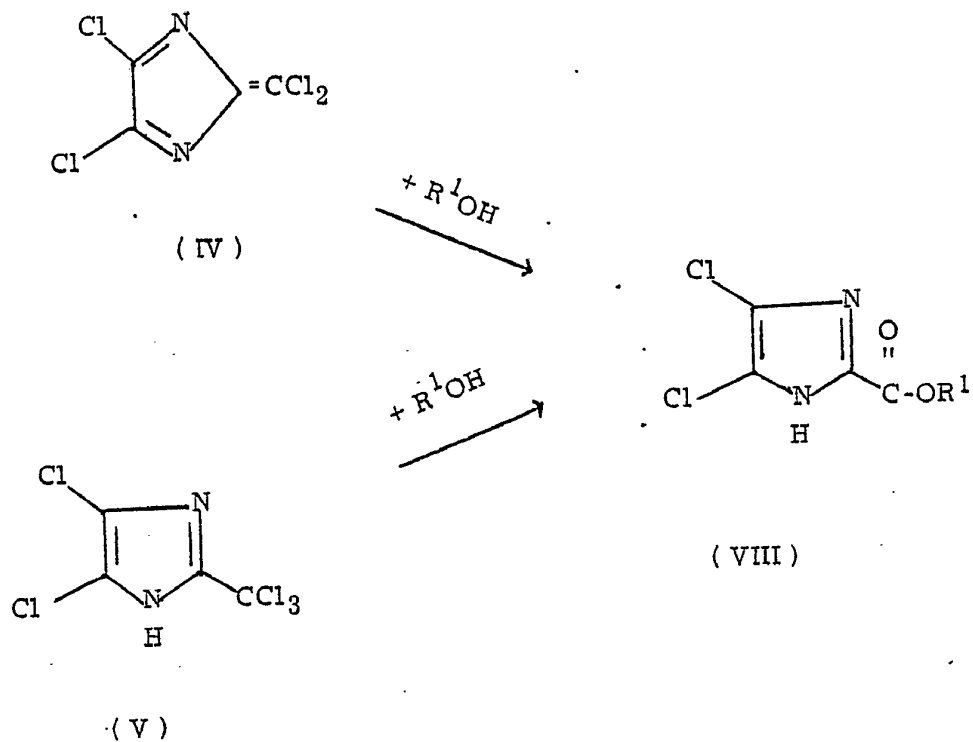


en la cual

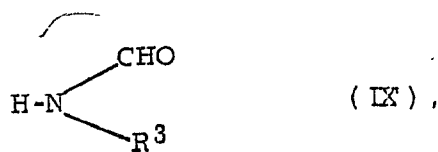
R^1 tiene el significado arriba indicado,

eventualmente en presencia de un agente ligador de ácidos, por ejemplo un hidróxido o carbonato de metal alcalino o alcalinotérreo, o una amina terciaria, así como eventualmente en presencia de un diluyente inerte, por ejemplo, nafta, tetracloruro de carbono, tolueno, clorobenceno, éter dietílico, tetrahydrofurano, dioxano, etc., a temperaturas entre 0 y 150°C. El aislamiento de los productos de la reacción procede generalmente de tal manera que, terminada la reacción, se eliminan por destilación los componentes volátiles y se purifica eventualmente el producto que queda por recristalización,

En fórmulas, el desarrollo de esta reacción puede ser ilustrado como sigue:



Aquellos compuestos de fórmula (II) en los cuales X representa un grupo $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-N} \\ \quad \diagup \text{CHO} \\ \quad \diagdown \text{R}^3 \end{matrix}$, pueden ser preparados haciendo reaccionar el 4,5-dicloro-2-diclorometilimidazol de fórmula (IV) con por lo menos 2 moles de una amida del ácido fórmico de fórmula



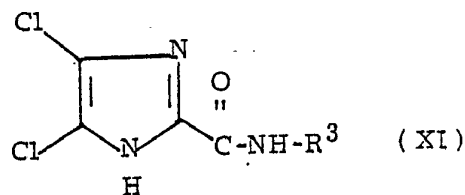
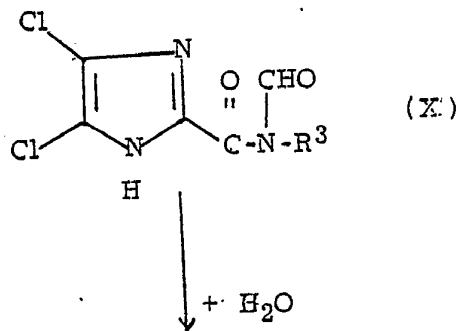
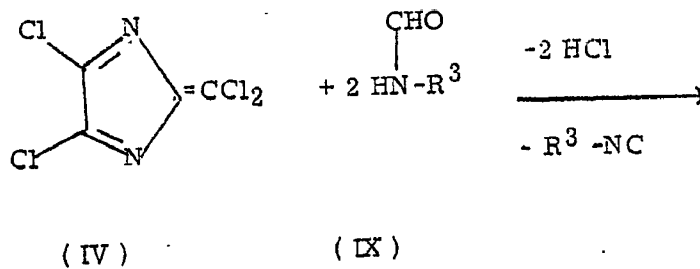
en la cual

R³ tiene el significado arriba indicado,

eventualmente en presencia de un diluyente, tal como por ejemplo un hidrocarburo alifático o aromático, un éter de cadena abierta o cíclico

5

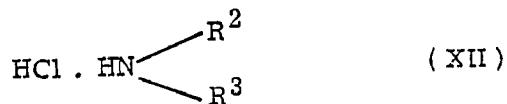
10



Aquellos compuestos de fórmula

5 mula (II) en los cuales X representa un grupo $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C-N} \\ / \quad \backslash \\ \text{R}^2 \quad \text{R}^3 \end{array}$, pueden ser preparados a) haciendo reaccionar

10 4,5-dicloro-2-diclorometilen-imidazol de fórmula (IV) ó 4,5-dicloro-2-triclorometil-imidazol de fórmula (V) en una primera etapa con el hidrocioruro de una amina de fórmula



en la cual

R^2 y R^3 tienen los significados arriba indicados, en presencia de un disolvente aprótico, tal como un éter cíclico, por ejemplo, tetrahidrofurano, o dioxano, a temperaturas entre 50° y 200°C y

5 y tratando subsiguientemente en una segunda etapa el producto intermedio, sin aislamiento previo, con agua a temperaturas entre 0° y 100°C , ó

b) haciendo reaccionar el compuesto de fórmula (VI) con una amina de fórmula



en la cual

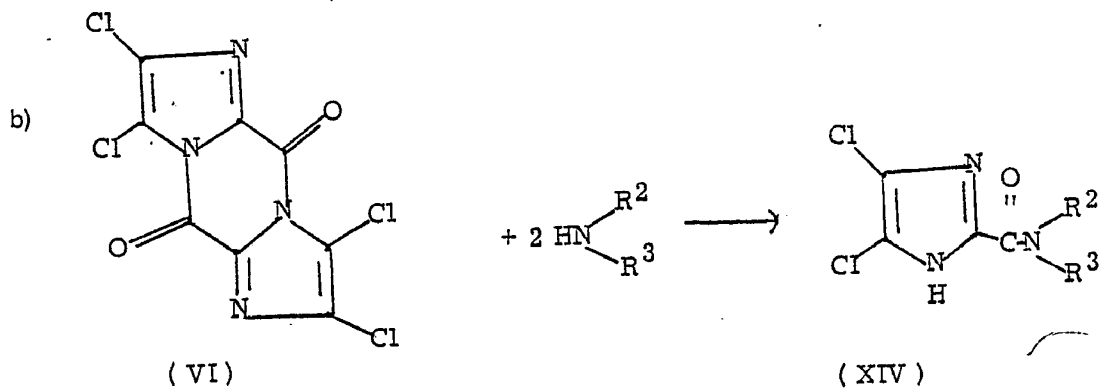
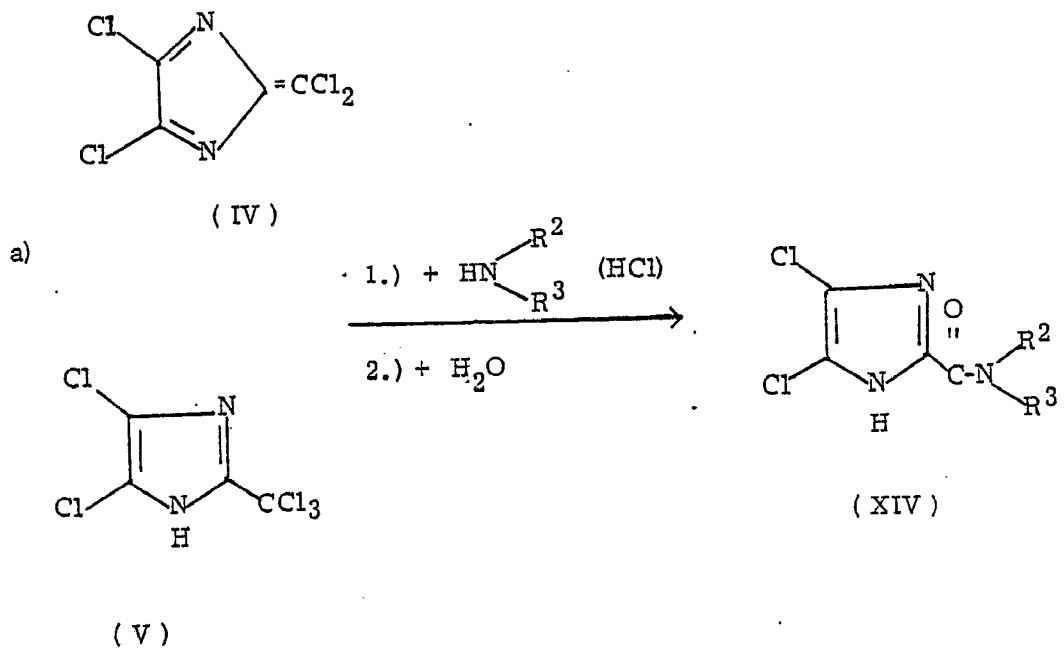
R^2 y R^3 tienen los significados arriba indicados, eventualmente en presencia de un diluyente, tal como por ejemplo agua, alcohol, éter, acetona, hidrocarburos alifáticos o aromáticos, dimetilformamida o dimetilsulfóxido a temperaturas

15 entre -20° y $+120^{\circ}\text{C}$.

Tanto en el procedimiento según la variante (a), como también en el procedimiento según la variante (b), se trabaja en forma tal que, terminada la reacción, la mezcla de la reacción se vierte en agua, eventualmente bajo refrigeración,

20 obteniéndose el producto en forma sólida.

En fórmulas, el desarrollo de las reacciones según las variantes de procedimiento (a) y (b) puede ser ilustrado como sigue:



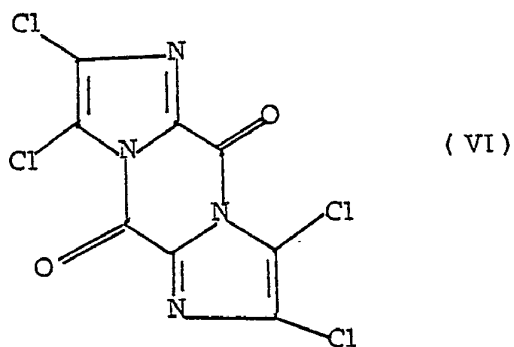
El 4,5-dicloro-2-diclorometil-
len-imidazol de fórmula (IV) ya es conocido (ver solicitud de patente
publicada de la Rep.Fed. de Alemania No. 2.454.326).

5

El 4,5-dicloro-2-triclorome-
til-imidazol de fórmula (V) hasta ahora no es conocido. Sin embargo,

puede ser preparado en forma sencilla tratando el 4,5-dicloro-2-diclorometilen-imidazol de fórmula (IV), a temperaturas entre -20° y $+100^{\circ}\text{C}$ y eventualmente en presencia de un diluyente, con ácido clorhídrico seco. Como diluyentes entran aquí en consideración todos los disolventes inertes. A éstos pertenecen preferiblemente los hidrocarburos alifáticos y aromáticos y los hidrocarburos halogenados, tales como por ejemplo nafta, benceno, tolueno, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono o clorobenceno; además, los éteres, tales como por ejemplo éter dietílico, éter dibutílico, tetrahidrofurano y dioxano.

El compuesto de fórmula



hasta ahora no es conocido. Sin embargo se lo puede preparar en forma sencilla tratándose el 4,5-dicloro-2-diclorometilen-imidazol de fórmula (IV) con agua, a temperaturas entre 0° y 100°C .

Los compuestos de fórmulas (VII), (IX), (XII) y (XIII) requeridos además como sustancias de partida para la preparación de los compuestos de fórmula (II), son conocidos o pueden ser preparados según procedimientos ya descriptos.

Los anhídridos de ácidos car-

boxílicos requeridos además como sustancias de partida para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención están definidos en forma general por la fórmula (III). En esta fórmula R representará preferentemente alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono, particularmente metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo e isobutilo.

5

Los anhídridos de ácidos carboxílicos de fórmula (III) son conocidos. Como ejemplos se mencionan en detalle: anhídrido acético, anhídrido propiónico, anhídrido butírico y anhídrido isobutírico.

10

El formaldehído se utiliza en la realización del procedimiento de acuerdo con la invención preferentemente en estado anhidro en forma de los proveedores de formaldehído paraformaldehído o trioxano.

15

En la realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el anhídrido de ácido carboxílico usado como reactante se aplica convenientemente en un exceso tal que actúe al mismo tiempo como disolvente y diluyente. Sin embargo también puede trabajarse en presencia de otro diluyente. Entre tales diluyentes encuentran los disolventes orgánicos inertes entre los que se pueden mencionar preferentemente los nitrilos de ácidos carboxílicos tales como acetnitrilo, propionitrilo, dinitrilo del ácido adípico y benzonitrilo. Cuando se emplea el trioxano como proveedor de formaldehído, éste también puede servir como diluyente cuando se lo aplica en un exceso suficiente.

20

25

Como catalizadores de la reacción según el invento pueden utilizarse ácidos sulfónicos orgánicos tales como ácido metanosulfónico, ácido bencenosulfónico o ácido toluenosulfónico.

5 Las temperaturas a que se realiza la reacción de acuerdo con el procedimiento según la invención pueden variarse entre límites amplios. En general se trabaja a temperaturas entre 30 y 200°C, preferentemente entre 60 y 150°C.

10 En el procedimiento según la invención se trabaja en general a presión normal. Sin embargo es posible llevar a cabo las reacciones en recipiente cerrado, a la presión propia de los componentes de la reacción o del diluyente según el caso.

15 En la realización del procedimiento según la invención se emplea por lo menos un mol de formaldehído o bien la cantidad correspondiente de proveedor de formaldehído, por cada mol de derivado de ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico, así como eventualmente 0,01 a 0,1 mol de un catalizador. El aislamiento de los productos de la reacción se efectúa según métodos habituales. En general se trabaja de tal modo que, una vez terminada la reacción, se
20 separa por destilación el disolvente eventualmente presente así como el exceso de anhídrido o el ácido formado a partir de éste, y el residuo remanente se lleva al estado cristalino tratándolo con un disolvente adecuado o bien se lo disuelve en un disolvente, se filtra y se destila.

25 Como ejemplos de los derivados de ácidos 1-aciloximetil-4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílicos de fórmula

(I) de acuerdo con la invención se mencionan en particular:

1-acetoximetil-4, 5-dicloro-2-trifluorometil-imidazol,

1-acetoximetil-4, 5-dicloro-2-ciano-imidazol,

5 éster metílico del ácido 1-acetoximetil-4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,

éster etílico del ácido 1-acetoximetil-4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,

éster isopropílico del ácido 1-acetoximetil-4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,

10 éster ter-butílico del ácido 1-acetoximetil-4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,

éster 2-metoxietílico del ácido 1-acetoximetil-4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,

15 éster 2-cloroetílico del ácido 1-acetoximetil-4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,

éster alílico del ácido 1-acetoximetil-4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,

éster propargílico del ácido 1-acetoximetil-4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,

20 metilamida del ácido 1-acetoximetil-4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,

isopropilamida del ácido 1-acetoximetil-4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,

ter-butilamida del ácido 1-acetoximetil-4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,

25 alilamida del ácido 1-acetoximetil-4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,

2-metil-butin (3) y (2) amida del ácido 1-acetoximetil-4, 5-dicloro-imidazol-

- dazol-2-carboxílico,
- 2-etoxiethylamida del ácido 1-acetoximetil-4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
- 5 bencilamida del ácido 1-acetoximetil-4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
- 4-clorobencilamida del ácido 1-acetoximetil-4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
- ciclopentilamida del ácido 1-acetoximetil-4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
- 10 ciclohexilamida del ácido 1-acetoximetil-4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
- anilida del ácido 1-acetoximetil-4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
- 4-cloroanilida del ácido 1-acetoximetil-4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
- 15 3-trifluorometilanilida del ácido 1-acetoximetil-4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
- dimetilamida del ácido 1-acetoximetil-4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
- dietilamida del ácido 1-acetoximetil-4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
- 20 N-metil-ciclohexilamida del ácido 1-acetoximetil-4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
- N-formil-isopropilamida del ácido 1-acetoximetil-4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
- piperidida del ácido 1-acetoximetil-4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
- 25 hexametenimida del ácido 1-acetoximetil-4, 5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,

morfolida del ácido 1-acetoximetil-4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico,
1-propioniloximetil-4,5-dicloro-2-trifluorometil-imidazol,
1-butiroximetil-4,5-dicloro-2-trifluorometil-imidazol,
1-isobutiroximetil-4,5-dicloro-2-trifluorometil-imidazol.

5

Como ya se ha mencionado, los compuestos según el invento pueden emplearse como protectores de plantas. Son apropiados ante todo como herbicidas y reguladores del crecimiento de las plantas. Además también pueden utilizarse para combatir insectos y ácaros.

10

Las sustancias activas de acuerdo con la invención tienen acción sobre el crecimiento de las plantas y, por lo tanto, pueden emplearse como defoliadores, desecantes, exterminadores de las partes verdes, inhibidores de la germinación y especialmente como exterminadores de malezas. Se entienden como malezas, en el sentido más amplio, todas aquellas plantas que crecen en lugares en los que no se las desea. El hecho de que las sustancias de acuerdo con la invención actúen como herbicidas totales o como herbicidas selectivos depende esencialmente de la cantidad utilizada.

15

20

Las sustancias activas de acuerdo con la invención pueden emplearse, por ejemplo, para las siguientes plantas:

25

Malezas dicotiledóneas de los géneros: mostaza (Sinapis), berro (Lepidium), galio (Galium), Stellaria, manzanilla (Matricaria), camila (Anthemis), Galinsoga, quenopodio (Chenopodium), ortiga (Urtica), Senecio, amaranto (Amaranthus), verdolaga (Portulaca), Xantium, en-

redadera (Convolvulus), Ipomoea, bistorta (Polygonum), Sesbania, Ambrosia, Girsium, cardo (Carduus), Sonchus, hierba mora (Solanum), berro de agua (Rorippa), Rotala, Lindernia, ortiga muerta (Lamium), verónica (Veronica), Abutilon, Emex, estramonio (Datura),
5 violeta (Viola) ortiga del cáñamo, Galeópsis, amapola (Papaver),
Centaurea.

Plantas cultivadas dicotiledóneas de los géneros: algodón (Gossypium), soya (Glycine), remolacha azucarera (Beta), zanahoria (Daucus), choucha (judía) (Phaseolus), arveja (Pisum), papa (patata) (Solanum), lino
10 (Linum), Ipomoea, poroto (Vicia), tabaco (Nicotiana), tomate (Lycopersicon), maní (cacahuete) (Arachis), repollo (col) (Brassica), lechuga (Lactuca), pepino (cohombro) (Cucumis), zapallo (calabaza) (Cucurbita).

Malezas monocotiledóneas de los géneros: Echinochloa, Setaria, mijo (Panicum), Digitaria, Phaeum, Poa, Festuca, Eleusina, Brachiaria,
15 Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, sorgo moro (Sorghum), grama (Agropyron), cinodio (Cynodon), Monocharia, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, junco (Scirpus), Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

Plantas cultivadas monocotiledóneas de los géneros: arroz (Oryza), maíz (Zea), trigo (Triticum), cebada (Hordeum), Avena, centeno (Secale) sorgo (Sorghum), mijo (Panicum), caña de azúcar (Saccharum), Ananas, espárrago (Asparagus), ajo (Allium).

Las sustancias de acuerdo con la invención son especialmente apropiadas para combatir en forma selectiva las malezas en cultivos de cereales, algodón y maíz.
25

representantes de los grupos de sustancias activas caracterizados por éstas:

- ácido 2, 3, 6-triclorobenzoico así como sus sales;
- ácido 2, 3, 5, 6-tetraclorobenzoico así como sus sales;
- 5 ácido 3-nitro-2, 5-diclorobenzoico así como sus sales; á
ácido 3-amino-2, 5-diclorobenzoico así como sus sales;
- ácido 2-metoxi-3, 6-diclorobenzoico así como sus sales;
- ácido 2-metoxi-3, 5, 6-triclorobenzoico así como sus sales;
- 2, 6-diclorotiobenzamida; 2, 6-diclorobenzonitrilo;
- 10 ácido 2, 4-diclorofenoxiacético así como sus sales y ésteres;
- ácido 2, 4, 5-triclorofenoxiacético así como sus sales y ésteres;
- ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético así como sus sales y ésteres;
- ácidos 2-(2, 4-diclorofenoxi)-propiónico,
2-(2-metil-4-clorofenoxi)-propiónico y
- 15 2-(2, 4, 5-triclorofenoxi)-propiónico así como sus sales y ésteres;
- ácido 4-(2, 4-diclorofenoxi)-butírico así como sus sales y ésteres;
- ácido 4-(2-metil-4-clorofenoxi)-butírico así como sus sales y ésteres;
- ácido 2, 3, 6-triclorofenilacético así como sus sales;
- ácido 4-amino-3, 5, 6-tricloropicolínico;
- ácido tricloroacético así como sus sales;
- 20 ácido 2, 2-dicloropropiónico así como sus sales;
- 2-cloro-N, N-dialilacetamida; dinitrocresol; dinitro-sec-butilfenol así
como sus sales;
- 3-fenil-1, 1-dimetil-urea; 3-(4'-clorofenil)-1, 1-dimetil-urea;
- 25 3-(3', 4'-diclorofenil)-1, 1-dimetil-urea; 3-(3', 4'-diclorofenil)-1-n-butil-

- 1-metil-urea; 3-(3', 4'-diclorofenil)-1, 1, 3-trimetil-urea;
3-(4'-clorofenil)-1-metoxi-1-metil-urea;
3-(3'-trifluorometilfenil)-1, 1-dimetil-urea;
3-(3', 4'-diclorofenil)-1-metoxi-1-metil-urea;
5 3-(4'-bromofenil)-1-metoxi-1-metil-urea;
3-(3', 4'-diclorofenil)-3-metoxi-1, 1-dimetil-urea;
3-(4'-clorofenoxifenil)-1, 1-dimetil-urea;
N'-ciclooctil-N, N-dimetil-urea;
3-(benzotiazol (2) il)-1, 3-dimetil-urea;
10 3-(3-cloro-4-metilfenil)-1, 1-dimetil-urea;
N, N-di-(n-propil)-tiocarbamato de S-n-propilo;
N-etil-N-(n-butil)-tiocarbamato de S-n-propilo;
N, N-di-(n-propil)-tiocarbamato de S-etilo;
N-fenilcarbamato de isopropilo;
15 N-(m-clorofenil)-carbamato de isopropilo;
N-(3', 4'-diclorofenil)-carbamato de metilo;
N-(m-clorofenil)-carbamato de 4-clorobutil(2) ilo;
N-(3'-metilfenil)-carbamato de 3-metoxicarbonilaminofenilo;
N, N-diisopropil-tiocarbamato de S-(2, 3, 3-tricloroalilo);
20 3-ciclohexil-5, 6-trimetilen-uracilo;
5-bromo-3-sec-butil-6-metil-uracilo;
3, 6-dioxo-1, 2, 3, 6-tetrahidropiridazina;
4-amino-5-cloro-1-fenil-piridazona (6);
2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina;
25 2-cloro-4, 6-bis-(metoxipropilamino)-s-triazina;

- 2-metoxi-4, 6-bis-(isopropilamino)-s-triazina;
2-dietilamino-4-isopropilacetamido-6-metoxi-s-triazina;
2-isopropilamino-4-metoxipropilamino-6-metiltio-s-triazina;
2-metiltio-4, 6-bis-(isopropilamino)-s-triazina;
5 2-cloro-4, 6-bis (etilamino)-s-triazina;
2-metiltio-4, 6-bis-(etilamino)-s-triazina;
2-metoxi-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina;
2-metiltio-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina;
2-metoxi-4, 6-bis-(etilamino)-s-triazina;
10 2-cloro-4, 6-bis-(isopropilamino)-s-triazina;
N, N-dietil-2, 4-dinitro-6-trifluorometil-1, 3-fenilendiamina;
N, N-di-n-propil-2, 6-dinitro-4-trifluorometil-anilina;
4'-nitro-2, 4-dicloro-difenil-éter;
3, 4-diclorofenil-propionamida;
15 2', 6'-dietil-N-(metoximetil)-2-cloroacetanilida.

Las sustancias activas de acuerdo con la invención pueden llevarse a las formulaciones habituales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas se preparan en forma ya conocida, por ejemplo mezclando las sustancias activas con diluyentes, es decir, 20 con disolventes líquidos, gases licuados por presión y/o vehículos sólidos, eventualmente empleando agentes tensioactivos, es decir, emulsionantes y/o dispersantes y/o espumógenos. Cuando se utiliza agua como diluyente pueden emplearse por ejemplo también disolventes 25 orgánicos como solventes auxiliares. Entran esencialmente en conside-

5 ración como disolventes líquidos los hidrocarburos aromáticos, tales como xileno, tolueno, benceno o alquilnaftalenos; los hidrocarburos aromáticos clorados o los hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno; los hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano o las parafinas, por ejemplo fracciones de petróleo; los alcoholes, tales como butanol o glicol así como sus éteres y ésteres; las cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona; los disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua. Se entienden por diluyentes o vehículos gaseosos licuados 10 aquellos líquidos que a temperatura y presión normales son gaseosos, como por ejemplo los propelentes de aerosoles como diclorodifluorometano o triclorofluorometano. Vehículos sólidos son: harinas minerales naturales tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulguita, montmorillonita o tierra de diatomeas; harinas minerales 15 sintéticas tales como ácido silícico muy disperso, óxido de aluminio y silicatos. Como emulsionantes pueden usarse: emulsionantes no iónicos y aniónicos, tales como ésteres de ácidos grasos con polioxietileno, éteres polioxietilénicos de alcoholes grasos, por ejemplo éter alquil-arilpoliglicólico, alquilsulfonatos, sulfatos de alquilo, arilsulfonatos e hidrolizados de albúmina; como dispersantes: por ejemplo lejías de 20 desecho de lignina-sulfito y metilcelulosa.

Las sustancias activas de acuerdo con la invención pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas, tales como fungicidas, insecticidas, etc.

25

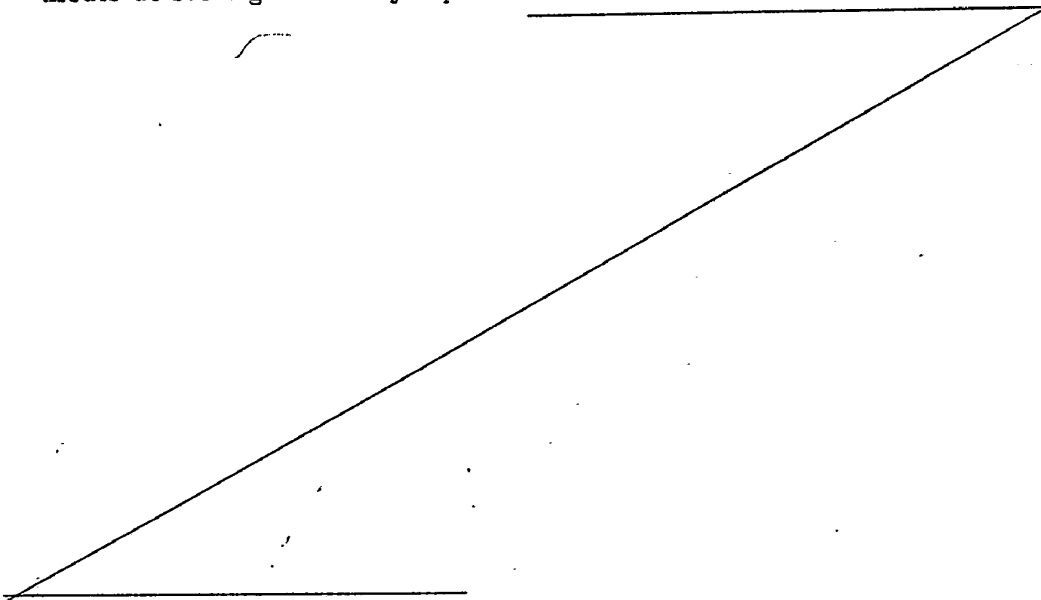
ticidas y acaricidas.

5 Las sustancias activas pueden aplicarse como tales, en forma de formulaciones hechas con ellas, o en forma de preparados de aplicación, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados listos para el uso. La aplicación se efectúa en la forma habitual, por ejemplo por pulverización, rociada, espolvoreo, esparcido y riego.

10 La aplicación puede efectuarse tanto por el procedimiento antes de la brotadura como por el procedimiento después de la brotadura.

15 La cantidad de sustancia activa empleada puede variar entre límites amplios y depende esencialmente del tipo de efecto deseado. En general las cantidades aplicadas oscilan entre 0, 1 y 20 kg, preferentemente entre 0, 2 y 15 kg de sustancia activa por hectárea.

La eficacia de las sustancias activas de acuerdo con la invención se explica más detalladamente por medio de los siguientes ejemplos.



Ejemplo A.

Ensayo de aplicación después de la brotadura.

Disolvente: 5 partes en peso de acetona

Emulsionante: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico.

5

Para la preparación de una formulación adecuada de sustancia activa se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente, se agrega la cantidad indicada de emulsionante y se diluye el concentrado con agua a la concentración deseada.

10

Con el preparado de sustancia activa se rocían las plantas de ensayo, que tienen una altura de 5 a 15 cm, de manera tal que se apliquen las cantidades de sustancia activa por unidad de superficie indicadas en la tabla. Se elige la concentración del caldo a rociar de tal modo que las cantidades de sustancia activa indicadas en la tabla estén contenidas en 2000 litros de agua por hectárea. Después de tres semanas se evalúa el grado del daño producido en las plantas en % en comparación con el desarrollo de los testigos no tratados, significando:

15

0 % que no hubo efecto (como en los testigos no tratados), y

20

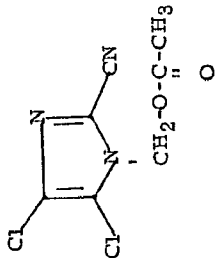
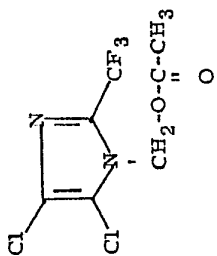
100 % exterminio total.

Las sustancias activas, las cantidades aplicadas y los resultados del ensayo están indicados en la tabla que sigue.

T A B A A.

Ensayo de aplicaciones después de la brotadura

Sustancia activa	sustancia activa aplicada en kg/ha	Echinochloa	Chenopodium	Sinapsis	Galinsoga	Stellaria	Urtica	Matri-carba	Daucus	Avena	almondón	trigo
	1	90	100	100	100	100	100	100	100	100	0	100



T A B A A.

Ensayo de aplicación después de

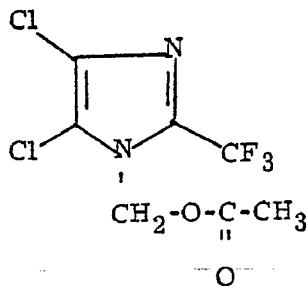
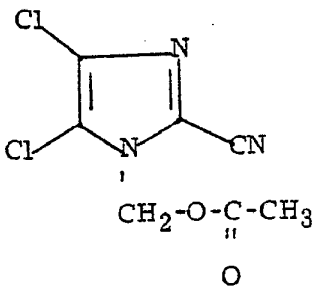
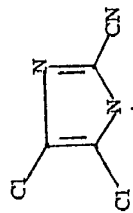
Sustancia activa	sustancia activa aplicada en kg/ha	Echinochloa	Chenopodium	Sinapis
 <p>(1)</p>	1	90	100	100
 <p>(3)</p>	1	90	100	100

Tabla A. (continuación)

Ensayo de aplicación después de la brotadura

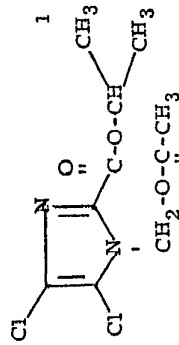
Sustancia activa	sustancia activa aplicada cada en kg/ha	Echinochloa	Chenopodium	Sinapsis	Galinsoga	Stellaria	Urtica	Mari-caria	Daucus	Avena	aldón	trigo
------------------	---	-------------	-------------	----------	-----------	-----------	--------	------------	--------	-------	-------	-------



CH₂-O-C(=O)-C₂H₅

O

(4)



CH₂-O-C(=O)-CH₃

O

(2)

0

60

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

T a b l a A. (contin

Ensayo de aplicaci3n despu3s

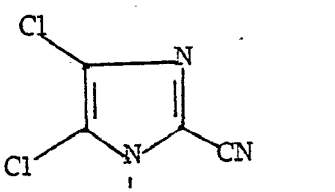
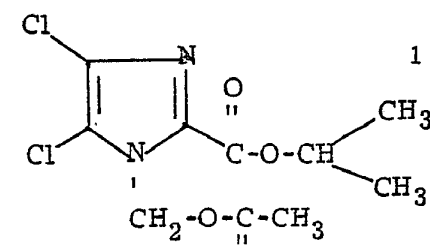
Sustancia activa	sustancia activa aplicada en kg/ha	Echinochloa	Chenopodium	Sinapis
 <p>(4)</p>	1	100	100	100
 <p>(2)</p>	1	100	100	100

Tabla I.A. (continuación)

Ensayo de aplicación después de la brotación

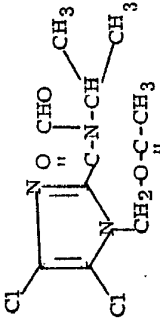
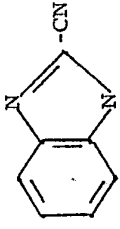
Sustancia activa	sustancia activa kg/ha	Echinochloa	Chenopodium	Sinagris	Galinosa	Stellaria	Urtica	Mariacaria	Daucus	avena	algodón	trigo
 (7)	1	80	100	100	100	100	100	100	100	20	100	20
 (conocida)	1	60	40	60	20	80	40	20	0	60	40	60

Tabla A. (contin

Ensayo de aplicación después de

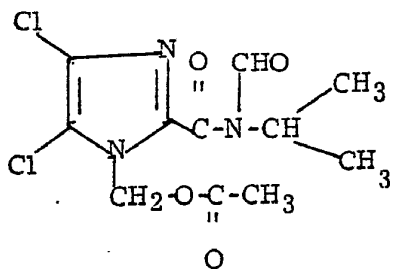
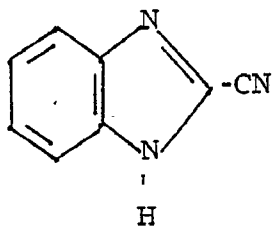
Sustancia activa	sustancia activa kg/ha	Echinochloa	Chenopodium	Sinapis	Galinsoga
 <p>(7)</p>	1	80	100	100	100
 <p>(conocida)</p>	1	60	40	60	20

Tabla A. (continuación)

condiciones después de la brotación

Maíz Galin- Stella- Urtica Matri- Dau- avena algodón trigo
is sogá ria caria cus

00	100	100	100	100	100	20	100	20
----	-----	-----	-----	-----	-----	----	-----	----

60	20	80	40	20	0	60	40	60
----	----	----	----	----	---	----	----	----

Ejemplo B.

Ensayo de aplicación antes de la brotación

Disolvente: 5 partes en peso de acetona

Emulsionante: 1 parte en peso de éter alquilarilpoliglicólico

5

Para la preparación de una formulación adecuada de sustancia activa se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente, se agrega la cantidad indicada de emulsionante y se diluye el concentrado con agua a la concentración deseada.

10

Se siembran en tierra normal las semillas de las plantas de ensayo y se riegan después de 24 horas con la formulaciones de sustancia activa, manteniéndose en lo posible constante la cantidad de agua por unidad de superficie. No interesa la concentración de la sustancia activa en la formulación sino solamente la cantidad de sustancia activa aplicada por unidad de superficie. Luego de tres semanas se evalúa el grado del daño producido en las plantas expresándolo en % en comparación con el desarrollo de las testigos no tratadas, significando:

15

20

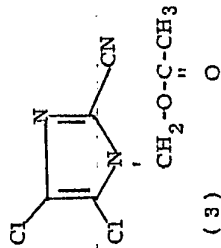
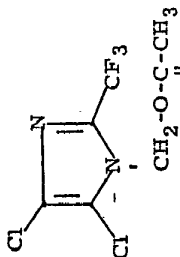
0 % que no hubo efecto (como en los testigos no tratados), y
100 % exterminio total.

Las sustancias activas, las cantidades aplicadas y los resultados del ensayo están indicados en la tabla que sigue.

T a b l a B.

Ensayo de aplicación antes de la brotadura

Sustancia activa	Sustancia activa aplicada cada kg/ha	Sina- pis	Echino- choa	Cheno- podium	Lolium	Stella- ria	Gallin- caria	Matri- caria	avena	algodón	trigo	maíz
------------------	--------------------------------------	-----------	--------------	---------------	--------	-------------	---------------	--------------	-------	---------	-------	------



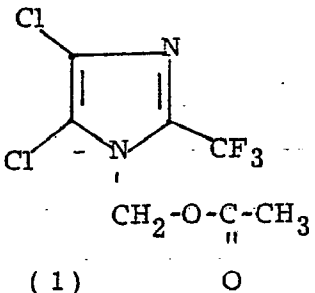
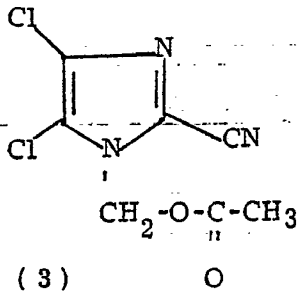
5 100 100 100 100 100 100 100 100 100 20 100 100

5

100 100 100 80 100 100 100 80 100 100 40 60 0

Tabla B.

Ensayo de aplicación antes de l

Sustancia activa	Sustancia activa aplicada kg/ha	Sina- pis	Echino- choa	Cheno- podium	Lolium	Stella ria
 <p>(1)</p>	5	100	100	100	100	100
 <p>(3)</p>	5	100	100	100	80	100

1 a B.

ación antes de la brotadura

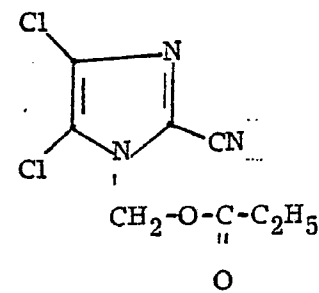
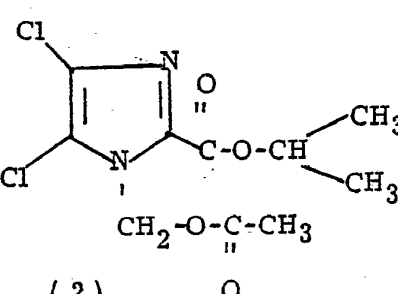
Lolium Stella- Galin- Matri- avena algodón trigo maíz
ria. sogá. caria.

100. 100 100 100 100 20 100 100

80 100 100 100 80 40 60 0

Tabla B. (continuación)

Ensayo de aplicación antes de

Sustancia activa	Sustancia activa aplicada kg/ha	Sinapis	Echinochloa	Chenopodium	Lolium
 <p>(4)</p>	5	100	90	100	80
 <p>(2)</p>	5	80	100	80	180

(Continuación)

ciór antes de la brotadura

no- Lolium Stella- Galin- Matri- avena algodón trigo maíz
ium ria sogá caria

80 100 100 100 60 20 40 0

180 100 100 100 40 0 40 0

Tabla B. (continuaci

Ensayo de aplicación ante

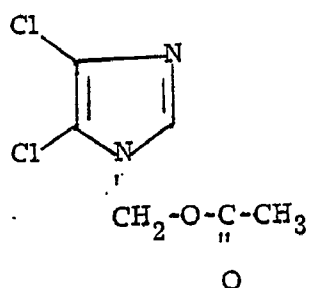
Sustancia activa	Sustancia activa aplicada kg/ha	Sina- pis	Echino- chloa	Cheno- podium	Lolium
<p>(7)</p>	5	100	80	100	80
<p>(conocida)</p>	5	0	60	0	0

B. (continuación)

aplicación antes de la brotadura

10- um	Lolium	Stella- ria	Galin- soga	Matri- caria	avena	algodón	trigo	maiz
	80	100	100	100	90	0	60	0
	0	20	0	80	0	0	-	0

Ejemplo 1.



Se hierven a reflujo 20,5 g

(0,1 mol) de 4,5-dicloro-2-trifluoro-metil-imidazol con 3,3 g

(0,11 mol) de paraformaldehído en 100 ml de anhídrido acético hasta que re-

5 sulte una solución prácticamente transparente (alrededor de 10 horas).

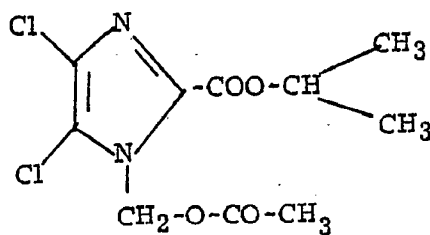
El exceso de anhídrido acético y el ácido acético formado se separan por destilación al vacío. El residuo aceitoso se disuelve en 100 ml de

nafta para lavar; la solución se filtra y se concentra por evaporación

al vacío. El residuo se destila. La fracción principal que pasa a 82-

10 85°C a 0,075 mmHg rinde 19 g (69 % de la teoría) de 1-acetoximetil-4,5-dicloro-2-trifluorometil-imidazol.

Ejemplo 2.



Variante a:

Se preparan 1392 g (6,25 moles)

de éster isopropílico del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico junto con 206 g (6,87 moles) de paraformaldehído y 15 g de ácido p-toluenosulfónico en 1,7 litros de anhídrido acético y se mezclan durante 20 horas a 100°C. A continuación se destila el exceso de anhídrido acético y el ácido acético formado al vacío de una trompa de agua. El aceite claro remanente se mezcla con 100 ml de isopropanol, obteniéndose 1415 g (77 % de la teoría) de éster isopropílico del ácido 1-acetoximetil-4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico en forma de cristales blancos, que recristalizados en isopropanol funden a 81-82°C.

Análisis: $C_{10}H_{12}Cl_2N_2O_4$ (295)

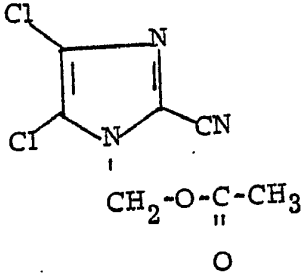
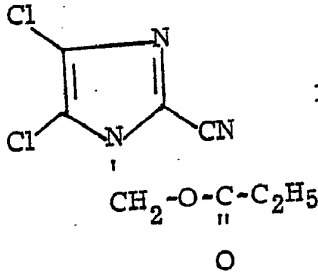
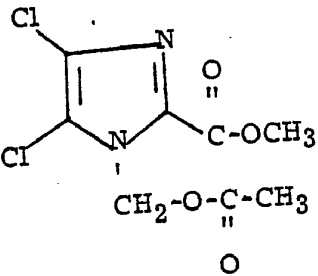
calculado: C 40,7 % H 4,07 % N 24,1 %

hallado: C 41,1 % H 4,2 % N 24,1 %

Variante b:

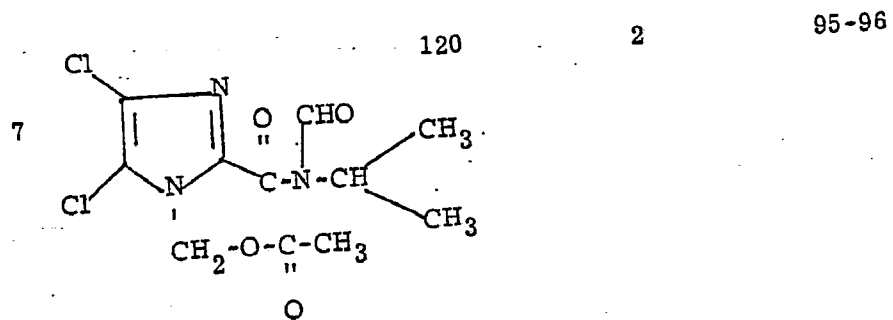
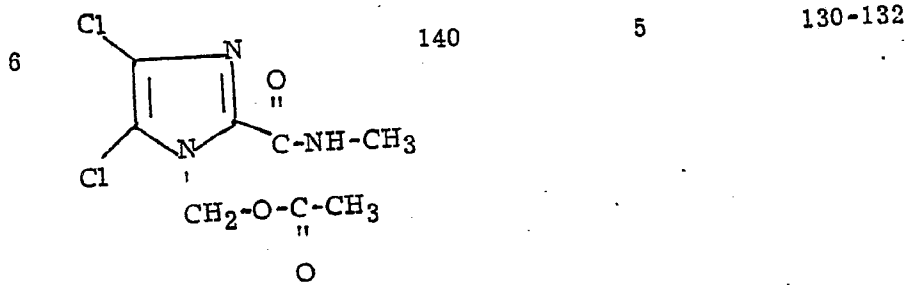
44,6 g (0,2 moles) de éster isopropílico del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico se agitan durante 20 horas a 85°C junto con 12 g (0,4 moles) de paraformaldehído, 40,7 g (0,4 moles) de anhídrido acético y 0,5 g de ácido p-toluenosulfónico en 200 ml de acetonitrilo. Luego de separar el disolvente por destilación y mezclar el residuo con isopropanol se obtienen 38 g (64 % de la teoría) del éster isopropílico del ácido 1-acetoximetil-4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico con un punto de fusión de 81-82°C.

De acuerdo con el método descrito en el ejemplo 2 se obtienen los compuestos indicados en la tabla 1 que sigue.

Ejemplo No.	Fórmula	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción (horas)	Punto de fusión (°C) o de ebullición (°C/mm)
3		140	10	77-79 (nafta para lavar)
4		140	10	(P. eb. 140-145/0,08)
5		140	11	96-97

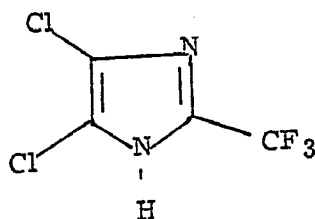
POOR QUALITY

Ejemplo No.	Fórmula	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción (horas)	punto de fusión (°C) ó de ebullición (°C/mm)
-------------	---------	------------------------------	----------------------------	--



Preparación de los productos de partida

Ejemplo 8.

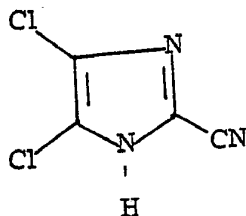


5 Se colocan 380 g (2 moles) de 4,5-dicloro-2-triclorometil-imidazol en un autoclave para fluoración y se le agregan a 0°C 400 ml de fluoruro de hidrógeno. Se cierra el autoclave y se introduce como protección cloro hasta la presión de 2 atmósferas. En el transcurso de 2 horas se lleva la temperatura a 100°C y en otras dos horas a 140°C, manteniéndose esta temperatura durante tres horas y media. El aumento de presión producido por el desarrollo de cloruro de hidrógeno se reduce a través de un refrigerante con ayuda de una válvula reguladora a 20 bares. Finalizada la reacción se deja enfriar, se libera la presión y se separa por destilación el fluoruro de hidrógeno en exceso. El residuo que queda se disuelve en tetrahidrofurano y a la solución se le agrega fluoruro de sodio; se agita y se filtra. Luego de la evaporación del disolvente se obtienen 262 g (85,5 % de la teoría) de 4,5-dicloro-2-trifluorometil-imidazol en forma de producto cristalino con un punto de fusión de 186-188°C.

10

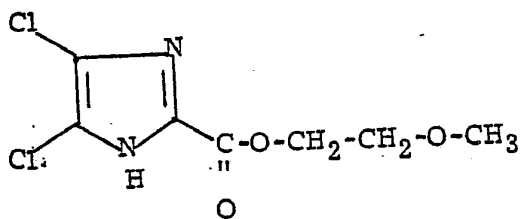
15

Ejemplo 9.



En 200 ml de etanol saturado con amoníaco se introducen de a poco, con fuerte agitación y enfriamiento por hielo, 25,4 g (0,1 mol) de 4,5-dicloro-2-triclorometil-imidazol. Se continúa agitando durante 30 minutos a 50°C, se separan por filtración a succión los componentes no disueltos y se evapora el filtrado al vacío. Los residuos se reúnen y se disuelven en agua muy caliente. Acidificando la solución con ácido clorhídrico diluido precipita el producto de la reacción. Este se separa por filtración, se lava con agua y se seca. Se obtienen de este modo 14,6 g (90 % de la teoría) de 4,5-dicloro-2-ciano-imidazol, que luego de recristalizado en tolueno presenta un punto de fusión de 187-189°C.

Ejemplo 10.



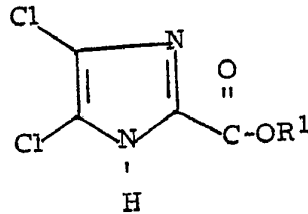
A 1 kg (13,2 moles) de éter monometílico del glicol se agregan, refrigerando ligeramente y agitando, 560 g (2,56 moles) de 4,5-dicloro-2-diclorometilen-imidazol en tal forma que la temperatura de la reacción exotérmica se mantenga entre 80 y 100°C. Luego se evapora a sequedad al vacío. Así se obtiene el éster metoxietílico del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico con un rendimiento prácticamente cuantitativo, de punto de fusión 130°C. Se obtiene el mismo compuesto si en lugar del 4,5-dicloro-2-diclorometilen-imidazol se utiliza el 4,5-dicloro-2-triclorometil-imida-

zol. La reacción se efectúa en la forma descripta anteriormente. Sin embargo es conveniente calentar por un rato a 90-100°C la mezcla reaccionante una vez terminada la adición del 4, 5-dicloro-2-triclorometil-imidazol.

En forma análoga se obtienen

5

los compuestos de fórmula

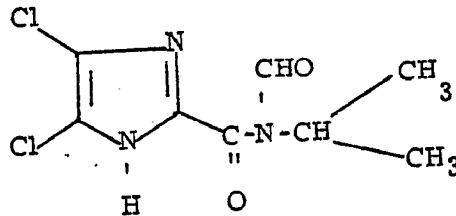


indicados en la tabla 2:

Tabla 2.

Ejemplo No.	R ¹	Punto de fusión (°C)
11	CH ₃	160
12	CH(CH ₃) ₂	168

Ejemplo 13.



Variante a:

15

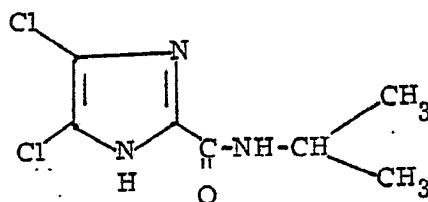
A una mezcla de 783 g (9 moles) de isopropilformamida, 162 g (9 moles) de agua y 3 litros de acetoni-trilo se agregan a 0°C, enfriando y agitando, de a poco en el transcurso de aproximadamente una hora, 654 g (3 moles) de 4, 5-dicloro-2-di-

clorometilen-imidazol finamente pulverizado. A continuación la solución transparente se vierte en 15 kg de agua helada. El precipitado blanco formado se separa por filtración al vacío, se lava con agua y se seca. Se obtienen así 630 g (84% de la teoría) de N-formil-isopropilamida del ácido 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílico con un punto de fusión de 142°C. Si no se agrega agua se llega al mismo resultado.

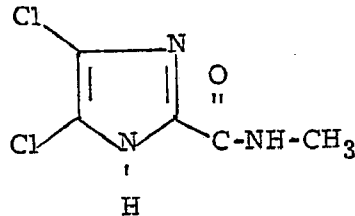
Variante b:

A 87 g (1 mol) de isopropilformamida se agregan con agitación y de a poco, 21,8 g (0,1 moles) de 4,5-dicloro-2-diclorometilen-imidazol finamente pulverizado, con lo cual la mezcla reaccionante se calienta al alrededor de 40-50°C. Luego de calmada la reacción exotérmica, la mezcla reaccionante se vierte en agua helada en exceso. Primeramente se forma un precipitado líquido viscoso que endurece después de alrededor de una hora de estacionamiento. Luego de separar el producto por filtración al vacío, lavararlo con agua y secarlo, se obtienen 23 g de una sustancia que en su mayor parte es idéntica al producto descrito en a). El intervalo de fusión es de más o menos 132 a 137°C. Por cristalización fraccionada en acetónitrilo se puede aislar el producto descrito en a) en forma pura con un punto de fusión de 142°C luego de la separación de un componente secundario difícilmente soluble.

Ejemplo 14.

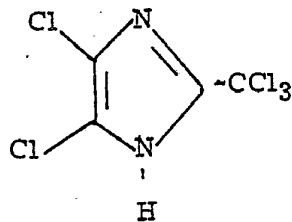


Ejemplo 15.



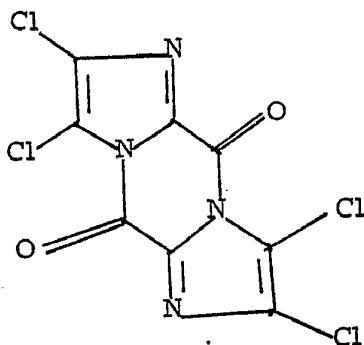
De acuerdo con el método descrito en el ejemplo 13 b se obtiene la metilamida del ácido 4,5-dicloroimidazol-2-carboxílico como producto cristalino de punto de fusión 240°C haciendo reaccionar metilformamida con 4,5-dicloro-2-dicloro-
5 metilen-imidazol.

Ejemplo 16.



En una solución de 218 g
10 (1,0 mol) de 4,5-dicloro-2-diclorometilen-imidazol en unos 2 litros de tolueno anhidro se introduce cloruro de hidrógeno seco hasta que finalice la formación del precipitado (por lo menos 1 mol). Luego del enfriamiento (pues la adición de HCl es exotérmica), filtración a succión y secado, se obtienen 235 g (89 % de la teoría) de 4,5-dicloro-2-
15 triclorometil-imidazol que tiene un punto de fusión de 210°C, con descomposición.

Ejemplo 17.



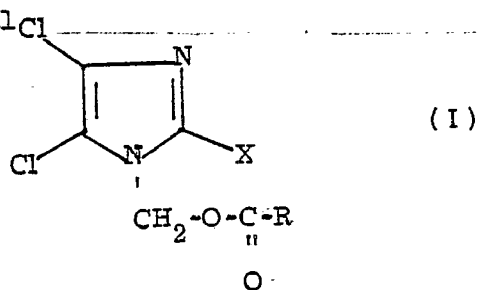
En una solución a ebullición
de 100 g (0,46 moles) de 4,5-dicloro-2-diclorometilen-imidazol en
5 1 litro de éter de petróleo con intervalo de fusión alrededor de los
60°C se introducen de a gotas en unos 10 minutos 40 g (0,55 moles) de
dimetilformamida, con lo cual se forma un precipitado. Se deja enfriar
y se decanta entonces el éter de petróleo, mezclándose el precipitado
con acetona. A continuación se filtra por succión y se lava con acetona
10 hasta que ésta escurra con coloración amarilla débil. Así se obtienen
41 g (55 % de la teoría) de la cetena dímica que tiene la fórmula arriba
indicada, en forma de polvo castaño claro y con un punto de fusión ma-
yor de 290°C.

15 Descrita suficientemente la naturaleza del invento,
así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse
constar que las disposiciones anteriormente indicadas son
susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alte
ren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

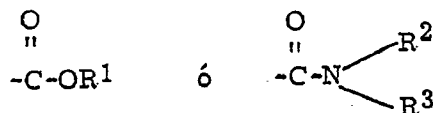
1.- Procedimiento para la obtención de derivados de ácidos 1-aciloximetil-4,5-dicloro-imidazol-2-carboxílicos, de fórmula general

5



en la cual

X representa trifluorometilo, ciano así como los grupos



donde

10

R¹ representa un resto alifático saturado o no saturado que puede estar sustituido una o varias veces con halógeno, alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono o alquilmercapto con 1 a 6 átomos de carbono;

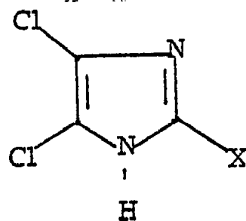
15

R² representa hidrógeno, alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alqueno con hasta 8 átomos de carbono o el grupo formilo;
R³ representa alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alqueno o alquino con hasta 8 átomos de carbono en cada caso, pudiendo

5
10
estos restos alquilo, alqueno y alquino estar sustituidos una o varias veces con alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, alquimercapto con 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, furilo, o tienilo eventualmente sustituidos con halógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, trifluorometilo y/o alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono; además cicloalquilo con 5 a 7 átomos de carbono en el ciclo eventualmente sustituido con alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, o fenilo eventualmente sustituido con halógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, alquimercapto con 1 a 4 átomos de carbono y/o trifluorometilo, y también

15
 R^2 y R^3 conjuntamente con el átomo de nitrógeno adyacente pueden formar un resto heterocíclico de 5 a 7 miembros eventualmente sustituido, en el cual 1 a 3 miembros del ciclo pueden ser oxígeno, azufre o nitrógeno, y

R representa alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, caracterizado porque se hacen reaccionar derivados de ácidos 4,5-dicloro-imidazol-2-carboxilicos de fórmula.



(II)

~~A~~

en la cual

X tiene el significado arriba indicado,
con formaldehído o un proveedor de formaldehído y con anhídridos de ácidos carboxílicos de fórmula



5

en la cual

R tiene el significado arriba indicado,
eventualmente en presencia de un diluyente así como eventualmente en presencia de un catalizador.

10

2.- Procedimiento para la obtención de derivados de ácidos 1-aciloximetil-4,5-dicloro-imidazol-1-carboxílicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 51 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 JUN. 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ AGUIRRE Y PARRA

p. p. Firmado: J. Suarez Diaz