

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	10 A2
	21	481.670	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		19-6-79	

CERTIFICADO DE ADICION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y en el contenido de la memoria conjunta.

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
27295/78	19-6-78	Gran Bretaña

47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA
	C07D 233/16 // A01N 9/22	Nº 465.208

64 TITULO DE LA INVENCIÓN
"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 465.208", presentada el 19 de Diciembre de 1977, por: "Un procedimiento para preparar compuestos de imidazolina"

71 SOLICITANTE (S)	A 584
THE WELLCOME FOUNDATION LIMITED	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
183-193 Euston Road, Londres N.W.1, Inglaterra

72 INVENTOR (ES)
David Collard, Frederick Charles Copp, Alexander David Frenkel y Peter Terence Roberts

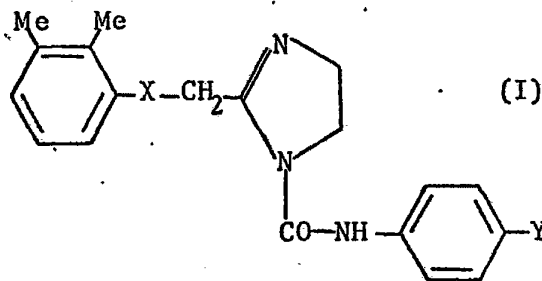
73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE	(P.- 72.179)
D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ	

1 Esta invención se refiere a imidazolinas, su preparación y compuestos intermedios para las mismas, a formulaciones pesticidas que contienen las imidazolinas, y a su uso como pesticidas.

5 Se ha descubierto en la invención que los compuestos de fórmula (I) que sigue, y sus sales de adición de ácidos tienen actividad contra los Artrópodos, por ejemplo contra los miembros del Orden Acarina.

Los compuestos de fórmula (I) son



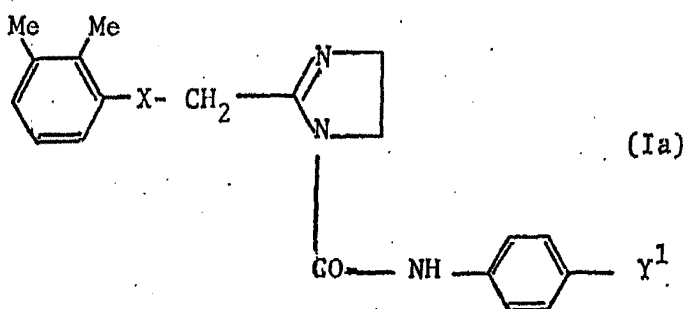
18 donde X es O ó NH, e Y es Br, F, I, $-NO_2$, $-OR$, $-CO_2R$, $-CONR^1R^2$ ó $-SO_2NR^1R^2$, y cuando X es NH, Y puede elegirse también entre Cl, OH ó alcoholo de 1 a 4 átomos de carbono, donde R es un grupo alcoholo de desde 1 a 18 átomos de carbono, preferiblemente de desde 1 a 4 o desde 12 a 18 átomos de carbono; y cada uno de R^1 y R^2 , que pueden ser iguales o diferentes, es hidrógeno o un grupo alcoholo de desde 1 a 16 átomos de carbono, preferiblemente de desde 1 a 4 átomos de carbono o desde 12 a 18 átomos de carbono, siendo

25

1 preferiblemente sólo uno de R^1 y R^2 de desde 12 a 18 átomos de carbono.

Los compuestos preferidos de fórmula (I) pueden representarse por la fórmula (Ia):

5



10

donde X es como se ha definido antes e Y^1 es F, Br, $-NO_2$, CH_3O- , ó $-CO_2C_2H_5$ ó X es NH e Y^1 es Cl.

15

Ciertos compuestos de fórmula (I) pueden existir en sus formas solvatadas.

Los compuestos preferidos de fórmula (I) son:

1-(I-(4-metoxifenil)carbamoil)-2-(2,3-dimetilfenoximetil)-2-imidazolina;

20

1-(II-(4-clorofenil)carbamoil)-2-(2,3-dimetilanilinometil)-2-imidazolina;

1-(III-(4-bromofenil)carbamoil)-2-(2,3-dimetilfenoximetil)-2-imidazolina;

1-(IV-(4-nitrofenil)carbamoil)-2-(2,3-dimetilfenoximetil)-2-imidazolina;

25

1-(I)-(4-fluorofenil)carbamoil)-2-(2,3-dimetilfenoximetil)-
-2-imidazolina, y

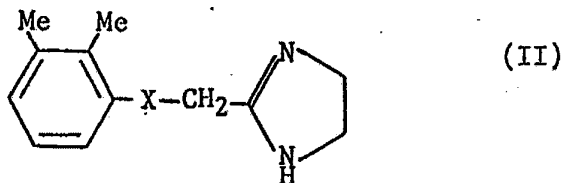
1-(II)-(4-bromofenil)carbamoil)-2-(2,3-dimetilanilinometil)-
-2-imidazolina.

Los compuestos de fórmula (I) y sus sales de adición de ácidos tienen actividad contra los Artrópodos. Los compuestos de fórmula (I) pueden usarse para combatir plagas tales como Rhipicephalus appendiculatus, Boophilus decoloratus, Boophilus microplus, Rhipicephalus evertsi, Amblyoma hebraeum, Psoroptes ovis y especies de Hyaloma en animales, y especie Tetranychus en plantas.

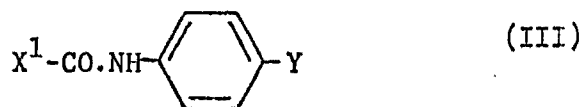
Los compuestos de fórmula (I) anterior tienen mejor estabilidad en medios acuosos, comparados con las imidazolininas conocidas.

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

En particular, los compuestos de fórmula (I) pueden prepararse a partir de imidazolininas sustituidas en posición 2, de fórmula (II), o una sal de adición de ácidos de las mismas:



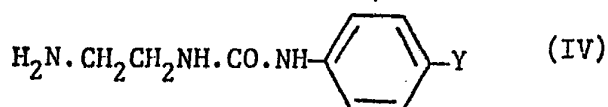
1 donde X es como se ha definido anteriormente, bien por una
 reacción de adición directa con un isocianato (para dar el
 compuesto de carbamilo H-sustituído) o por una reacción de
 sustitución con un compuesto de fórmula (III):



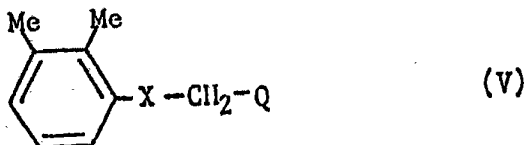
10 donde Y es como se ha definido anteriormente y X^1 es un
 grupo eliminable tal como halo-, acilo, alcoxi (por ej. car-
 bamatos) o sulfonyloxi.

15 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 un hidróxido de metal alcalino, un carbonato de metal
 alcalino, o una base orgánica terciaria, tal como trietil-
 amina, piridina o piridinas o piperidinas sustituidas, por
 ej. pentametilpiperidina o tetrametilpiperidina; y general-
 mente a temperaturas de -70°C a 120°C , preferiblemente a
 temperaturas de -10°C a 40°C .

20 Los compuestos de fórmula (I), en particular aque-
 llos en los que el grupo $-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}$ no es fuertemente acep-
 tor de electrones, pueden prepararse haciendo reaccionar
 una etilendiamina de fórmula (IV) o una sal de la misma



1 donde Y es como se ha definido anteriormente, con un ácido
 2,3-dimetilfenoxialcohol- o 2,3-dimetilanilinoalcohol-carbo-
 xílico adecuado o un derivado reactivo del mismo, tal como
 un imidato, tioimidato, imidohalogenuro, éster, amidina, tio-
 5 amida, nitrilo o carboxialcoholtioamida. Estos reaccionantes
 pueden representarse convenientemente por la fórmula (V):

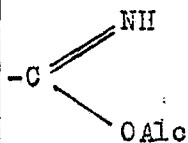


10

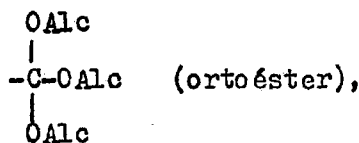
donde X es como se ha definido anteriormente y Q es un gru-
 po carboxilo o un derivado reactivo del mismo que produce
 la estructura de anillo de imidazolina de fórmula (I) quan-
 do se hace reaccionar con un compuesto de fórmula (IV).

15

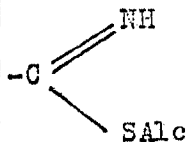
Los derivados adecuados incluyen:



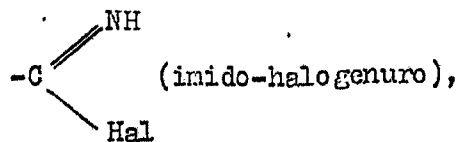
(imidato),



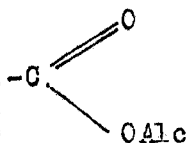
20



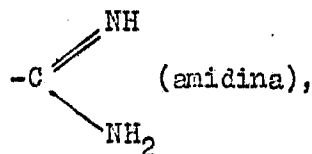
(tioimidato),

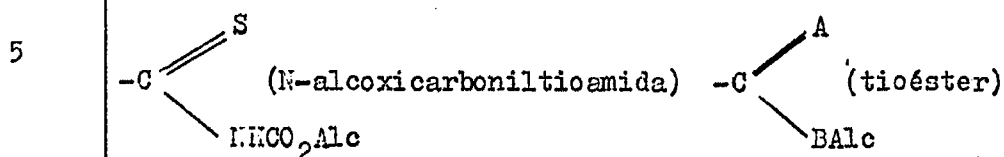
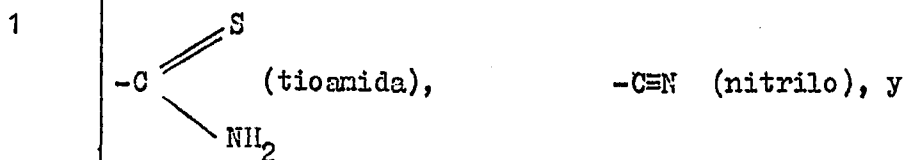


25



(éster),





donde "Alc" es un grupo alcoholo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y uno de A y B es S, y el otro es S u O.

10 Las condiciones en las que puede efectuarse esta reacción dependen por supuesto de la naturaleza de los materiales de partida usados, y puede haber presente o ausente un medio líquido; pueden emplearse temperaturas altas y bajas, y emplearse diversas presiones.

15 Cuando el derivado de ácido carboxílico es un imidato, éste está preferiblemente en forma de una sal de adición de ácido tal como una sal de halogenuro de hidrógeno, y puede prepararse a partir del nitrilo y un alcohol anhidro adecuado, tal como etanol o metanol, en presencia de

20 éter dietílico o cloroformo secos y cloruro de hidrógeno a una temperatura baja. La reacción puede efectuarse a una temperatura en el intervalo de -20°C a la temperatura ambiente. La reacción con etilendiamina de fórmula (IV) puede efectuarse en un medio anhidro inerte, tal como cloroformo,

25 cloruro de metileno o éter. Los reaccionantes se calientan preferiblemente a reflujo hasta que la reacción es completa.

08069

1 Los compuestos intermedios de tioimidato en forma
de sales de adición de ácidos pueden prepararse a partir
del correspondiente nitrilo por reacción con un alcohol-
-mercaptano y un halogenuro de hidrógeno gaseoso a tempe-
5 raturas bajas de alrededor de 0°C, en presencia de éter
dietílico seco. El tioimidato puede hacerse reaccionar des-
pués con una etilendiamina de fórmula (IV), efectuándose la
reacción a la temperatura de reflujo de la mezcla de reac-
ción.

10 Los compuestos intermedios de éster pueden prepara-
rarse convenientemente a partir del ácido correspondiente
por medios conocidos, y el propio ácido puede prepararse a
partir del nitrilo correspondiente. Después puede hacerse
reaccionar con una etilendiamina de fórmula (IV), preferi-
15 blemente en presencia de un medio líquido que puede ser po-
lar o no polar. La reacción se efectúa preferiblemente a
temperatura elevada.

Los compuestos de fórmula (I) pueden prepararse a
partir de los compuestos intermedios de imidohalogenuro por
20 reacción con una etilendiamina de fórmula (IV), en condicio-
nes anhidras en presencia o ausencia de un aceptor de ácido,
y opcionalmente a una temperatura elevada. La mezcla de reac-
ción puede incluir un medio líquido polar o no polar tal
como un alcohol inferior o un éter.

25 El compuesto intermedio de amidina en forma de ba-

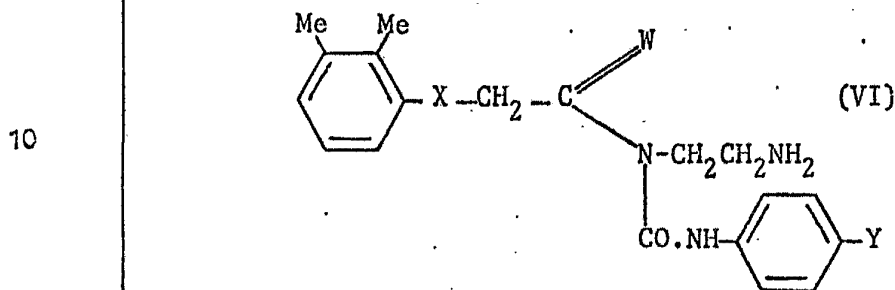
1 se o de sales de la misma adición de ácidos se convierte
preferiblemente en un compuesto de fórmula (I) por calenta-
miento a reflujo con una etilendiamina de fórmula (IV) en
presencia de un medio líquido polar o no polar, por ejemplo
5 un alcohol inferior, hasta que deja de desprenderse amoníaco.
Los propios compuestos intermedios de amidina pueden prepa-
rarse por cualquier método conocido, pero convenientemente,
a partir de los imidatos correspondientes por reacción con
amoníaco.

10 Los compuestos intermedios de tioamida y amida pue-
den prepararse a partir de los correspondientes nitrilos o
por cualquier otro método conveniente, y pueden convertir-
se en compuestos de fórmula (I) por calentamiento con una
etilendiamina de fórmula (IV), a temperatura de reflujo o
15 superior, en presencia o ausencia de un disolvente polar o
no polar. Convenientemente, las reacciones se efectúan par-
cialmente a presión reducida para inducir la separación de
amoníaco y/o sulfuro de hidrógeno de la mezcla de reacción.

20 Los compuestos intermedios de nitrilo pueden hacer-
se reaccionar, en presencia o ausencia de un medio líquido,
con una etilendiamina de fórmula (IV) o una sal de la mis-
ma; la reacción puede efectuarse en presencia de sulfuro de
hidrógeno. Puede incluirse un medio líquido tal como un al-
cohol inferior en la mezcla de reacción, que puede calentar-
25 se a temperatura de reflujo, o a una temperatura superior

1 en un recipiente cerrado, opcionalmente en presencia de un gas inerte tal como nitrógeno.

5 Se entenderá naturalmente que cuando el compuesto intermedio es el ácido carboxílico, el éster o la tioamida, puede aislarse como compuesto intermedio la acetilendiamina de fórmula (VI):



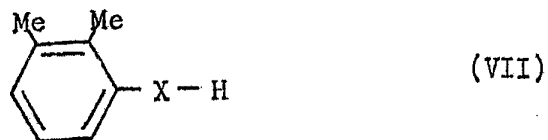
15 donde X e Y son como se han definido anteriormente y W es oxígeno o azufre, y estos compuestos pueden convertirse a su vez in situ en un compuesto de fórmula (I), bien por medio de tratamiento separado con un agente deshidratante tal como óxido de calcio, o continuando la reacción hasta ser completa en las condiciones originales, dando lugar a un

20 compuesto de fórmula (I).

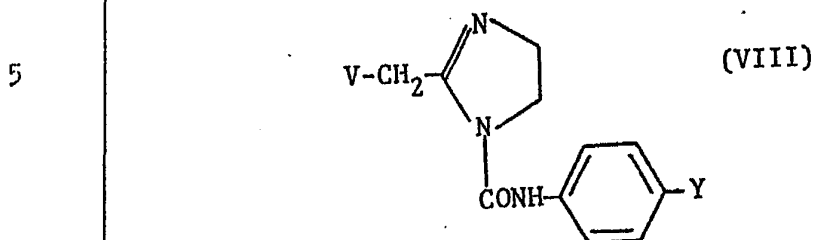
Los compuestos de fórmula (I) pueden prepararse por reacción de un fenol o una amina de fórmula (VII), o un compuesto de O- ó N-metal del mismo:

25

08069



1 donde X es como se ha definido para la fórmula (I), con un compuesto de fórmula (VIII):

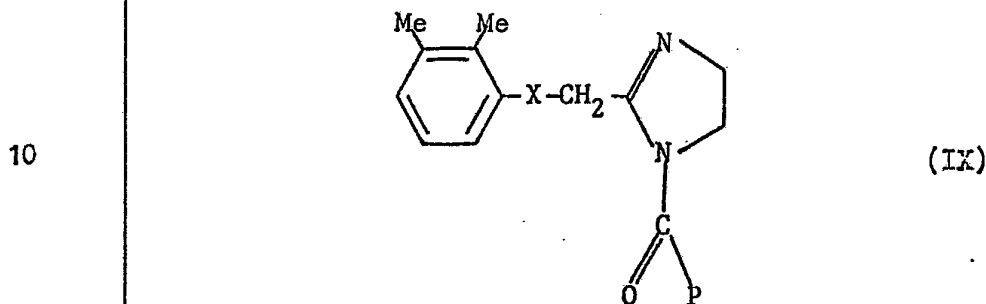


10 donde Y es como se ha definido para la fórmula (I), y V es un grupo eliminable derivado de un ácido inorgánico u orgánico adecuado. Son derivados adecuados los halógenos, tales como cloro, yodo o bromo, alcohilsulfoniloxi o arilsulfoniloxi, tales como p-toluensulfoniloxi.

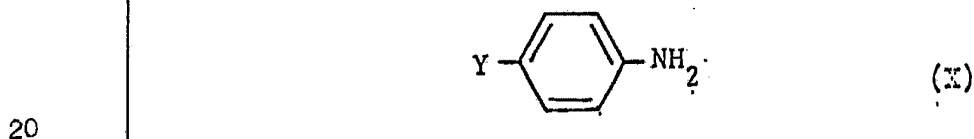
15 Los compuestos de fórmula (VIII) pueden estar en forma de sus bases o sus sales de adición de ácidos. La reacción puede efectuarse en un medio líquido inerte que es preferiblemente un líquido polar tal como acetonitrilo o iso
20 propanol, o puede ser dimetilsulfóxido, sulfolano, metil-etil-cetona, dimetilformamida, acetona, dimetilacetamida, N-metil-2-pirrolidona, o mezclas de ellos. En los casos en que V es cloro en un compuesto de fórmula (VIII), puede incluirse ventajosamente en la mezcla de reacción una pequeña cantidad catalítica de una sal de yoduro, por ejemplo yoduro
25 de sodio, o un catalizador de transferencia de fase, tal

1 como una sal de amonio cuaternario, tal como cloruro de ben-
ciltrimetilamonio. Los reaccionantes pueden calentarse jun-
tos bajo una atmósfera inerte, tal como nitrógeno, a la tem-
peratura de reflujo de la mezcla de reacción.

5 Los compuestos de fórmula (I) pueden prepararse tam-
bién haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (IX):



15 en la que X es como se ha definido antes, y P es un grupo
eliminable (tal como halo, acilo, alcoxi, alcoholtilio, S⁻,
SH, sulfonyloxi o carbalcoxi) con una amina adecuadamente
activa de fórmula (X):



donde Y es como se ha definido para la fórmula (I).

25 Los compuestos de fórmula (I) pueden aislarse de
las mezclas de reacción en forma de la base libre o en for-
ma de una sal de adición de ácido. Las bases pueden conver-
tirse en sus sales de adición de ácidos por técnicas conoci-

1 das con ayuda del ácido apropiado, y las sales del compuesto pueden convertirse también en las bases libres o en otras sales de adición de ácidos.

5 Para uso como pesticida, los compuestos de fórmula (I) pueden presentarse en forma de sus sales de adición de ácidos, o más preferiblemente en forma de sus bases libres. Las sales adecuadas de los compuestos de fórmula (I) incluyen el halohidrato, sulfato, nitrato, fosfato, tiocianato, acetato, propionato, estearato, naftenato, perclorato, benzoato, metanosulfonato, etanosulfonato, tosilato y bencenosulfonato.

10 Los compuestos de fórmula (I) pueden usarse como pesticidas para combatir insectos, garrapatas, ácaros y otros artrópodos, incluyendo artrópodos que viven libres y los que son ectoparásitos de plantas, mamíferos y aves, y pueden usarse solos o en combinación con un aditivo, que puede tener la forma de uno o más de los vehículos usados en la técnica de formulación, tales como agentes humectantes, diluyentes, estabilizantes, espesantes, emulsionantes, dispersantes o tensioactivos, u otros ingredientes de vehículos normales.

15 Una formulación puede ser una disolución 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 usarse sólo o en combinación con agentes tensioacti-

1 vos adecuados. La formulación per se puede usarse sólo o diluida en agua para aplicación a la plaga o a su medio ambiente inmediato por pulverización o inmersión.

5 Una formulación puede estar en forma de un aceite miscible que comprende un compuesto de fórmula (I) en forma de su base libre o con una cantidad equimolar de un ácido orgánico adecuado, tal como ácido oleico o ácido naftónico, para dar una sal soluble en disolventes orgánicos, y emulsionantes, y puede aplicarse en forma de emulsión por pulverización o inmersión.

10 Una formulación puede ser una suspensión o disolución no acuosa de un compuesto de fórmula (I) en un disolvente orgánico adecuado para aplicación directa por el método de "vertido". Una formulación puede tener también la forma de un polvo humectable para dilución con agua y aplicación por inmersión o pulverización. Otras formulaciones sólidas pueden usarse también para aplicación directa sin dilución, tales como polvos finos, polvos gruesos y gránulos.

20 Otra formulación puede ser una pasta, grasa o gel que contiene un compuesto de fórmula (I) y un vehículo adecuado, y puede aplicarse extendiendo la formulación por el área infestada.

25 Preferiblemente, una sal de adición de ácido o base de un compuesto de fórmula (I) está presente en una for-

1 mulación pesticida en una cantidad de entre 5 y 80%, calculada con respecto al peso de la base, y las formulaciones particularmente preferidas contienen alrededor del 20% calculado con respecto al peso de la base. La concentración de
5 un compuesto de fórmula (I) aplicado a las plagas o su medio ambiente inmediato puede estar en el intervalo de 0,001% a 20%, calculado con respecto al peso de la base.

Se advertirá por lo antedicho que lo que se reivindicará puede comprender cualquier nueva característica descrita aquí, principalmente y no de modo exclusivo, por ejemplo:

10 (a) Un nuevo compuesto de 2,3-dimetilfenoxialcohol- ó 2,3-dimetilanilinoalcohol-imidazolina de fórmula (I) y sus sales de adición de ácidos;

15 (b) un método de preparación de un nuevo compuesto de fórmula (I) y sus sales de adición de ácidos;

(c) un método de combatir plagas de artrópodos, particularmente miembros del orden Acarina, aplicando a la plaga o al medio ambiente de la plaga un compuesto de fórmula (I);

20 (d) una formulación pesticida que comprende un compuesto de fórmula (I) y un vehículo para el mismo;

(e) un método de preparar una formulación que comprende una mezcla de un vehículo y un compuesto de fórmula (I); y

25 (f) un nuevo compuesto intermedio formado en la preparación de las imidazolininas.

1 Los ejemplos siguientes se dan como ilustración de la presente invención y no han de considerarse como constituyentes en modo alguno una limitación de la misma.

EJEMPLO 1

5 1-(N-(4-clorofenil)carbamoil)-2-(2,3-dimetilanilinometil)-2-imidazolina.

Se agitó 2-(2,3-dimetilanilinometil)-2-imidazolina (4,20 g, 0,024 moles) en cloruro de metileno (90 ml), se enfrió a 0°C y se añadió después gota a gota una disolución de 4-clorofenil-isocianato (3,66 g, 0,024 moles) en cloruro de metileno (10 ml). Se formó rápidamente un precipitado blanco. Se continuó la agitación durante 2 a 3 horas después de la adición a 0°C, se dejó después que la mezcla de reacción tomase la temperatura ambiente, y la agitación se continuó durante la noche. La mezcla de reacción se evaporó después hasta sequedad a presión reducida, y el residuo sólido así obtenido se recristalizó a partir de propan-2-ol produciendo cristales blancos de 1-(N-(4-clorofenil)carbamoil)-2-(2,3-dimetilanilinometil)-2-imidazolina, p. de f. 153-155°C.

15 EJEMPLOS 2 a 6

Por métodos análogos al descrito en el Ejemplo 1 anterior se prepararon también los compuestos de los Ejemplos 2 a 6 que siguen.

20 EJEMPLO 2

Monohidrato de 1-(N-(4-bromofenil)carbamoil)-2-

1 -(2,3-dimetilfenoximetil)-2-imidazolina, p. de f. 150-151°C
(polvo blanco).

EJEMPLO 3

5 1-(N-(4-metoxifenil)carbamoil)-2-(2,3-dimetilfenoximetil)-2-imidazolina, p. de f. 126-127°C (polvo blanco).

EJEMPLO 4

10 Monohidrato de 1-(N-(4-nitrofenil)carbamoil)-2-(2,3-dimetilfenoximetil)-2-imidazolina, p. de f. 182-185°C
(polvo amarillo pálido).

EJEMPLO 5

1-(N-(4-carbetoxifenil)carbamoil)-2-(2,3-dimetilfenoximetil)-2-imidazolina, p. de f. 153°C (polvo blanco).

EJEMPLO 6

15 1-(N-(4-fluorofenil)carbamoil)-2-(2,3-dimetilfenoximetil)-2-imidazolina, p. de f. (alrededor de 5% de impurezas) 172-173°C.

EJEMPLO 7

Preparación de 1-(N-(4-bromofenil)carbamoil)-2-(2,3-dimetilfenoximetil)-2-imidazolina.

20 A. Una disolución de 2-(2,3-dimetilfenoximetil)-2-imidazolina (20,4 g, 1,0 mol) en cloruro de metileno (300 ml) se enfrió a -65°C y se añadió gota a gota, durante 30 minutos, una disolución de 4-bromofenilisocianato (19,8 g, 1,0 mol). La mezcla de reacción se dejó después calentar hasta
25 la temperatura ambiente y se dejó reposar durante 2 horas,

1 cuando se había formado un precipitado. La mezcla de reac-
ción se evaporó a presión reducida y el residuo se recris-
talizó a partir de acetona, dando monohidrato de 1-(N-(4-
5 -bromofenil)carbamoil)-2-(2,3-dimetilfenoximetil)-2-imida-
zolina, p. de f. 150-151°C.

B. vía el aducto de N-clorocarbamoilo de 2-(2,3-dime-
tilfenoximetil)-2-imidazolina.

Una disolución al 17% de fosgeno en tolueno (3,2
g que contienen 0,5521 g, 0,00549 moles de COCl_2) en cloro-
10 formo seco (15 ml) se añadió lentamente con agitación a 0°C
a una disolución de 2-(2,3-dimetilfenoximetil)-2-imidazoli-
na (2,40 g, 0,0115 moles) en cloroformo seco (20 ml). Cuan-
do la adición se hubo completado, la mezcla de reacción se
dejó a temperatura ambiente durante 2 horas, se diluyó con
15 un volumen igual de éter dietílico seco y se filtró rápida-
mente. El filtrado, que contenía el aducto de N-clorocarpa-
moilo de 2-(2,3-dimetilfenoximetil)-2-imidazolina, se tra-
tó con 4-bromoanilina seca recién destilada (1,22 g, 0,00714
moles) y la mezcla se dejó a temperatura ambiente durante
20 la noche, tiempo al cabo del cual la cromatografía de capa
delgada (ccd) mostró que el principal compuesto era el pro-
ducto deseado. La mezcla se evaporó hasta sequedad en vacío
y el residuo se tomó en una mezcla de carbonato de sodio
acuoso y diclorometano. La capa orgánica se lavó con agua,
25 se secó sobre sulfato de magnesio y se evaporó hasta sequedad,

1 dando un residuo que se purificó como se ha descrito en (A) antes para dar 1-(N-(4-bromofenil)carbamoil)-2-(2,3-dimetilfenoximetil)-2-imidazolina, idéntica a la obtenida en (A) anteriormente.

5 EJEMPLOS 8 a 10

Por métodos análogos a los descritos en el ejemplo 1 se prepararon los compuestos siguientes:

1-(N-(4-metilfenil)carbamoil)-2-(2,3-dimetilanilinometil)-2-imidazolina (p. de f. 154-155°C).

10 1-(N-(4-cianofenil)carbamoil)-2-(2,3-dimetilanilinometil)-2-imidazolina; y

1-(N-(4-bromofenil)carbamoil)-2-(2,3-dimetilanilinometil)-2-imidazolina (p. de f. 161,6-162,2°C).

EJEMPLO 10 bis

15 Usando el método del ejemplo 1, excepto que no se empleó etapa de recristalización, se preparó 1-(N-(4-dimetil sulfonamidofenil)carbamoil)-2-(2,3-dimetilanilinometil)-2-imidazolina, p. de f. 151-153°C.

EJEMPLO 11

20 Garrapatas hembra cebadas de la raza Biarra de Boophilus microplus se sumergen, en grupos de 20 garrapatas por cada concentración, en líquidos de un intervalo de diluciones del compuesto en ensayo. El líquido se prepara inmediatamente antes del ensayo por dilución con agua del compuesto en ensayo. Los constituyentes pueden estar en forma

25 de aceite miscible o formulación de polvo humectable. El intervalo deseado de concentraciones para el ensayo se obtiene por posterior dilución de la disolución madre o aguas madres.

Las garrapatas se retiran del líquido al cabo de

1 10 minutos, se secan, y se adhieren con el dorso hacia abajo, sobre cinta adhesiva doble. Permanecen en esta posición durante 14 días, momento en que se determina el número de huevos viables que han puesto. A partir de estos datos se traza una línea de regresión (concentración frente a % de inhibición de producción de huevos) y se deriva la IR99 (concentración a la que tiene lugar una inhibición del 99% de producción de huevos).

5
10 Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1 que sigue.

Tabla 1

Compuesto	Ejemplo nº	IR99
15 1-(N-(4-clorofenil)carbamoil)-2-(2,3-dimetilanilinometil)-2-imidazolina	1	0,029%
1-(N-(4-bromofenilcarbamoil)-2-(2,3-dimetilfenoximetil)-2-imidazolina	2	0,0095%
1-(N-(4-metoxifenil)carbamoil)-2-(2,3-dimetilfenoximetil)-2-imidazolina	3	0,0038%
20 Hidrato de 1-(N-(4-nitrofenil)carbamoil)-2-(2,3-dimetilfenoximetil)-2-imidazolina	4	0,010%
25 1-(N-(4-carbetoxifenil)carbamoil)-2-(2,3-dimetilfenoximetil)-2-imidazolina	5	0,019%

1 Las formulaciones siguientes se dan para ilustrar el modo en que los compuestos pesticidas de la invención pueden aplicarse a plagas o medios ambientes susceptibles de ser atacados por plagas.

5 FORMULACION 1

Polvos para espolvorear

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

10 FORMULACION 2

Polvo humectable

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

15

FORMULACION 3

Dispersión acuosa

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

20

FORMULACION 4

Vertido

25

08069

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

5 FORMULACION 5Grasa

	Compuesto activo	6,0 partes en peso
	Vaselina	<u>94,0</u> " "
		100,0

10 FORMULACION 6Aceite miscible

	Compuesto del Ejemplo 3	10,0 partes en peso
	Aromasol H	70,0 " "
	Etoxilato de nonilfenol	<u>20,0</u> " "
15		100,0

ESTABILIDAD

Los compuestos del Ejemplo 1 tenían una vida media de más de 6 meses en un medio acuoso de pH 7, mientras que la 2-(2,3-dimetilfenoxi)-2-imidazolina la tenía de 2 semanas aproximadamente.

25

08069

1

- REIVINDICACIONES -

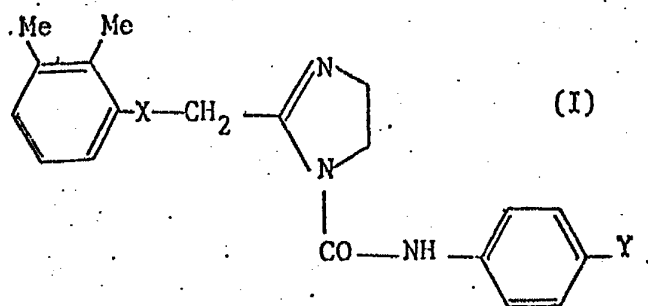
5

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

10

1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 465.208, presentada el 19 de diciembre de 1977, por: "Un procedimiento para preparar compuestos de imidazolina", teniendo estos compuestos la fórmula

15

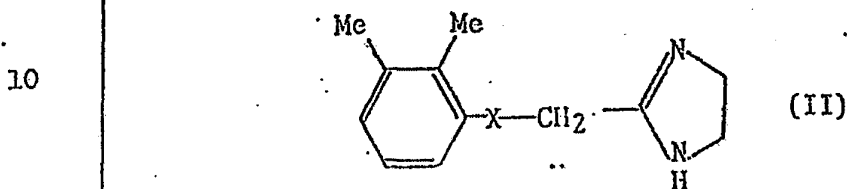


20

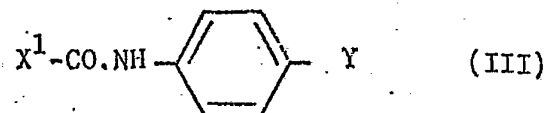
25

o una sal de adición de ácido de los mismos, donde X es O ó NH, e Y es Br, F, I, $-\text{NO}_2$, $-\text{OR}$, $-\text{CO}_2\text{R}$, $-\text{CONR}^1\text{R}^2$ ó $-\text{SO}_2\text{NR}^1\text{R}^2$,

1 y, cuando X es NH, Y puede elegirse también entre Cl, CN o
 5 alcoholo de desde 1 a 4 átomos de carbono, siendo R un gru-
 po alcoholo de desde 1 a 18 átomos de carbono, y cada uno
 de R¹ y R², que pueden ser iguales o diferentes, es hidró-
 10 geno o un grupo alcoholo de desde 1 a 18 átomos de carbono,
 cuyas mejoras comprenden hacer reaccionar un compuesto de
 fórmula (II)



15 o una sal de adición de ácido del mismo, donde X es como
 se ha definido antes, con un isocianato, o con un compues-
 to de fórmula (III)



25 donde Y es como se ha definido antes y X¹ es un grupo eli-
 minable; y después, si se desea, convertir un compuesto
 de fórmula (I) en una sal de adición de ácido, o convertir
 una sal de adición de ácido de un compuesto de fórmula (I)
 en la base libre o una sal alternativa de adición de ácido.

1 2ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación
1ª, según las cuales X^1 es halo, aciloxi, alcoxi o sulfoni-
oxi.

5 3ª.- Mejoras de acuerdo con cualquiera de las
reivindicaciones 1ª y 2ª, según las cuales Y es OR ó CO R,
donde R es un grupo alcoholilo de desde 1 a 4 ó desde 12 a
18 átomos de carbono.

10 4ª.- Mejoras de acuerdo con cualquiera de las
reivindicaciones 1ª a 3ª, según las cuales R^1 y R^2 , que pue-
den ser iguales o diferentes, son individualmente hidrógeno
o un grupo alcoholilo de desde 1 a 4 ó desde 12 a 18 átomos
de carbono.

15 5ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación
4ª, según las cuales no más de uno de los R^1 y R^2 es un
grupo alcoholilo de desde 12 a 18 átomos de carbono.

20 6ª.- Mejoras de acuerdo con cualquiera de las
reivindicaciones 1ª y 2ª, según las cuales Y es metoxi y X
es O, Y es cloro y X es NH, Y es bromo y X es O, Y es nitro
y X es O, ó Y es fluoro y X es O.

25 7ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la
patente principal nº 465.208, presentada el 19 de Diciem-
bre de 1977, por: "Un procedimiento para preparar compues-
tos de imidazolina".

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

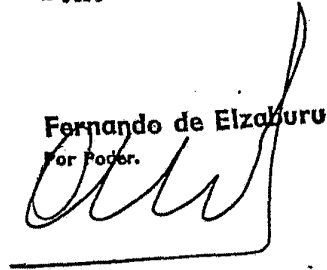
1

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

5

Madrid, 17. MAR 1980
P.A.

10

Fernando de Elzaburu
Por Poder.


15

20

25

15030

JL/