



ESPAÑA

**PATENTE DE INVENCION**

5 DIC. 1978  
Concedida al Registro en forma  
examinada y con los datos  
que figuran en las presentes des-  
cripciones y dibujos.

(11) NUMERO	465.208	(10) A1
(21) FECHA DE PRESENTACION	19-12-77	

(20) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
53059/76	20-12-76	Gran Bretaña
53062/76	20-12-76	" "
44485/77	26-10-77	" "
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D	
(54) TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPUESTOS DE IMIDAZOLINA"		
(71) SOLICITANTE (S)		
THE WELLCOME FOUNDATION LIMITED		(Case A528)
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
183-193 Euston Road, Londres, N.W.1., Inglaterra		
(72) INVENTOR (ES)		
Frederick Charles Copp, Peter Terence Roberts, Alexander David Frenkel y David Collard.		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ,		(P.- 67.664)

ACM.

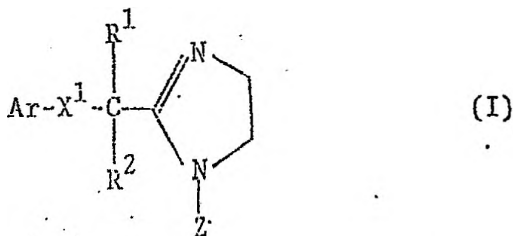
POOR  
QUALITY

1                    Esta invención se refiere a un procedimiento  
para preparar imidazolininas adecuadas para uso como pesti-  
cidas.

5                    Se ha descubierto que los compuestos de fórmula  
(I) siguiente y sus sales de adición de ácido tienen acti-  
vidad contra los artrópodos, en particular contra los miem-  
bros del Orden Acarina.

Los compuestos de fórmula (I) son:

10



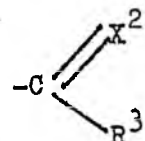
15

en la que Ar es un radical fenilo insustituído o mono-, -  
di- ó tri-sustituído en el que los sustituyentes son igua-  
les o diferentes y se seleccionan de entre alcoholo, alco-  
xi, halógeno, hidroxilo, ciano, amino, trifluorometilo o ni-  
tro y en la que dos átomos de carbono cualesquiera adya-  
centes en el anillo de fenilo pueden estar unidos opcional-  
mente por una cadena carbonada que tiene 3 ó 4 átomos de  
carbono;

25                    X¹ es O ó NH;

R¹ y R² son iguales o diferentes y son hidrógeno o  
alcoholo; y

30

Z es un grupo  $\text{SO}_n\text{R}^8$  o un grupo  en el que

- 1  $-X^2$  es O, S ó  $NR^4$ ;  
 $R^3$  es alcoholilo, arilo, alcoholoxi, ariloxi, ó  $NR^5R^6$ ;  
 $R^4$  es alcoholilo, arilo, alcoholoxi, ariloxi, alcoholi-  
 tio, ariltio ó  $NR^5R^6$ ;  
 5  $R^5$  y  $R^6$  son iguales o diferentes y son hidrógeno, al-  
 cohilo, arilo,  $COR^7$  ó  $SO_2R^7$ ;  
 $R^7$  es alcoholilo, arilo, alcoholoxi ó ariloxi;  
 $n$  es 1 ó 2;  
 $R^8$  es alcoholilo, arilo ó  $NR^9R^{10}$ ; y  
 10  $R^9$  y  $R^{10}$  son iguales o diferentes y son hidrógeno, -  
 alcoholilo o arilo;

con la condición de que cuando AR es fenilo insusti-

tuido,  $R^1$  y  $R^2$  son H,  $X^1$  es NH, Z es  $-C \begin{array}{l} \diagup X^2 \\ \diagdown R^3 \end{array}$  y  $X^2$  es O,

15

$R^3$  no es metilo.

20

En la fórmula (I), halógeno incluye cloro, bromo, y  
 fluoro, y los grupos y restos alcoholilo y alcoxi tienen ca-  
 da uno de 1 a 4 átomos de carbono. Ciertos compuestos de  
 fórmula (I) pueden existir en sus formas solvatadas. El  
 grupo Ar en la fórmula (I) está preferiblemente insusti-  
 tuido o tiene sustituyentes seleccionados entre grupos al-  
 cohilo (preferiblemente metilo) y/o halógeno (preferible-  
 mente cloro).

25

El término "arilo", tal como se utiliza en esta memo-  
 ria, incluye fenilo o naftilo, insustituido o sustituido  
 con uno o más sustituyentes, siendo el o los sustituyen-  
 tes iguales o diferentes y seleccionándose preferiblemen-  
 te entre alcoholilo, alcoxi, halógeno, nitro, ciano y ami-  
 30 no.

30

10018

1            Compuestos preferidos de la fórmula (I) incluyen --  
 aquéllos en los que:

(i) Ar es fenilo ó 2,3-dimetilfenilo; y/o

5            (ii) Z es  $\begin{array}{l} \diagup \text{X}^2 \\ \text{---C} \\ \diagdown \text{R}^3 \end{array}$  donde  $\text{X}^2$  es O ó S y  $\text{R}^3$  es  $\text{NR}^5\text{R}^6$ .

Compuestos particularmente preferidos de la fórmula  
 (I) són:

10            1-N-fenilcarbamoil-2-(2,3-dimetilfenoximetil)-2-imidazolina;

1-N-( $\alpha$ -naftil)carbamoil-2-(2,3-dimetilfenoximetil)-  
 -2-imidazolina;

1-N-(4-clorofenil)carbamoil-2-(2,3-dimetilfenoxime--  
 til)-2-imidazolina; y

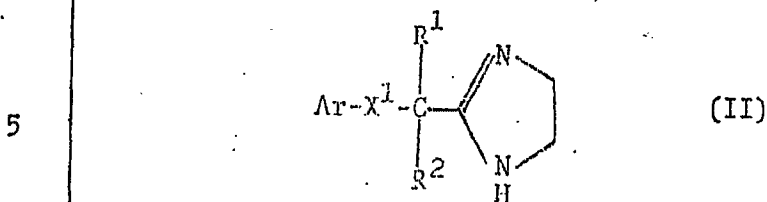
15            1-N-(4-cianofenil)carbamoil-2-(2,3-dimetilfenoxime--  
 til)-2-imidazolina.

Los compuestos de la fórmula (I) y sus sales de adi-  
 ción de ácido tienen actividad contra los artrópodos, en --  
 particular contra el Orden Acarina. Los compuestos de --  
 20            fórmula (I) pueden utilizarse para la represión de plagas  
 tales como Rhipicephalus appendiculatus, Roophilus decoloratus,  
Boophilus microplus, Rhipicephalus evertsi, -- --  
Amblyomma hebraeum, Psoroptes ovis y especies de Hyaloma  
 en los animales y especies de Tetranychus en las plantas.

25            Los compuestos de fórmula (I) pueden prepararse por  
 cualquier método conocido para la preparación de compues-  
 tos de una estructura análoga.

En particular, los compuestos de la fórmula (I) pue-  
 den prepararse a partir de imidazolinias sustituidas en po-  
 30            sición 2 de la fórmula (II) o de una sal de adición de --

1 ácido de las mismas;



10 donde Ar, X<sup>1</sup>, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son como se ha definido arriba, bien sea por una reacción de adición directa con un isocianato o isotiocianato (para dar un compuesto de fórmula (I) en el que Z es un grupo carbamoilo o tiocarbamoilo sustituido en N); una cetena (para dar un compuesto de fórmula (I) en el que Z es un grupo acilo) o una carbodiimida (para dar un compuesto de fórmula (I) en el que Z es un grupo amidino); o por una reacción de sustitución con un compuesto de la fórmula (III):



20 donde Z es como se ha definido arriba y X' es un grupo eliminable tal como halo (p.ej. en cloruros de ácido o ésteres de haloformiato), acilo (p.ej. en anhídridos de ácido) alcoxi o alcoholtilio (p.ej. carbamatos, imidatos, tiocarbamatos o tioimidatos) o sulfoniloxi (p.ej. en anhídridos mixtos).

25 En una aplicación particular de la reacción de sustitución anterior, los compuestos de fórmula (I) en la que Z es un grupo tiocarbamoilo se pueden preparar por la reacción de un compuesto de fórmula (II) con un compuesto de fórmula (III) en la que Z es un grupo tiocarbamoilo y X' es NH<sub>2</sub> (es decir que Z-X' es una tiourea).

30

1           . La reacción puede efectuarse opcionalmente en agua o  
en un disolvente orgánico, tal como cloroformo o cloruro de  
metileno, preferiblemente en presencia de una base tal como  
5 un hidróxido de metal alcalino, un carbonato de metal alcalino,  
o una base orgánica terciaria, tal como trietilamina,  
piridina o piridinas o piperidinas sustituidas, p.ej.  
pentametilpiperidina o tetrametilpiperidina; y generalmen-  
te a temperaturas de  $-70^{\circ}\text{C}$  a  $120^{\circ}\text{C}$ , preferiblemente a tem-  
peraturas de  $-10^{\circ}\text{C}$  a  $40^{\circ}\text{C}$ .

10           Los compuestos de fórmula (I) se pueden aislar de la  
mezcla de reacción como la base libre o en la forma de una  
sal de adición de ácido. Las bases pueden convertirse en  
sales de adición de ácido de las mismas por técnicas cono-  
cidas con ayuda del ácido apropiado, y las sales del com-  
puesto se pueden convertir también en las bases libres o  
15 en otras sales de adición de ácido.

Para uso como pesticida, los compuestos de la fórmu-  
la (I) se pueden presentar en la forma de sus bases libres,  
o como sales de adición de ácido de las mismas. Las sales  
20 adecuadas de fórmula (I) incluyen las sales de adición de  
ácido de los tipos halohidrato, sulfato, nitrato, fosfato,  
tiocianato, acetato, propionato, estearato, naftenato, per-  
clorato, benzoato, metanosulfonato, etanosulfonato, tosila-  
to y bencenosulfonato de aquélla.

Los compuestos de fórmula (I) pueden utilizarse para  
25 combatir insectos, garrapatas, ácaros y otros artrópodos,  
con inclusión de artrópodos de vida libre y de aquéllos  
que son ectoparásitos de plantas, mamíferos y aves, y pue-  
den utilizarse solos o en combinación con un aditivo que  
puede tener la forma de uno o más de los vehículos utili-  
zados en la técnica de la formulación, tales como: agentes  
30

1 - humectantes, diluyentes, estabilizantes, espesantes, emul-  
sificantes, dispersantes o tensioactivos u otros ingredien-  
tes vehículo estándar.

5 Una formulación puede ser una solución acuosa de una  
sal de adición de ácido de un compuesto de fórmula (I), o  
una suspensión de un compuesto de fórmula (I) en agua, y  
puede utilizarse sola o en combinación con agentes tensioac-  
tivos adecuados. La formulación per se puede utilizarse -  
sola o diluida en agua para su aplicación a las plagas o a  
10 su medio ambiente inmediato por la vía de pulverización o  
inmersión.

Una formulación puede encontrarse en la forma de un  
aceite miscible que comprende un compuesto de fórmula (I)  
en la forma de su base libre o con una cantidad equimolar  
15 de un ácido orgánico adecuado, tal como ácido oleico o ---  
ácido nafténico, para proporcionar una sal soluble en di-  
solventes orgánicos, y emulsificantes, y se aplican como  
una emulsión por vía de pulverización o inmersión.

Una formulación puede ser una solución o suspensión  
20 no acuosa de un compuesto de fórmula (I) en un disolvente  
orgánico adecuado para la aplicación directa por el méto-  
do de "lavado". Una formulación puede tener también la -  
forma de un polvo humectable para dilución con agua y apli-  
cación por inmersión o pulverización. Otras formulaciones  
25 sólidas pueden utilizarse también para aplicación directa  
sin dilución, tales como polvos finos, polvos ordinarios  
y gránulos.

Una formulación adicional puede ser una pasta, grasa  
o gel que contiene un compuesto de fórmula (I) y un vehícu-  
30 lo adecuado, y se puede aplicar por extensión de la formu-

1 lación sobre el área infestada.

Una sal de adición de ácido o una base de un compues-  
to de fórmula (I) está preferiblemente presente en una --  
formulación de pesticida en una cantidad comprendida en---  
5 tre 5 y 80%, calculada en peso de la base, y conteniendo  
las formulaciones particularmente preferidas aproximadamen-  
te 20%, calculado en peso de la base. La concentración --  
de un compuesto de fórmula (I) aplicada a las plagas o a  
su medio ambiente inmediato puede estar comprendida den--  
10 tro del intervalo de 0,001%-20%, calculada en peso de la  
base.

Se apreciará por lo que antecede que el objeto de --  
las reivindicaciones que acompañan a la presente memoria  
descriptiva puede comprender cualquier nueva característi-  
ca descrita en esta memoria, principalmente y no exclusi-  
vamente, por ejemplo:

- 15 (a) Un nuevo compuesto de fenoxialcohol- ó anilinoalcohol-  
imidazolina sustituida de la fórmula (I) y las sales de  
adición de ácido del mismo;
- 20 (b) un método de preparación de un nuevo compuesto de fórmu-  
mula (I) y las sales de adición de ácido del mismo;
- (c) un método de represión de las plagas de artrópodos, --  
particularmente los miembros del Orden Acarina, por apli-  
cación a las plagas o al medio ambiente de las plagas de  
25 un compuesto de fórmula (I);
- (d) una formulación pesticida que comprende un compuesto  
de fórmula (I) y un vehículo del mismo; y
- (e) un método de preparar una formulación que comprende --  
una mezcla de un vehículo y un compuesto de fórmula (I).

30 Los Ejemplos siguientes se dan a modo de ilustración

1 de la presente invención y no deben interpretarse en modo  
alguno que constituyen una limitación de la misma.

EJEMPLO 1

5 Preparación de 2-(2,3-dimetilfenoximetil)-1-acetil-  
-2-imidazolina

Se añadió una solución de anhídrido acético (3,0 ml;  
0,032 moles) en éter dietílico (10 ml), gota a gota, du--  
rante 10 minutos, a una suspensión agitada de 2-(2,3-dime  
10 tilfenoximetil)-2-imidazolina (6,12 g; 0,030 moles) (pre-  
parada a partir de 0-etil-2,3-dimetilfenoxiacetimidato y  
etilendiamina) en éter dietílico (100 ml), enfriando la -  
mezcla para mantener su temperatura por debajo de 20°C. -  
Después de agitar durante 2 horas, la mezcla de reacción  
se filtró y el precipitado se recristalizó en acetona pa-  
15 ra dar cristales blancos de 2-(2,3-dimetilfenoximetil)-1-  
-acetil-2-imidazolina, p.f. 127-130°C. Análisis: Calcula  
do: C 68,27, H 7,37, N 11,37%. Encontrado: C 68,13, H  
7,44, N 11,13%.

EJEMPLO 2

20 2-(2,3-Dimetilfenoximetil)-1-N,N-dimetiltiocarbamoil-  
-2-imidazolina

Una solución de cloruro de dimetiltiocarbamoilo (2,47  
g; 0,020 moles) en cloroformo (10 ml) se añadió gota a go  
25 ta durante 10 minutos, a una solución agitada de 2-(2,3-  
-dimetilfenoximetil)-2-imidazolina (4,08 g; 0,020 moles),  
preparada como en el Ejemplo 1 y trietilamina (2,0 g; 0,20  
moles) en cloroformo (50 ml), enfriando para mantener la  
temperatura de reacción por debajo de 5°C. Se dejó luego  
que la temperatura de reacción se elevase hasta la tempe-  
30 ratura ambiente, y finalmente se calentó la mezcla de - -

1 -reacción a reflujo durante 5 horas. Después de enfriar -  
 la mezcla de reacción se lavó con agua, se secó y se eva-  
 poró. El residuo se recrystalizó en isopropanol para dar  
 cristales blancos de 2-(2,3-dimetilfenoximetil)-1-(N,N-di-  
 5 metiltiocarbamoil)-2-imidazolina, p.f. 124 - 127°C. Aná-  
 lisis: Calculado: C 61,84, H 7,27, N 14,42%. Encontra-  
 do: C 62,15, H 7,64, N 14,35%.

### EJEMPLO 3

10 2-(2,3-Dimetilfenoximetil)-1-(N-metiltiocarbamoil)-  
-2-imidazolina

Una solución de isotiocianato de metilo (1,46 g; 0,20 moles) en cloroformo (10 ml) se añadió gota a gota duran-  
 te 10 minutos, a una solución agitada de 2-(2,3-dimetilfe-  
 15 noximetil)-2-imidazolina (4,08 g; 0,020 moles) preparada  
 como en el Ejemplo 1 en cloroformo (50 ml), enfriando pa-  
 ra mantener la reacción por debajo de 5°C. Se dejó des-  
 pués que la mezcla de reacción se calentara hasta la tem-  
 peratura ambiente, y finalmente se calentó a reflujo du-  
 rante 5 horas. Se evaporó después el cloroformo a vacío  
 20 y el residuo se recrystalizó en isopropanol para dar cris-  
 tales blancos de 2-(2,3-dimetilfenoximetil)-1-N-metiltio-  
 carbamoil-2-imidazolina, p.f. aproximadamente 100°C, con  
 descomposición.

25  $^1\text{H}$  -RMN (deuterocloroformo -tetrametilsilano, patrón  
 interno):

8,1-8,3	$\delta$ 1H	singulete ancho	
6,8-7,2	$\delta$ 3H	multiplete	
5,0	$\delta$ 2H	singulete	Espectros RMN consistentes
3,6-4,5	$\delta$ 4H	multiplete	con la estructura propuesta
3,1	$\delta$ 3H	doblete	

1 2,2  $\delta$  6H doblete

EJEMPLO 4

1-N-Fenilcarbamoil-2-(2,3-dimetilanilinometil)-2-imidazolina

5 Se agitó 2-(2,3-dimetilanilinometil)-2-imidazolina --  
(4,20 g; 0,024 moles) en cloruro de metileno (90 ml) en---  
friado a 0°C, y se añadió después gota a gota una solución  
de isocianato de fenilo (2,84 g; 0,024 moles) en cloruro -  
de metileno (10 ml). Se formó rápidamente un precipitado  
10 blanco. Se continuó la agitación durante 2-3 horas después  
de la adición a 0°C, se dejó luego que la mezcla de reac---  
ción alcanzase la temperatura ambiente, y se continuó la -  
agitación durante una noche. Se evaporó luego la mezcla -  
de reacción a sequedad a presión reducida, y el residuo --  
15 sólido así obtenido se recristalizó en propanol-2 para dar  
cristales blancos de 1-N-fenilcarbamoil-2-(2,3-dimetilani-  
linometil)-2-imidazolina (0,735 H<sub>2</sub>O), p.f. 137°C.

EJEMPLO 5

1-N-(2,3-Dimetilfenoxicarbonil)-2-(2,3-dimetilfenoxi-  
metil)-2-imidazolina

20 Se disolvió 2-(2,3-dimetilfenoximetil)-2-imidazolina  
(3,0 g; 0,0147 moles) en cloroformo seco (aproximadamente  
40 ml) y se enfrió a 0°C. Se añadió luego tetrametilpipe-  
ridina (2,07 g; 0,0147 moles) en cloroformo seco (aproxima  
25 damente 7 ml) a la solución enfriada y agitada. Se añadió  
lentamente 2,3-dimetilfenilcloroformiato (2,71 g; 0,0147  
moles en forma de una solución al 30% peso/volumen en ben-  
ceno). Se formó un precipitado blanco, y se continuó la -  
agitación a 0°C durante 2 horas, después de cuyo tiempo se  
30 dejó que la mezcla de reacción se calentara a la temperatu

1 -ra ambiente. Se precipitó el clorhidrato de tetrametilpi  
peridina por adición de acetona seca, y se separó por fil  
tración. Se evaporó el filtrado a sequedad a presión re-  
ducida, y el residuo blanco se recristalizó en propanol-2  
5 para dar 1-N-(2,3-dimetilfenoxicarbonil)-2-(2,3-dimetilfe  
noximetil)-2-imidazolina, p.f. 126-127°C.

#### EJEMPLOS 6 a 27

Por métodos análogos a los descritos en los Ejemplos  
1 a 5 anteriores, se preparan también los compuestos de -  
10 los Ejemplos 6 a 27 siguientes.

#### EJEMPLO 6

1-N-Metiloxicarbonil-2-(2,3-dimetilfenoximetil)-2-imi  
dazolina, p.f. 120°C.

#### EJEMPLO 7

15 1-N-Metilcarbamoil-2-(2,3-dimetilfenoximetil)-2-imi-  
dazolina, p.f. 147-150°C. (con descomposición).

#### EJEMPLO 8

1-N-Feniltiocarbamoil-2-(2,3-dimetilfenoximetil)-2-imi  
dazolina, p.f. 102-104°C.

#### EJEMPLO 9

20 1-N-4-Toluensulfonilcarbamoil-2-(2,3-dimetilfenoxime-  
til)-2-imidazolina, p.f. 120°C.

#### EJEMPLO 10

25 1-N-( $\alpha$ -Naftil)carbamoil-2-(2,3-dimetilfenoximetil)-  
-2-imidazolina, p.f. 156-158°C.

#### EJEMPLO 11

1-N-(4-Clorofenil)carbamoil-2-(2,3-dimetilfenoximetil)-  
-2-imidazolina, p.f. 132°C.

#### EJEMPLO 12

30 1-N-(4-Cianofenil)carbamoil-2-(2,3-dimetilfenoximetil)-

1 -2-imidazolina, p.f. 172-174°C.

EJEMPLO 13

1-N-Fenilcarbamoil-2-fenoximetil-2-imidazolina, p.f. 170°C.

5 EJEMPLO 14

1-N,N-Difenilcarbamoil-2-(2,3-dimetilfenoximetil)-2-imidazolina, p.f. 143-145°C.

EJEMPLO 15

10 1-N-p-Tolilcarbamoil-2-(2,3-dimetilfenoximetil)-2-imidazolina, p.f. 137°C.

EJEMPLO 16

1-N-Fenilcarbamoil-2-( $\alpha$ -feniloxietil)-2-imidazolina, p.f. 159°C.

EJEMPLO 17

15 1-N-( $\alpha$ -naftil)carbamoil-2-fenoximetil-2-imidazolina, p.f. 160-163°C.

EJEMPLO 18

1-N-Ciclohexilcarbamoil-2-(2,3-dimetilfenoximetil)-2-imidazolina, p.f. 63°C.

20 EJEMPLO 19

1-N-Fenilcarbamoil-2-(2-cloroanilinometil)-2-imidazolina, p.f. 169°C.

EJEMPLO 20

25 1-(N-Fenil-N-metil)carbamoil-2-(2,3-dimetilfenoximetil)-2-imidazolina, p.f. 112°C.

EJEMPLO 21

1-N-Fenilcarbamoil-2-( $\alpha$ , $\alpha'$ -dimetilfenoximetil)-2-imidazolina, p.f. 81-85°C.

EJEMPLO 22

30 1-N-Hexadecilcarbamoil-2-(2,3-dimetilfenoximetil)-2-

1 -imidazolina, p.f. 76-77°C.

EJEMPLO 23

1-N-( $\alpha$ -Naftil)carbamoil-2-(3-metilanilinometil)-2-imidazolina, p.f. 146°C.

5 EJEMPLO 24

1-N-Fenilcarbamoil-2-(2-cloroanilinometil)-2-imidazolina, p.f. 168-169°C.

EJEMPLO 25

10 1-N-(2,6-Dimetilfenil)carbamoil-2-(2,3-dimetilfenoximetil)-2-imidazolina, sal perclorato, p.f. 221-222°C.

EJEMPLO 26

1-N-(2,3-Diclorofenil)carbamoil-2-(2,3-dimetilfenoximetil)-2-imidazolina, p.f. 175-180°C.

EJEMPLO 27

15 1-N-Fenilcarbamoil-2-(3-metoxifenoximetil)-2-imidazolina, p.f. 101°C.

EJEMPLO 28

Preparación de 1-metanosulfonil-2-(2,3-dimetilfenoximetil)-2-imidazolina

20 Se disolvió 2-(2,3-dimetilfenoximetil)-2-imidazolina (8,0 g; 0,0392 moles) en éter seco (75 ml) y suficiente cantidad de cloroformo seco (50 ml) y la solución se enfrió en hielo (se utilizó suficiente cloroformo para evitar la precipitación de la imidazolina al enfriar). Se

25 añadió gota a gota cloruro de metanosulfonilo (4,50 g; 0,0393 moles) a la solución fría y agitada. Cuando se hubo completado la adición se añadió pentametilpiperidina

30 (6,08 g; 0,0392 moles) y la mezcla de reacción se calentó a reflujo hasta que la cromatografía en capa delgada demostró que se había completado la reacción (aproximadamen

1 -te 3 horas). La mezcla de reacción se concentró luego a  
presión reducida y el residuo se extrajo con una mezcla --  
agua/cloroformo (1:1; aproximadamente 100 ml). La capa --  
de cloroformo se lavó con agua, se secó sobre sulfato de  
5 magnesio y se evaporó a presión reducida para dar un resi-  
duo que se recristalizó en isopropanol para dar 1-metano-  
sulfonil-2-(2,3-dimetilfenoximetil)-2-imidazolina, p.f.  
142-143°C.

#### EJEMPLO 29

10 Por un método análogo al utilizado en el Ejemplo 28,  
se preparó 1-bencenosulfonil-2-(2,3-dimetilfenoximetil)-  
-2-imidazolina, p.f. 108-110°C.

#### EJEMPLO 30

15 Preparación de 1-N-fenilcarbamoil-2-(2,3-dimetilfeno-  
ximetil)-2-imidazolina

(A) Una solución de 2-(2,3-dimetilfenoximetil)-2-imidazo-  
lina (20,4 g; 1,0 moles) en cloruro de metileno (300 ml)  
se enfrió a -65°C y se añadió gota a gota durante 30 minu-  
20 tos una solución de isocianato de fenilo (11,9 g; 1,0 mo-  
les) en cloruro de metileno (300 ml). Se dejó luego que  
la mezcla de reacción se calentara a la temperatura ambien-  
te y se dejó en reposo durante 2 horas, en cuyo tiempo se  
formó un precipitado. Se evaporó la mezcla de reacción a  
presión reducida y el residuo se recristalizó en acetona  
25 para dar 1-N-fenilcarbamoil-2-(2,3-dimetilfenoximetil)-2-  
-imidazolina, p.f. 150-152°C.

(B) Por la vía del aducto de N-clorocarbamoilo de 2-(2,3-  
-dimetilfenoximetil)-2-imidazolina

30 Una solución al 17% de fosgeno en tolueno (3,2 g, --  
que contenían 0,5521 g, 0,00549 moles de  $\text{COCl}_2$ ) en cloro-

1 -formo seco (15 ml) se añadió lentamente con agitación a -  
0°C a una solución de 2-(2,3-dimetilfenoximetil)-2-imida-  
zolina (2,40 g, 0,0115 moles) en cloroformo seco (20 ml).  
5 Cuando se hubo completado la adición, la mezcla de reac-  
ción se dejó a la temperatura ambiente durante 2 horas, -  
se diluyó con un volumen igual de éter dietílico seco y -  
se filtró con rapidez. El filtrado, que contenía el aduc-  
to de N-clorocarbamoilo de 2-(2,3-dimetilfenoximetil)-2-  
-imidazolina, se trató con anilina seca recientemente des-  
10 tilada (0,664 g, 0,00714 moles) y la mezcla se dejó a la  
temperatura ambiente durante una noche, pasado cuyo tiem-  
po la mezcla se dejó a la temperatura ambiente durante --  
una noche, pasado cuyo tiempo la cromatografía en capa --  
delgada demostró que el compuesto principal era el produc-  
15 to deseado. La mezcla se evaporó a sequedad a vacío y el  
residuo se tomó en una mezcla de carbonato de sodio acuo-  
so y diclorometano. La capa orgánica se lavó con agua, -  
se secó sobre sulfato de magnesio y se evaporó a sequedad  
para dar un residuo que se purificó como se ha descrito en  
20 (A) arriba para dar 1-N-fenilcarbamoil-2-(2,3-dimetilfeno-  
ximetil)-2-imidazolina, idéntica a la obtenida en (A) ---  
arriba.

#### EJEMPLO 31

25 Garrapatas hembra atracadas, de la cepa Biarra, de -  
Boophilus microplus se sumergen, en grupos de 20 garrapa-  
tas por cada concentración, en una gama de diluciones del  
compuesto que se ensaya. El baño se prepara inmediatamen-  
te antes del ensayo por dilución (con agua) del compuesto  
objeto del ensayo. Los constituyentes pueden encontrarse  
30 en la forma de formulaciones de aceites miscibles o de --

1 - polvos humectables. La gama deseada de concentraciones para el ensayo se obtiene por dilución ulterior de la solución concentrada o baño.

5 Las garrapatas se sacan del baño al cabo de 10 minutos, se secan, y se pegan con el dorso hacia abajo sobre cinta adhesiva por los dos lados. Se dejan aquéllas en esta posición durante 14 días, pasados los cuales se determina el número de garrapatas que han puesto huevos viables. A partir de estos datos se construye una gráfica de regresión (concentración frente a porcentaje de inhibición de la producción de huevos), determinándose también los valores IR90 e IR99 (concentraciones para las cuales se alcanza, respectivamente, el 90% y el 99% de inhibición de la producción de huevos) determinados.

15 Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1 siguiente.

TABLA 1

Compuesto	Ejemplo Nº	IR90	IR99
1-N-Fenilcarbamoil-2-(2,3-dimetilfenoximetil)-2-imidazolina	30	<0,016%	---
1-N-( $\alpha$ -Naftil)carbamoil-2-(2,3-dimetilfenoximetil)-2-imidazolina	10	0,0032%	0,0054%
1-N-Fenilcarbamoil-2-fenoximetil-2-imidazolina	13	<0,2%	---

30

10018

1

EJEMPLO 32

5

Se formularon compuestos de ensayo en polietilengli--  
col y se inyectaron a garrapatas en un punto exactamente -  
en posición ventral con relación a la boca. Al cabo de --  
14 días se determinó el porcentaje de inhibición de la pro-  
ducción de huevos (IR). Los resultados se muestran en la  
Tabla 2 a continuación.

TABLA 2

10

Compuesto	Ejemplo Nº	% IR
1-N-Fenilcarbamoil-2-(2,3-dimetil- fenoximetil)-2-imidazolina	30	40% para 0,1 mg/ml 70% para 1,0 mg/ml
1-N-Fenilcarbamoil-2-fenoximetil- -2-imidazolina	13	100% para 10 mg/ml
1-N-Fenilcarbamoil-2-(2,3-dimetil- anilinometil)-2-imidazolina	4	50% para 0,1 mg/ml
1-N-( $\alpha$ -Naftil)carbamoil-2-(2,3-di- metilfenoximetil)-2-imidazolina	10	40% para 0,1 mg/ml
1-N,N-Difenilcarbamoil-2-(2,3-dime- tilfenoximetil)-2-imidazolina	14	70% para 1,0 mg/ml
1-N-(4-Clorofenil)carbamoil-2-(2,3- -dimetilfenoximetil)-2-imidazo- lina	11	70% para 0,1 mg/ml
1-N-(4-Toluensulfonil)carbamoil-2- -(2,3-dimetilfenoximetil)-2-imi- dazolina	9	100% para 1,0 mg/ml
1-N-(4-Tolil)carbamoil-2-(2,3-dime- tilfenoximetil)-2-imidazolina	15	40% para 0,1 mg/ml 90% para 1,0 mg/ml
1-N-Metilcarbamoil-2-(2,3-dimetilfe- noximetil)-2-imidazolina	7	80% para 1,0 mg/ml
1-N-( $\alpha$ -Naftil)carbamoil-2-fenoxime- til-2-imidazolina	17	70% para 1,0 mg/ml

30

10018

1 Se dan las formulaciones siguientes para ilustrar el modo en que los compuestos pesticidas de la invención pueden aplicarse a las plagas o los ambientes susceptibles - de ser atacados por éstas.

5 FORMULACION 1

Polvos para espolvoreo

Compuesto activo	1,0	20,0 partes en peso
Talco	99,0	80,0 " " "
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

10

FORMULACION 2

Polvo humectable

Compuesto activo		25,0 partes en peso
Diocilsulfosuccinato de sodio	1,0	" " "
Dispersol ACA	2,0	" " "
Caolín	72,0	" " "
	<u>100,0</u>	

15

FORMULACION 3

Dispersión acuosa

Compuesto activo		20,0 partes en peso
Keltrol	0,4	" " "
Diocilsulfosuccinato de sodio	0,5	" " "
Agua	79,1	" " "
	<u>100,0</u>	

25

FORMULACION 4

Lavado

Compuesto activo		5,0 partes en peso
Dimetilformamida	85,0	" " "
Aceite de ricino	10,0	" " "
	<u>100,0</u>	

30

10018

1

FORMULACION 5

Grasa

Compuesto activo 6,0 partes en peso

Vaselina 94,0 " " "

5

100,0

FORMULACION 6

Aceite miscible

Compuesto del Ejemplo 22 10,0 partes en peso

Aromasol H 70,0 " " "

10

Etoxilato de nonilfenol 20,0 " " "

100,0

15

20

25

30

1

REIVINDICACIONES

5

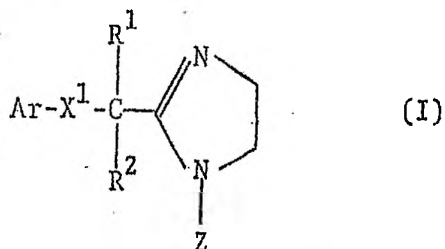
10

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

15

1ª.- Un procedimiento para preparar compuestos de imidazolina de la fórmula (I) ó una sal de adición de ácido de los mismos:

20



25

donde Ar es un radical fenilo insustituído o mono-, di- ó tri-sustituído, en el que los sustituyentes son iguales o diferentes y se seleccionan de entre alcoholo, alcoxi, halógeno, hidroxilo, ciano, amino, trifluorometilo o nitro, y donde dos átomos de carbono adyacentes cualesquiera del anillo de fenilo pueden estar unidos opcionalmente por una cadena carbonada que tiene 3 ó 4 átomos de carbono; X<sup>1</sup> es O ó NH; R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son iguales o diferentes y son hidrógeno o

30

13098

1

alcohilo; y Z es un grupo  $\text{SO}_n\text{R}^8$  o un grupo  $-\text{C} \begin{array}{l} \text{//} \text{X}^2 \\ \text{---} \text{R}^3 \end{array}$  en

5

el que  $\text{X}^2$  es O, S ó  $\text{NR}^4$ ;  $\text{R}^3$  es alcohilo, arilo, alcohiloxi, ariloxi ó  $\text{NR}^5\text{R}^6$ ;  $\text{R}^4$  es alcohilo, arilo, alcohiloxi, ariloxi, alcohiltio, ariltio ó  $\text{NR}^5\text{R}^6$ ;  $\text{R}^5$  y  $\text{R}^6$  son iguales o diferentes y son hidrógeno, alcohilo, arilo,  $\text{COR}^7$  ó  $\text{SO}_2\text{R}^7$ ;  $\text{R}^7$  es alcohilo, arilo, alcohiloxi ó ariloxi; n es 1 ó 2;  $\text{R}^8$  es alcohilo, arilo ó  $\text{NR}^9\text{R}^{10}$ ; y  $\text{R}^9$  y  $\text{R}^{10}$  son iguales o diferentes y son hidrógeno, alcohilo ó arilo; con la condición de que cuando Ar es fenilo insustituido,  $\text{X}^1$  es NH,

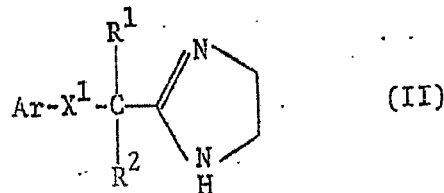
10

$\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  son H, Z es  $-\text{C} \begin{array}{l} \text{//} \text{X}^2 \\ \text{---} \text{R}^3 \end{array}$  y  $\text{X}^2$  es O, y entonces  $\text{R}^3$  no

15

es metilo, procedimiento que comprende hacer reaccionar un compuesto de la fórmula (II):

20



25

donde Ar,  $\text{X}^1$ ,  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  son como se definen antes, con un isocianato, isotiocianato, cetena, carbodiimida o un compuesto Z- $\text{X}'$ , donde Z es como se define en la fórmula (I) arriba y  $\text{X}'$  es un grupo eliminable.

30

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que, en el compuesto de la fórmula (I), Ar

1 es fenilo insustituído o fenilo sustituido que tiene uno o más sustituyentes que son iguales o diferentes y son alcohol o halógeno.

5 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª ó la reivindicación 2ª, en el que, en el compuesto de la fórmula (I), Ar es fenilo sustituido que tiene uno o más sustituyentes que son iguales o diferentes y son alcohol o halógeno.

10 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que, en el compuesto de la fórmula (I), Ar es fenilo sustituido en el que los sustituyentes se seleccionan de entre metilo o cloro.

15 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que, en el compuesto de la fórmula (I), Ar es fenilo disustituido.

6ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que, en el compuesto de la fórmula (I), Ar es 2,3-dimetilfenilo.

20 7ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en el que, en el compuesto

de la fórmula (I), Z es un grupo  $-C \begin{matrix} // & X^2 \\ \backslash & R^3 \end{matrix}$  en el que  $X^2$  y

$R^3$  son como se define en la reivindicación 1ª.

25 8ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en el que, en el compuesto de

la fórmula (I), Z es un grupo  $-C \begin{matrix} // & O \\ \backslash & NR^5R^6 \end{matrix}$  en el que  $R^5$  y

30  $R^6$  son como se define en la reivindicación 1ª.

13098

1 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera  
de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en el que, en el compues-

to de la fórmula (I), Z es  $\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{-C} \\ \diagdown \\ \text{NR}^5\text{R}^6 \end{array}$  donde R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son

5

como se define en la reivindicación 1ª.

10ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-  
cación 8ª ó la reivindicación 9ª, en el que, en el compues-  
to de la fórmula (I), R<sup>5</sup> es hidrógeno y R<sup>6</sup> es arilo.

10 11ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-  
dicación 10ª, en el que, en el compuesto de la fórmula (I),  
R<sup>6</sup> es fenilo, 4-clorofenilo, 4-cianofenilo ó  $\alpha$ -naftilo.

15 12ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera  
de las reivindicaciones 1ª a 11ª, en el que el compuesto  
de la fórmula (I) es 1-N-fenilcarbamoil-2-(2,3-dimetilfeno-  
ximetil)-2-imidazolina o una sal de adición de ácido de la  
misma.

20 13ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera  
de las reivindicaciones 1ª a 11ª, en el que el compuesto  
de la fórmula (I) es 1-N-( $\alpha$ -naftil)carbamoil-2-(2,3-dime-  
tilfenoximetil)-2-imidazolina o una sal de adición de áci-  
do de la misma.

25 14ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera  
de las reivindicaciones 1ª a 11ª, en el que el compuesto  
de la fórmula (I) es 1-N-(4-clorofenil)-carbamoil-2-(2,3-  
-dimetilfenoximetil)-2-imidazolina o una sal de adición de  
ácido de la misma.

30 15ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera  
de las reivindicaciones 1ª a 11ª, en el que el compuesto  
de la fórmula (I) es 1-N-(4-cianofenil)-carbamoil-2-(2,3-

1 -dimetilfenilfenoximetil)-2-imidazolina o una sal de adición de ácido de la misma.

5 16ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, o con cualquiera de las reivindicaciones 2ª a 15ª, en el que la reacción se efectúa en agua o en un disolvente orgánico.

17ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPUESTOS DE IMIDAZOLINA".

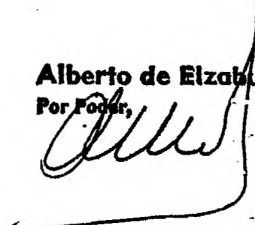
10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 16. SET. 1978

P.A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poder



15

20

25

30

13098

JL/

