



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 07 D 233/22
C 07 D 233/24
A 01 N 47/38

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

643 544

⑫① Gesuchsnummer: 5717/79

⑫② Anmeldungsdatum: 19.06.1979

⑫③ Priorität(en): 19.06.1978 GB 27295/78

⑫④ Patent erteilt: 15.06.1984

⑫⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.06.1984

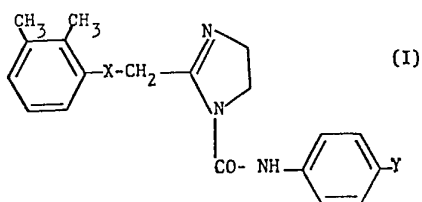
⑫⑦ Inhaber:
The Wellcome Foundation Limited, London NW1
(GB)

⑫⑦ Erfinder:
David Collard, Beckenham/Kent (GB)
Frederick Charles Copp, Beckenham/Kent (GB)
Alexander David Frenkel, Aston Clinton/Bucks
(GB)
Peter Terence Roberts, Berkhamsted/Herts (GB)

⑫⑦ Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich

⑫⑤ **Pestizide Verbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.**

⑫⑦ Imidazole der Formel I



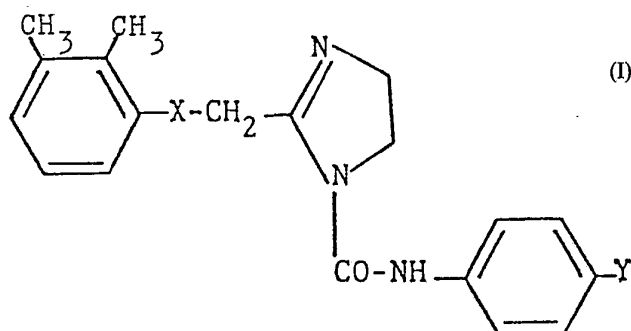
oder eines seiner Säureadditionssalze, worin X Sauerstoff oder NH und Y Brom, Fluor, Jod, -NO₂, -OR, -CO₂R, -CONR¹R² oder -SO₂NR¹R² bedeuten, oder, wenn X NH ist, Y auch für Cl, CN oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen kann und R eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen und R¹ und R², die gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeuten, sind pestizid wirksam.

Die Verbindungen der Formel I werden nach den in den Patentansprüchen 9 bis 13 angegebenen Verfahren hergestellt.

Die genannten Verbindungen und ihre Säureadditionssalze eignen sich zur Bekämpfung von Arthropoden, z.B. von Acariden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verbindung der Formel (I):



oder eines ihrer Säureadditionssalze, worin

X Sauerstoff oder NH, und

Y Brom, Fluor, Jod, $-\text{NO}_2$, $-\text{OR}$, $-\text{CO}_2\text{R}$, $-\text{CONR}^1\text{R}^2$ oder $-\text{SO}_2\text{NR}^1\text{R}^2$ bedeuten, oder, wenn X NH ist,

Y auch für Cl, CN oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen kann,

R eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, und

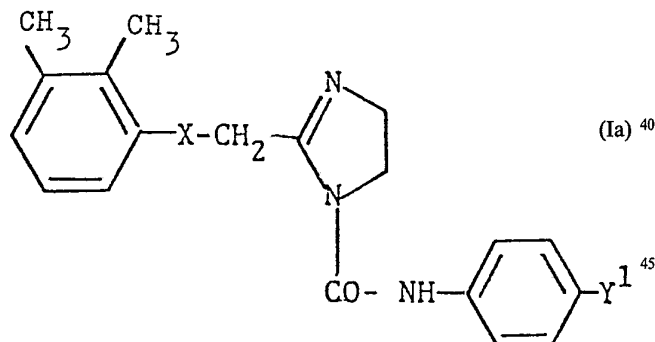
R^1 und R^2 , die gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeuten.

2. Verbindung nach Anspruch 1, in der Y für $-\text{OR}$ oder $-\text{CO}_2\text{R}$ steht, worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 oder 12 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet.

3. Verbindung nach Anspruch 1, worin Y $-\text{CONR}^1\text{R}^2$ oder $-\text{SO}_2\text{NR}^1\text{R}^2$ bedeutet, worin R^1 und R^2 , die gleich oder verschieden sein können, für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 oder 12 bis 18 Kohlenstoffatomen stehen.

4. Verbindung nach Anspruch 3, worin entweder R^1 oder R^2 eine Alkylgruppe mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet.

5. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel (Ia):



oder eines ihrer Säureadditionssalze, worin X Sauerstoff oder NH und Y^1 Fluor, Brom, $-\text{NO}_2$, $\text{CH}_3\text{O}-$ oder $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ oder X NH und Y^1 Chlor bedeuten.

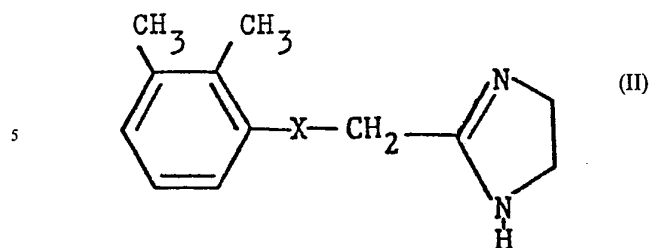
6. Eine der folgenden Verbindungen nach Anspruch 1:

1-[N-(4-Methoxyphenyl)carbamoyl]-2-(2,3-dimethylphenoxyethyl)-2-imidazolin, 1-[N-(4-Chlorphenyl)carbamoyl]-2-(2,3-dimethylanilinomethyl)-2-imidazolin, 1-[N-(4-Bromphenyl)carbamoyl]-2-(2,3-dimethylphenoxyethyl)-2-imidazolin, 1-[N-(4-Nitrophenyl)carbamoyl]-2-(2,3-dimethylphenoxyethyl)-2-imidazolin, 1-[N-(4-Fluorphenyl)carbamoyl]-2-(2,3-dimethylphenoxyethyl)-2-imidazolin und 1-[N-(4-Bromphenyl)carbamoyl]-2-(2,3-dimethylanilinomethyl)-2-imidazolin oder eines ihrer Säureadditionssalze.

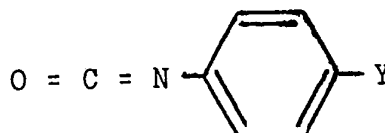
7. 1-[N-(4-Chlorphenyl)carbamoyl]-2-(2,3-dimethylanilinomethyl)-2-imidazolin oder eines ihrer Säureadditionssalze als Verbindung nach Anspruch 1.

8. 1-[N-(4-Chlorphenyl)carbamoyl]-2-(2,3-dimethylanilinomethyl)-2-imidazolin als Verbindung nach Anspruch 1.

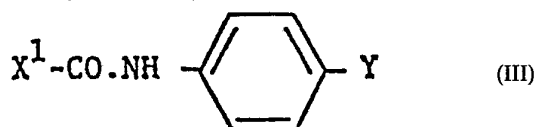
9. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (II):



10 oder eines ihrer Säureadditionssalze, worin X die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, mit einem Isocyanat der Formel:

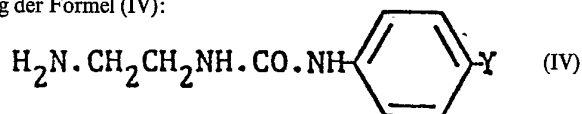


worin Y die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, oder mit einer Verbindung der Formel (III):

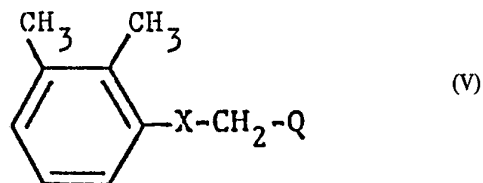


25 worin Y die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und X^1 eine abspaltbare Gruppe ist, umgesetzt und danach gegebenenfalls die Verbindung der Formel (I) in ein Säureadditionssalz oder das Säureadditionssalz der Formel (I) in die freie Base oder ein anderes Säureadditionssalz überführt.

30 10. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (IV):

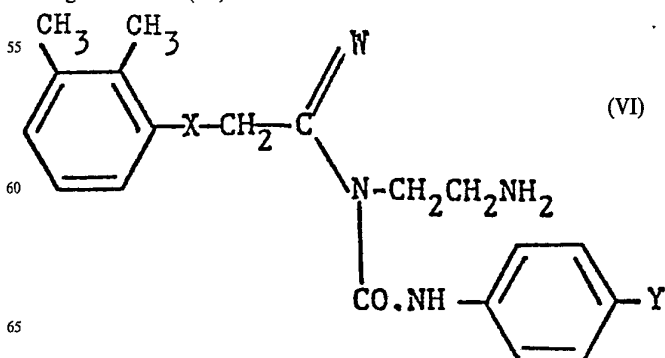


oder eines ihrer Salze, worin Y die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, mit einer Verbindung der Formel (V):



worin X die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und Q eine Carboxylgruppe oder eines ihrer reaktiven funktionellen Derivate ist, umgesetzt und danach gegebenenfalls die Verbindung der Formel (I) in ein Säureadditionssalz oder das Säureadditionssalz der Formel (I) in die freie Base oder ein anderes Säureadditionssalz überführt.

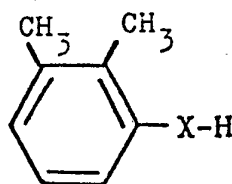
11. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (VI):



worin X und Y die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und W Sauerstoff oder Schwefel ist, cyclisiert und danach gegebenenfalls

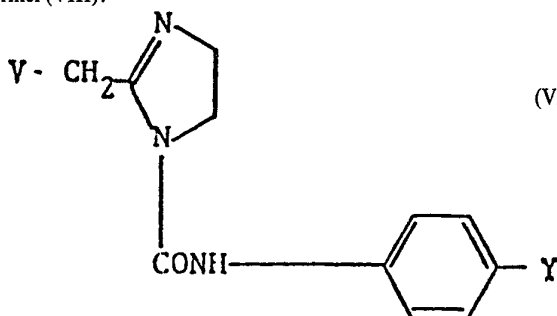
die Verbindung der Formel (I) in ein Säureadditionssalz oder das Säureadditionssalz der Formel (I) in die freie Base oder ein anderes Säureadditionssalz überführt.

12. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Phenol oder Amin der Formel (VII):



(VII)

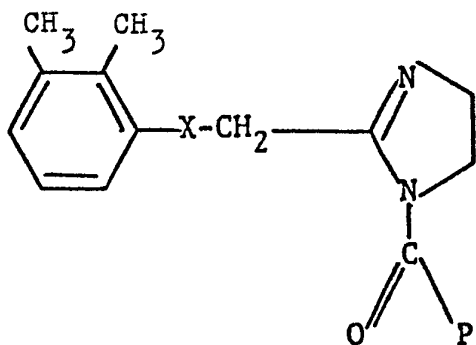
oder eine ihrer O- oder N-Metallverbindungen, worin X die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, mit einer Verbindung der Formel (VIII):



(VIII)

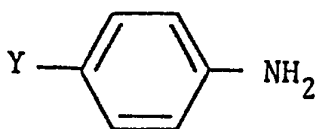
oder einem ihrer Säureadditionssalze, worin Y die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und V eine absplittbare Gruppe auf Basis einer anorganischen oder organischen Säure darstellt, umsetzt und danach gegebenenfalls die Verbindung der Formel (I) in ein Säureadditionssalz oder das Säureadditionssalz der Formel (I) in die freie Base oder ein anderes Säureadditionssalz überführt.

13. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (IX):



(IX)

worin X die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und P eine absplittbare Gruppe darstellt, mit einem Amin der Formel (X):



(X)

worin Y die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, umsetzt und danach gegebenenfalls die Verbindung der Formel (I) in ein Säureadditionssalz oder das Säureadditionssalz der Formel (I) in die freie Base oder ein anderes Säureadditionssalz überführt.

14. Pestizide Zubereitung, enthaltend eine Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1 zusammen mit einem Trägerstoff.

15. Zubereitung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Trägerstoff ein oberflächenaktives Mittel ist.

16. Zubereitung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Trägerstoff eine Flüssigkeit ist.

17. Zubereitung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Trägerstoff ein Suspendermittel ist.

18. Zubereitung nach einem der Ansprüche 14 bis 17 in Form einer wässrigen Lösung oder Suspension, eines mischbaren Öls, einer nichtwässrigen Lösung oder Suspension, einer Paste, einer Salbe, eines Gels, eines netzbaren Pulvers, in Form von Staub, Puder oder eines Granulates.

19. Zubereitung nach einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass sie 5 bis 80 Gew.-%, berechnet als freie Base, einer Verbindung der Formel (I) enthält.

20. Zubereitung nach einem der Ansprüche 14 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass sie 1-[N-(4-Chlorphenyl)-carbamoyl]-2-(2,3-dimethylanilinomethyl)-2-imidazolin enthält.

21. Zubereitung nach Anspruch 20 in Form eines netzbaren Puders.

22. Zubereitung nach Anspruch 20 in Form eines mischbaren Öls.

23. Verfahren zur Bekämpfung von Arthropodenschädlingen, dadurch gekennzeichnet, dass man auf die Schädlinge oder ihre Umgebung eine Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 aufbringt.

24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass man Schädlinge der Ordnung *Acarina* bekämpft.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 oder 24, dadurch gekennzeichnet, dass man Ektoparasiten bei Säugetieren oder Vögeln bekämpft.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindung durch Aufsprühen, Aufstauben oder Tauchen aufbringt.

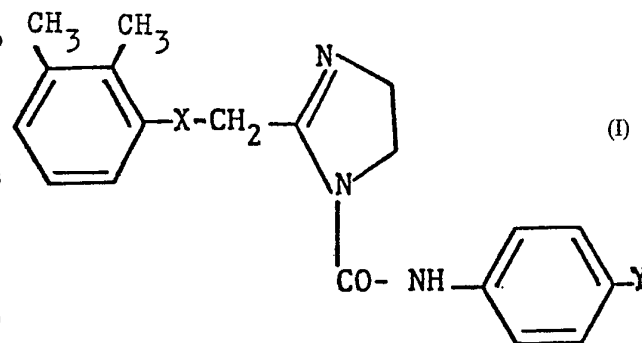
27. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass man 0,001 bis 20 Gew.-%, berechnet als freie Base, einer Verbindung der Formel (I) auf die Schädlinge oder auf ihre Umgebung aufbringt.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-[N-(4-Chlorphenyl)carbamoyl]-2-(2,3-dimethylanilinomethyl)-2-imidazolin aufbringt.

Die Erfindung betrifft Imidazoline, Verfahren zu ihrer Herstellung ihre Verwendung als Pestizide und pestizide Zubereitungen, welche diese Imidazole enthalten.

Es wurde gefunden, dass Verbindungen der Formel I und ihre Säureadditionssalze gegen Arthropoden, beispielsweise gegen Mitglieder der Ordnung *Acarina*, aktiv sind.

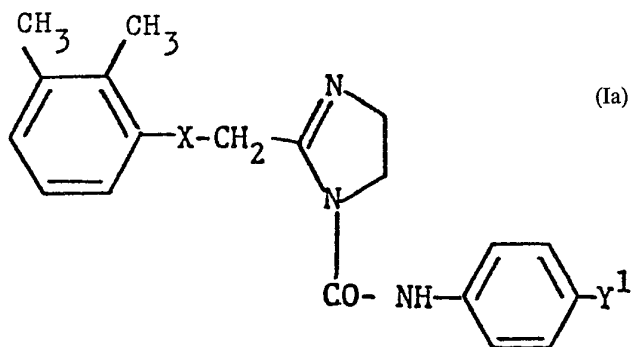
Es sind dies Verbindungen der Formel I:



(I)

und deren Säureadditionssalze, worin X O oder NH und Y Brom, Fluor, Jod, $-\text{NO}_2$, $-\text{OR}$, $-\text{CO}_2\text{R}$, $-\text{CONR}^1\text{R}^2$ oder $-\text{SO}_2\text{NR}^1\text{R}^2$ bedeuten, und, wenn X NH ist, Y auch Chlor, CN oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sein kann, wobei R eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 bis 4 oder 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, bedeutet und R^1 und R^2 , die gleich oder verschieden sein können, für Wasserstoff oder Alkyl mit 1

bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, stehen; insbesondere ist entweder R¹ oder R² ein Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen. Bevorzugte Verbindungen der Formel I sind jene der Formel Ia:



und deren Säureadditionssalze, worin X die oben angegebene Bedeutung hat und Y¹ Fluor, Brom, —NO₂, CH₃O— oder —CO₂C₂H₅ oder X NH und Y¹ Chlor bedeuten.

Einzelne Verbindungen der Formel I können in ihrer solvatisierten Form existieren.

Bevorzugte Verbindungen der Formel I sind:

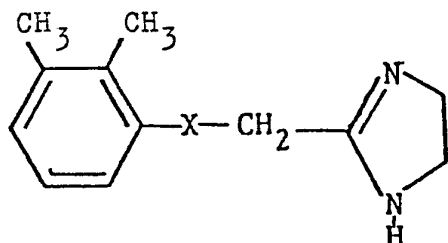
- 1-[N-(4-Methoxyphenyl)carbamoyl]-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin;
 - 1-[N-(4-Chlorphenyl)carbamoyl]-2-(2,3-dimethylanilinomethyl)-2-imidazolin;
 - 1-[N-(4-Bromphenyl)carbamoyl]-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin;
 - 1-[N-(4-Nitrophenyl)carbamoyl]-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin;
 - 1-[N-(4-Fluorphenyl)carbamoyl]-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin;
 - 1-[N-(4-Bromphenyl)carbamoyl]-2-(2,3-dimethylanilinomethyl)-2-imidazolin,
- und deren Säureadditionssalze.

Die Verbindungen der Formel I und ihre Säureadditionssalze sind gegen Arthropoden aktiv. Die Verbindungen der Formel I können zur Bekämpfung von Schädlingen, wie z.B. *Rhipicephalus appendiculatus*, *Boophilus decoloratus*, *Boophilus microplus*, *Rhipicephalus evertsi*, *Amblyomma hebraeum*, *Psoroptes ovis* und *Hyalomma*-Spezies bei Tieren und *Tetranychus*-Spezies bei Pflanzen, verwendet werden.

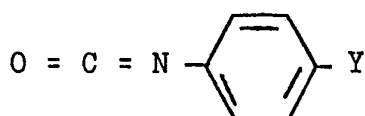
Die Verbindungen der Formel I haben, verglichen mit bekannten Imidazolin, eine verbesserte Stabilität in wässrigen Medien.

Die Verbindungen der Formel I können nach — für die Herstellung von Verbindungen analoger Struktur — bekannten Verfahren hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel I werden nach einem der erfindungsgemässen Verfahren aus in 2-Stellung substituierten Imidazolin- der Formel II oder deren Säureadditionssalzen:

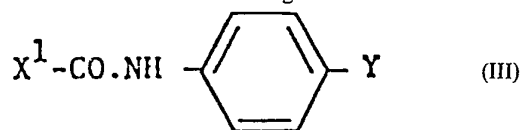


worin X die oben angegebene Bedeutung hat, entweder durch direkte Additionsreaktion mit einem Isocyanat der Formel:



worin Y die oben angegebene Bedeutung hat (zur Herstellung der

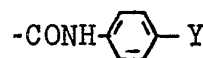
N-substituierten Carbamoylverbindung) oder durch eine Substitutionsreaktion mit einer Verbindung der Formel III:



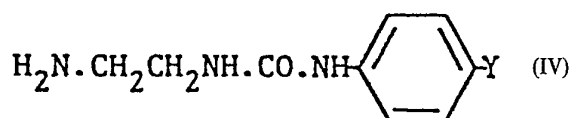
worin Y die oben angegebene Bedeutung hat und X¹ eine absplaltbare Gruppe, wie z.B. Halogen, Acyl, Alkoxy (beispielsweise Carbamate) oder Sulfonyloxy ist, erhalten.

Die Umsetzung kann beispielsweise entweder in Wasser oder in einem organischen Lösungsmittel, wie z.B. Chloroform oder Methylenchlorid, vorzugsweise in Gegenwart einer Base, wie z.B. ein Alkalimetallhydroxid, ein Alkalimetallcarbonat oder eine tertiäre organische Base, wie z.B. Triäthylamin, Pyridin oder substituierte Pyridine oder Piperidine, z.B. Pentamethylpiperidin oder Tetramethylpiperidin und im allgemeinen bei Temperaturen von —70 bis 120°C, vorzugsweise bei —10 bis 40°C, ausgeführt werden.

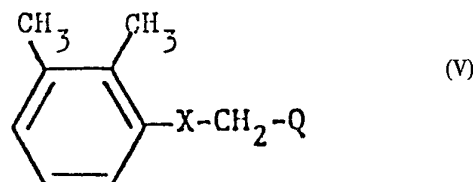
Verbindungen der Formel I, insbesondere jene, in denen die Gruppe



nicht stark elektronenziehend ist, werden nach einem anderen erfindungsgemässen Verfahren auch durch Umsetzung von Äthylendi-amin der Formel IV oder einem seiner Salze:

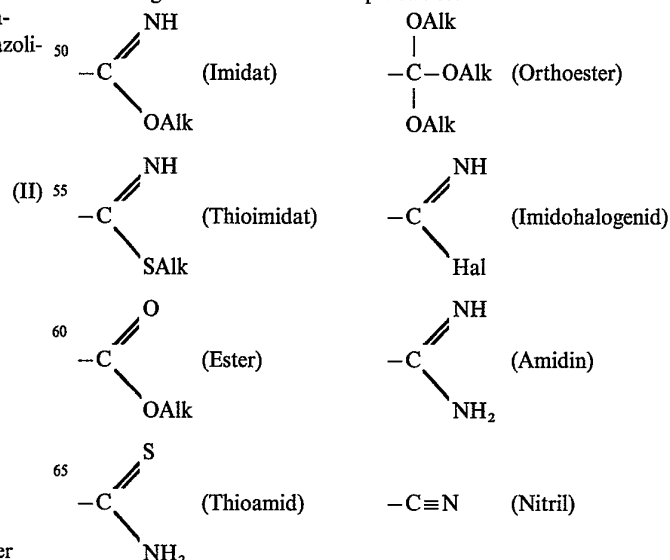


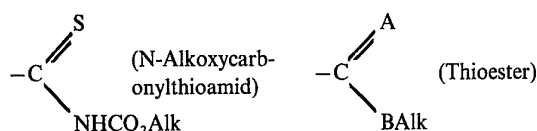
worin Y die oben angegebene Bedeutung hat, mit einer geeigneten 2,3-Dimethylphenoxyalkyl- oder 2,3-Dimethylanilinoalkylcarbon-säure oder einem reaktiven funktionellen Derivat davon, wie z.B. Imidat, Thioimidat, Imidohalogenid, Ester, Amidin, Thioamid, Nitril oder Carboxyalkylthioamid hergestellt. Diese Reagenzien werden durch die Formel V:



dargestellt, worin X die oben angegebene Bedeutung hat und Q eine Carboxylgruppe oder eines ihrer reaktive funktionellen Derivate bedeutet, das den Imidazolinring der Formel I bildet, wenn mit einer Verbindung der Formel IV umgesetzt wird.

Geeignete Derivate sind beispielsweise:





worin Alk eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und einer der Reste A und B für Schwefel und der andere für Schwefel oder Sauerstoff steht.

Die Reaktionsbedingungen sind selbstverständlich abhängig von den verwendeten Ausgangsmaterialien. Man kann in Gegenwart oder Abwesenheit eines flüssigen Mediums arbeiten. Es können hohe oder niedrige Temperaturen und verschiedene Drücke angewendet werden.

Wenn das funktionelle Carbonsäurederivat ein Imidat ist, wird es vorzugsweise in Form eines Säureadditionssalzes, wie z.B. des Halogenwasserstoffs, verwendet und kann beispielsweise aus dem Nitril und einem geeigneten wasserfreien Alkanol, wie z.B. Äthanol oder Methanol, in Gegenwart von trockenem Diäthyläther oder Chloroform und Chlorwasserstoff bei einer niedrigen Temperatur hergestellt werden. Die Umsetzung kann beispielsweise innerhalb eines Temperaturbereiches von -20°C bis Raumtemperatur ausgeführt werden. Die Umsetzung mit dem Äthylendiamin der Formel IV kann z.B. in einem inerten wasserfreien Medium, wie Chloroform, Methylenchlorid oder Äther, erfolgen. Die Reaktionskomponenten werden vorzugsweise so lange unter Rückfluss erwärmt, bis die Umsetzung vollständig ist.

Die Thioimidatzwischenprodukte können beispielsweise aus den entsprechenden Nitrilen durch Umsetzung mit einem Alkylmercaptan und einem Halogenwasserstoffgas bei niedrigen Temperaturen, z.B. bei etwa 0°C , in Gegenwart von trockenem Diäthyläther in Form des Säureadditionssalzes hergestellt werden. Das Thioimidat kann dann mit einem Äthylendiamin der Formel IV, vorzugsweise bei der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches, umgesetzt werden.

Die Esterzwischenprodukte können in Form der entsprechenden Säure nach bekannten Verfahren und die Säure z.B. aus dem entsprechenden Nitril hergestellt werden. Sie können mit einem Äthylendiamin der Formel IV vorzugsweise in Gegenwart eines polaren oder apolaren flüssigen Mediums umgesetzt werden. Die Umsetzung wird vorzugsweise bei einer erhöhten Temperatur ausgeführt.

Die Verbindungen der Formel I können durch Umsetzung mit einem Äthylendiamin der Formel IV aus den Imidohalogenidzwischenprodukten vorzugsweise unter wasserfreien Bedingungen in Gegenwart oder Abwesenheit eines Säureakzeptors und gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur hergestellt werden. Das Reaktionsgemisch kann ein polares oder apolares flüssiges Medium, wie beispielsweise ein niederes Alkanol oder ein Äther, enthalten.

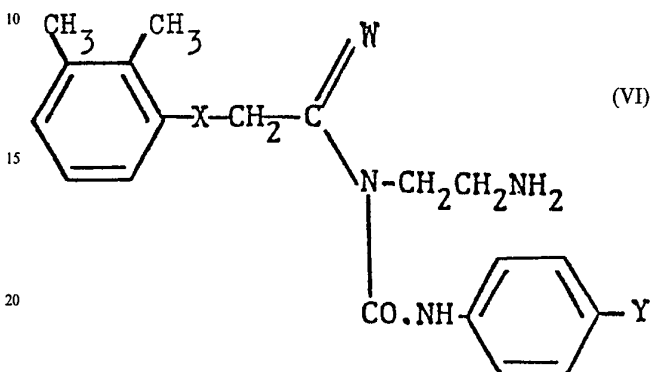
Das Amidinzwischenprodukt in Form der Base oder des Säureadditionssalzes wird vorzugsweise durch Erwärmen unter Rückfluss mit einem Äthylendiamin der Formel IV in Gegenwart eines polaren oder apolaren flüssigen Mediums, beispielsweise eines niederen Alkanols, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, in die Verbindung der Formel I übergeführt. Die Amidinzwischenprodukte können nach bekannten Verfahren, vorzugsweise aus den entsprechenden Imidaten, durch Umsetzung mit Ammoniak hergestellt werden.

Die Thioamid- und Amidzwischenprodukte können beispielsweise aus den entsprechenden Nitrilen oder durch andere geeignete Methoden hergestellt und in die Verbindungen der Formel I durch Erwärmen mit einem Äthylendiamin der Formel IV, beispielsweise bei Rückflusstemperatur oder einer höheren Temperatur in Gegenwart oder Abwesenheit eines polaren oder apolaren Lösungsmittels übergeführt werden. Vorzugsweise werden die Umsetzungen teilweise unter reduziertem Druck zur Entfernung von Ammoniak und/oder Schwefelwasserstoff aus dem Reaktionsgemisch ausgeführt.

Die Nitrilzwischenprodukte können in Gegenwart oder in Abwesenheit eines flüssigen Mediums mit einem Äthylendiamin der Formel IV oder eines seiner Salze umgesetzt werden, wobei die Um-

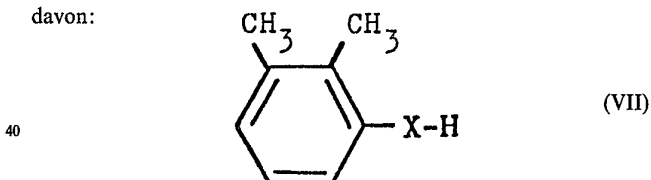
setzung beispielsweise in Gegenwart von Schwefelwasserstoff ausgeführt werden kann. Ein flüssiges Medium, beispielsweise ein niederes Alkanol, kann dem Reaktionsgemisch zugegeben werden, das in der Regel auf Rückflusstemperatur oder auf eine höhere Temperatur, gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten Gases, wie Stickstoff, in einem geschlossenen Gefäß erwärmt wird.

Wenn das Zwischenprodukt die Carbonsäure, der Ester oder das Thioamid ist, können selbstverständlich die Acyläthylendiamine der Formel VI:

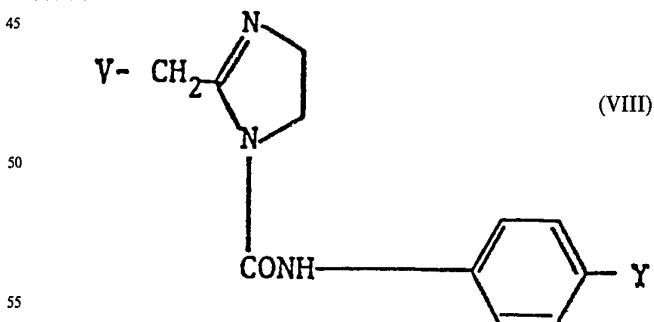


isoliert werden, wobei X und Y die oben angegebenen Bedeutungen haben und W Sauerstoff oder Schwefel ist. Die Erfindung betrifft weiterhin die Cyclisierung einer Verbindung der oben genannten Formel VI. Diese Verbindungen können *in situ* in eine Verbindung der Formel I übergeführt werden, beispielsweise entweder durch getrennte Behandlung mit einem wasserentziehenden Mittel, wie Calciumoxid oder durch Fortsetzung der Umsetzung bis zur Beendigung der Reaktion unter den ursprünglichen Bedingungen, wobei eine Verbindung der Formel I entsteht.

Nach einem weiteren erfindungsgemässen Verfahren werden die Verbindungen der Formel I durch Umsetzung eines Phenols oder Amins der Formel VII oder einer O- oder N-Metallverbindung davon:



worin X die oben angegebene Bedeutung hat, mit einer Verbindung der Formel VIII:

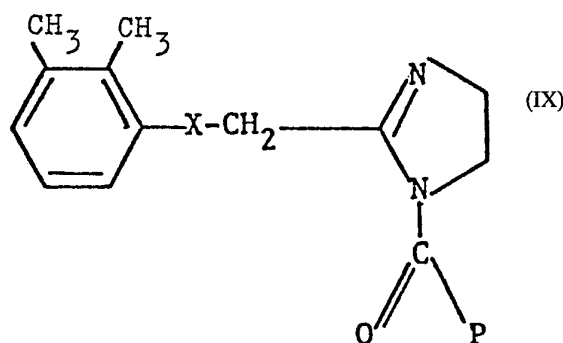


oder einem ihrer Säureadditionssalze, worin Y die oben angegebene Bedeutung hat und V ein absplittbarer Rest einer anorganischen oder organischen Säure ist, hergestellt. Geeignete absplittbare Reste sind beispielsweise Halogen, wie Chlor, Jod oder Brom, Alkylsulfonyloxy oder Arylsulfonyloxy, wie p-Toluolsulfonyloxy.

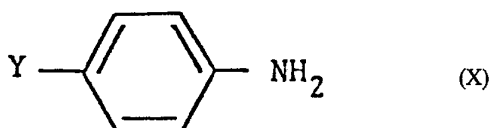
Die Verbindungen der Formel VIII können in Form ihrer Basen oder der Säureadditionssalze vorliegen. Die Umsetzung kann beispielsweise in einem inerten flüssigen Medium, vorzugsweise in einer polaren Flüssigkeit, wie Acetonitril oder Isopropanol oder Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Methyläthylketon, Dimethylformamid, Aceton, Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidon oder deren Mischungen, ausgeführt werden. Wenn V in der Formel VIII für Chlor

steht, wird vorzugsweise eine kleine katalytische Menge eines Jodsalzes, beispielsweise Natriumjodid oder ein Phasentransferkatalysator, beispielsweise ein quaternäres Ammoniumsalz, wie Benzyltrimethylammoniumchlorid, zum Reaktionsgemisch gegeben. Die Reagenzien können unter einer inerten Atmosphäre, wie Stickstoff, auf die Rückflusstemperatur der Mischung erwärmt werden.

Die Verbindungen der Formel I werden nach einem weiteren erfindungsgemässen Verfahren auch durch Umsetzung einer Verbindung der Formel IX:



in der X die oben angegebene Bedeutung hat und P eine absplaltbare Gruppe, wie z.B. Halogen, Acyl, Alkoxy, Alkylthio, S-, SH, Sulfonyloxy oder Carbalkoxy, ist, mit einem aktiven Amin der Formel X:



worin Y die oben angegebene Bedeutung hat, hergestellt.

Die Verbindungen der Formel I können aus dem Reaktionsgemisch als freie Base oder in Form eines Säureadditionssalzes abgetrennt werden. Die Basen können nach bekannten Verfahren mit einer geeigneten Säure in ihre Säureadditionssalze und die Salze in die freien Basen oder in andere Säureadditionssalze übergeführt werden.

Die Erfindung betrifft weiterhin pestizide Zubereitungen, die eine Verbindung der Formel I zusammen mit einem Trägerstoff enthalten.

Für die Verwendung als Pestizide können die Verbindungen in Form ihrer Säureadditionssalze oder vorzugsweise der freien Basen vorliegen. Geeignete Salze der Verbindungen der Formel I sind beispielsweise Hydrohalogenid-, Sulfat-, Nitrat-, Phosphat-, Thiocyanat-, Acetat-, Propionat-, Stearat-, Naphthenat-, Perchlorat-, Benzoat-, Methansulfonat-, Äthansulfonat-, Tosylat- und Benzolsulfonatsäureadditionssalze.

Die Verbindungen der Formel I werden erfindungsgemäss zur Bekämpfung von Arthropodenschädlingen eingesetzt, sie können als Pestizide zur Bekämpfung von Insekten, Zecken, Milben und anderen Arthropoden einschliesslich freilebender Arthropoden und der Ektoparasiten von Pflanzen, Säugetieren und Vögeln allein oder zusammen mit einem Zusatzstoff, der in Form eines oder mehrerer der bekannten Trägerstoffe, wie z.B. Netz-, Verdünnungs-, Stabilisierungs-, Verdickungsmittel, Emulgatoren, Dispergiermittel oder oberflächenaktive Mittel, vorliegen kann, oder anderen Trägerbestandteilen eingesetzt werden.

Die Formulierungen können in Form einer wässrigen Lösung eines Säureadditionssalzes einer Verbindung der Formel I oder einer Suspension einer Verbindung der Formel I in Wasser, allein oder zusammen mit einem geeigneten oberflächenaktiven Mittel, verwendet werden. Die Formulierung kann allein oder mit Wasser verdünnt auf die Schädlinge oder auf ihre unmittelbare Umgebung durch Sprühen oder Tauchen aufgebracht werden.

Die Formulierung kann in Form eines mischbaren Öles, enthaltend eine Verbindung der Formel I, in Form ihrer freien Base oder zusammen mit einer äquimolaren Menge einer geeigneten organi-

schen Säure, wie z.B. Oleinsäure oder Naphthensäure, welche ein in organischen Lösungsmitteln lösliches Salz bilden und Emulgatoren vorliegen und als eine Emulsion durch Sprühen oder Tauchen aufgebracht werden.

Die Formulierung kann auch eine nichtwässrige Lösung oder Suspension einer Verbindung der Formel I in einem geeigneten organischen Lösungsmittel für die direkte Applikation nach der Aufgiessmethode („pour-on“ method) vorliegen. Sie kann auch ein netzbares Pulver für die Verdünnung mit Wasser und die Anwendung durch Tauchen oder Sprühen sein. Es können auch andere feste Formulierungen für die direkte Anwendung ohne Verdünnung wie Stäube, Puder oder Granulaten eingesetzt werden.

Die Formulierung kann auch eine Paste, eine Salbe oder ein Gel, enthaltend eine Verbindung der Formel I und einen geeigneten Trägerstoff, sein und kann durch Verteilen auf dem infizierten Bereich angewendet werden.

Die pestizide Zubereitung enthält vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-%, insbesondere etwa 20 Gew.-%, berechnet als Base, einer Verbindung der Formel I in Form eines Säureadditionssalzes oder einer Base.

Die Konzentration der Verbindung der Formel I, welche auf die Schädlinge oder auf deren unmittelbare Umgebung aufgebracht wird, beträgt bevorzugt 0,001 bis 20 Gew.-%, berechnet als Base.

Die Erfindung betrifft alle neuen Merkmale, die oben beschrieben wurden, insbesondere:

- a) neue 2,3-Dimethylphenoxyalkyl- oder 2,3-Dimethylanilinoalkylimidazoline der Formel I sowie deren Säureadditionssalze;
- b) ein Verfahren zur Herstellung der neuen Verbindungen der Formel I und ihrer Säureadditionssalze;
- c) ein Verfahren zur Bekämpfung von Arthropodenschädlingen, insbesondere jene der Ordnung *Acarina*, durch Aufbringen einer Verbindung der Formel I auf die Schädlinge oder auf deren Umgebung, und
- d) pestizide Zubereitungen, enthaltend eine Verbindung der Formel I und einen Träger.

Die nachfolgenden Beispiels sollen die Erfindung weiter veranschaulichen.

Beispiel 1:

1-[N-(4-Chlorphenyl)carbamoyl]-2-(2,3-dimethylanilinomethyl)-2-imidazolin

4,20 g (0,024 mol) 2-(2,3-Dimethylanilinomethyl)-2-imidazolin wurden in 90 ml Methylenchlorid gerührt, auf 0°C abgekühlt und eine Lösung von 3,66 g (0,024 mol) 4-Chlorphenylisocyanat in 10 ml Methylenchlorid tropfenweise zugesetzt. Es bildete sich schnell ein weisser Niederschlag. Nach der Zugabe wurde das Rühren 2 bis 3 h bei 0°C fortgesetzt, die Temperatur des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur ansteigen gelassen und das Rühren über Nacht fortgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann unter vermindertem Druck zur Trockne eingedampft und der so erhaltene feste Rückstand aus Propan-2-ol umkristallisiert, worauf weisse Kristalle von 1-[N-(4-Chlorphenyl)carbamoyl]-2-(2,3-dimethylanilinomethyl)-2-imidazolin erhalten wurden, Schmelzpunkt = Fp. 153 bis 155°C.

Beispiele 2 bis 6:

Nach Verfahren, die dem in Beispiel 1 beschriebenen analog sind, wurden auch die Verbindungen der Beispiele 2 bis 6 hergestellt.

Beispiel 2

1-[N-(4-Bromphenyl)carbamoyl]-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolinmonohydrat, Schmelzpunkt = Fp. 150 bis 151°C (weisses Pulver).

Beispiel 3:

1-[N-(4-Methoxyphenyl)carbamoyl]-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin, Schmelzpunkt = Fp. 126 bis 127°C (weisses Pulver).

Beispiel 4:

1-[N-(4-Nitrophenyl)carbamoyl]-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolinmonohydrat, Schmelzpunkt = Fp. 182 bis 185°C (hellgelbes Pulver).

Beispiel 5:

1-[N-(4-Carbäthoxyphenyl)carbamoyl]-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin, Schmelzpunkt = Fp. 153°C (weisses Pulver).

Beispiel 6:

1-[N-(4-Fluorphenyl)carbamoyl]-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin, Schmelzpunkt (Verunreinigung etwa 5%) = Fp. 172 bis 173°C.

Beispiel 7:**A. Herstellung von 1-[N-(4-Bromphenyl)carbamoyl]-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin**

Eine Lösung von 20,4 g (1,0 mol) 2-(2,3-Dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin in 300 ml Methylenchlorid wurde auf -65°C gekühlt und während 30 min eine Lösung von 19,8 g (1,0 mol) 4-Bromphenylisocyanat in 300 ml Methylenchlorid tropfenweise zuge-
setzt. Die Temperatur des Reaktionsgemisches liess man dann auf Raumtemperatur ansteigen und das Gemisch 2 h stehen, worauf sich ein Niederschlag bildete. Das Reaktionsgemisch wurde unter ver-
mindertem Druck zur Trockne eingedampft, der Rückstand aus Aceton umkristallisiert und lieferte 1-[N-(4-Bromphenyl)carba-
moyl]-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolinmonohydrat, Schmelzpunkt = Fp. 150 bis 151°C.

B. Über das n-Chlorcarbamoyladdukt von 2-(2,3-Dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin

Eine 17%ige Lösung von Phosgen in Toluol (3,2 g, die 0,5521 g, 0,00549 mol COCl₂ enthielten) in 15 ml trockenem Chloroform wurde langsam unter Rühren bei 0°C zu einer Lösung von 2,40 g (0,0115 mol) 2-(2,3-Dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin in 20 ml trockenem Chloroform zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 2 h bei Raumtemperatur stehengelassen, mit einem gleichen Volumen trockenem Diäthyläther verdünnt und schnell filtriert. Das Filtrat, welches das N-Chlorcarbamoyl-
addukt von 2-(2,3-Dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin enthielt, wurde mit 1,22 g (0,00714 mol) frisch destilliertem trockenem 4-Bro-
manilin behandelt und das Gemisch über Nacht bei Raumtempera-
tur stehengelassen, worauf das Dünnschichtchromatogramm zeigte, dass die Hauptverbindung das gewünschte Produkt war. Das
Gemisch wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand in einem Gemisch von wässrigem Natriumcarbonat und Dichlormethan aufgenommen. Die organische Schicht wurde mit
Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und zur Trockne eingedampft. Es verblieb ein Rückstand, der nach Reini-
gung, wie unter A beschrieben, 1-[N-(4-Bromphenyl)carbamoyl]-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin ergab, welches mit dem
in A beschriebenen identisch war.

Beispiele 8 bis 10

Nach Verfahren, die dem in Beispiel 1 beschriebenen analog waren wurden die folgenden Verbindungen hergestellt:

1-[N-(4-Methylphenyl)carbamoyl]-2-(2,3-dimethylanilino-methyl)-2-imidazolin, Schmelzpunkt = Fp. 154 bis 155°C;
1-[N-(4-Cyanophenyl)carbamoyl]-2-(2,3-dimethylanilinomethyl)-2-imidazolin, und
1-[N-(4-Bromphenyl)carbamoyl]-2-(2,3-dimethylanilinomethyl)-2-imidazolin, Schmelzpunkt = Fp. 161,6 bis 162,2°C.

Beispiel 11:

Unter Anwendung des Verfahrens von Beispiel 1, mit dem Un-
terschied, dass keine Umkristallisationsstufe verwendet wird, wurde
1-[N-(4-Dimethylsulfonamidophenyl)carbamoyl]-2-(2,3-dimethyl-

anilinomethyl)-2-imidazolin vom Schmelzpunkt = Fp. 151 bis 153°C hergestellt.

Beispiel 12:

Vollgesogene weibliche Zecken des Biarra-Stammes von *Boophi-
lus microplus* werden in Gruppen von 20 Zecken pro Konzentration
in flüssige Zubereitungen einer Verdünnungsreihe der zu prüfenden
Verbindung eingetaucht. Die Flüssigkeit wird unmittelbar vor dem
Versuch durch Verdünnen der zu prüfenden Verbindung mit Wasser
hergestellt. Die Bestandteile können in Form von Zubereitungen aus
mischbarem Öl oder aus Netzpulver vorliegen. Der für den Versuch
gewünschte Konzentrationsbereich wird durch weitere Verdünnung
der Stammlösung oder Flüssigkeit erhalten.

Die Zecken werden nach 10 min aus der Flüssigkeit entfernt und
mit der Rückseite auf doppelseitigem Klebestreifen aufgeklebt. Sie
bleiben 14 d in dieser Lage, worauf die Zahl der lebensfähige Eier
legenden Zecken ermittelt wird. Von dieser Zahl wird eine Regres-
sionslinie gezogen (Konzentration gegen Hemmung der Eierproduk-
tion in Prozenten) und die IR99 (Konzentration, bei welcher eine
99%ige Hemmung der Eierproduktion erfolgt) abgeleitet.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle
gezeigt:

Tabelle

Verbindung	Beispiel Nr.	IR99 (%)
1-[N-(4-Chlorphenyl)carbamoyl]-2-(2,3-dimethylanilinomethyl)-2-imidazolin	1	0,029
1-[N-(4-Bromphenyl)carbamoyl]-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin	2	0,0095
1-[N-(4-Methoxyphenyl)carbamoyl]-2-(2,3-dimethylphenoxy)-2-imidazolin	3	0,0038
1-[N-(4-Nitrophenyl)carbamoyl]-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolinhydrat	4	0,010
1-[N-(4-Carbäthoxyphenyl)carbamoyl]-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin	5	0,019

Die folgenden Zubereitungen werden genannt, um den Weg zu
zeigen, auf welchem die erfindungsgemässen pestiziden Verbindun-
gen auf die Schädlinge oder auf die Umgebung, die von den schäd-
lingen befallen wird, aufgebracht werden können:

Zubereitung 1:**Stäubepulver**

Wirkstoff	1,0 Gew.-Teile	20,0 Gew.-Teile
Talk	99,0 Gew.-Teile	80,0 Gew.-Teile
	100,0 Gew.-Teile	100,0 Gew.-Teile

Zubereitung 2:**Netzpulver**

Wirkstoff	25,0 Gew.-Teile
Natriumdicotylsulfosuccinat	1,0 Gew.-Teile
Dispersol ACA	2,0 Gew.-Teile
Kaolin	72,0 Gew.-Teile
	100,0 Gew.-Teile

*Zubereitung 3:**Wässrige Dispersion*

Wirkstoff	20,0 Gew.-Teile
Keltrol	0,4 Gew.-Teile
Natriumdioctylsulfosuccinat	0,5 Gew.-Teile
Wasser	79,1 Gew.-Teile
	<u>100,0 Gew.-Teile</u>

*Zubereitung 4:**Aufgusszubereitung*

Wirkstoff	5,0 Gew.-Teile
Dimethylformamid	85,0 Gew.-Teile
Rizinusöl	10,0 Gew.-Teile
	<u>100,0 Gew.-Teile</u>

*Zubereitung 5:**Fett*

Wirkstoff	6,0 Gew.-Teile
Vaseline	94,0 Gew.-Teile
	<u>100,0 Gew.-Teile</u>

*Zubereitung 6:*¹⁰ *Mischbares Öl*

Verbindung von Beispiel 3	10,0 Gew.-Teile
Aromasol H	70,0 Gew.-Teile
Nonylphenoläthoxylat	20,0 Gew.-Teile
	<u>100,0 Gew.-Teile</u>

Stabilität

Die Verbindung von Beispiel 1 hatte eine Halbwertszeit von grösser als 6 Monaten in einem wässrigen Medium vom pH 7, während diejenige von 2-(2,3-Dimethylphenoxy)-2-imidazolin etwa 2 Wochen betrug.