



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: A 01 N 43/50
A 61 K 31/415
C 07 D 233/20

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪ 642 821

⑳ Gesuchsnummer: 15575/77

⑦③ Inhaber:
The Wellcome Foundation Limited, London NW1
(GB)

㉒ Anmeldungsdatum: 19.12.1977

③① Priorität(en): 20.12.1976 GB 53059/76
20.12.1976 GB 53062/76
26.10.1977 GB 44485/77

⑦② Erfinder:
Frederick Charles Copp, Beckenham/Kent (GB)
Peter Terence Roberts, Berkhamsted/Herts (GB)
Alexander David Frenkel, Aston Clinton/Bucks
(GB)
David Collard, Beckenham/Kent (GB)

㉔ Patent erteilt: 15.05.1984

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.05.1984

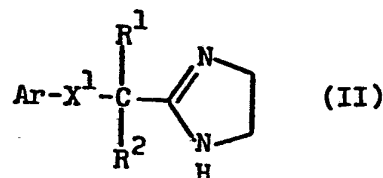
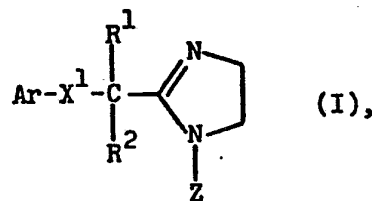
⑦④ Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich

⑤④ **Pestizide Zubereitungen, welche Imidazoline enthalten und deren Verwendung zum Bekämpfen von Schädlingen.**

⑤⑦ Die Verbindungen der Formel I können hergestellt werden, indem man eine Verbindung der Formel II oder deren Säureadditionssalze mit einem Isocyanat, einem Isothiocyanat, einem Keten oder einer Verbindung der Formel Z-X³, worin X³ eine abspaltbare Gruppe bedeutet, umsetzt.

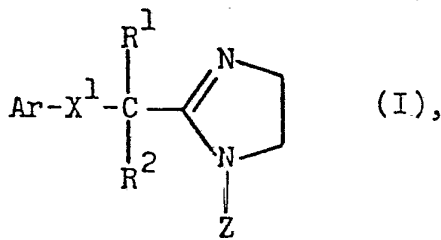
Die Substituenten in den Formeln I und II haben die im Patentanspruch 1 angegebenen Bedeutungen.

Die Verbindungen der Formel I sind wirksam gegen Arthropoden, insbesondere aus der Ordnung Acarina.



PATENTANSPRÜCHE

1. Pestizide Zubereitung, dadurch gekennzeichnet, dass sie als aktive Komponente eine Verbindung der Formel I



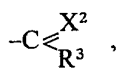
worin

Ar einen unsubstituierten oder ein-, zwei- oder dreifach durch Alkyl, Alkoxy, Halogen, Hydroxy, Cyano, Amino, Trifluormethyl oder Nitro substituierten Phenylrest, wobei die Substituenten gleich oder verschieden sind und wobei zwei beliebige benachbarte Kohlenstoffatome am Phenylring durch eine Kohlenstoffkette mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen verbunden sein können;

X¹ Sauerstoff oder NH;

R¹ und R², die gleich oder verschieden sind, Wasserstoff oder Alkyl; und

Z eine Gruppe der Formel SO_nR⁸ oder eine Gruppe der Formel



wobei

X² Sauerstoff, Schwefel oder NR⁴;

R³ Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy oder $-N \begin{array}{l} \nearrow R^5 \\ \searrow R^6 \end{array}$;

R⁴ Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy, Alkylthio, Arylthio

oder $-N \begin{array}{l} \nearrow R^5 \\ \searrow R^6 \end{array}$;

R⁵ und R⁶, die gleich oder verschieden sind, Wasserstoff, Alkyl, Aryl, -COR⁷ oder -SO₂R⁷ oder einer der Reste R⁵ und R⁶ Wasserstoff und der andere Cyclohexyl;

R⁷ Alkyl, Aryl, Alkoxy oder Aryloxy;

n 1 oder 2;

R⁸ Alkyl, Aryl oder $-N \begin{array}{l} \nearrow R^9 \\ \searrow R^{10} \end{array}$; und

R⁹ und R¹⁰, die gleich oder verschieden sind, Wasserstoff, Alkyl oder Aryl darstellen, bedeuten, vorausgesetzt, dass wenn Ar unsubstituiertes Phenyl, X¹ NH, R¹ und R² Wasserstoff, Z eine Gruppe der Formel

$-C \begin{array}{l} \nearrow X^2 \\ \searrow R^3 \end{array}$, wobei X² Sauerstoff entspricht, darstellen, R³

nicht Methyl bedeutet, oder ein Säureadditionssalz davon sowie einen Trägerstoff enthält.

2. Pestizide Zubereitung nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die aktive Komponente in einer Menge von 5 bis 80 Gew.-% bevorzugt in einer Menge von etwa 20 Gew.-%, berechnet als Base, vorliegt.

3. Pestizide Zubereitung nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie als aktive Komponente 1-N-Phenylcarbamoyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin oder ein Säureadditionssalz davon enthält.

4. Pestizide Zubereitung nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie als aktive Komponente 1-N-(α -Naphthyl)-carbamoyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin oder ein Säureadditionssalz davon enthält.

5. Pestizide Zubereitung nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie als aktive Komponente 1-

2

N-(4-Chlorphenyl)-carbamoyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin oder ein Säureadditionssalz davon enthält.

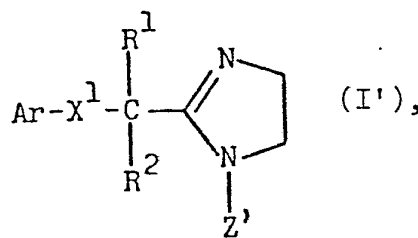
6. Pestizide Zubereitung nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie als aktive Komponente 1-N-(4-Cyanophenyl)-carbamoyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin oder ein Säureadditionssalz davon enthält.

7. Pestizide Zubereitung nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als aktive Komponente 1-N-Cyclohexylcarbamoyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin enthält.

8. Verfahren zum Bekämpfen von schädlichen Arthropoden, dadurch gekennzeichnet, dass man auf die Schädlinge oder die Umgebung der Schädlinge eine Verbindung der Formel I oder deren Säureadditionssalze aufbringt.

9. Verfahren nach Patentanspruch 8 zum Bekämpfen von Schädlingen aus der Ordnung Acarina.

10. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I'



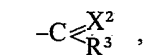
30 worin

Ar einen unsubstituierten oder ein-, zwei- oder dreifach durch Alkyl, Alkoxy, Halogen, Hydroxy, Cyano, Amino, Trifluormethyl oder Nitro substituierten Phenylrest, wobei die Substituenten gleich oder verschieden sind und wobei zwei beliebige benachbarte Kohlenstoffatome am Phenylring durch eine Kohlenstoffkette mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen verbunden sein können;

X¹ Sauerstoff oder NH;

R¹ und R², die gleich oder verschieden sind, Wasserstoff oder Alkyl; und

Z' eine Gruppe der Formel SO_nR⁸ oder eine Gruppe der Formel



45 wobei

X² Sauerstoff oder Schwefel;

R³ Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy oder $-N \begin{array}{l} \nearrow R^5 \\ \searrow R^6 \end{array}$;

50 R⁴ Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy, Alkylthio, Arylthio

oder $-N \begin{array}{l} \nearrow R^5 \\ \searrow R^6 \end{array}$;

R⁵ und R⁶, die gleich oder verschieden sind, Wasserstoff, Alkyl, Aryl, -COR⁷ oder -SO₂R⁷ oder einer der Reste R⁵ und R⁶ Wasserstoff und der andere Cyclohexyl;

R⁷ Alkyl, Aryl, Alkoxy oder Aryloxy;

n 1 oder 2;

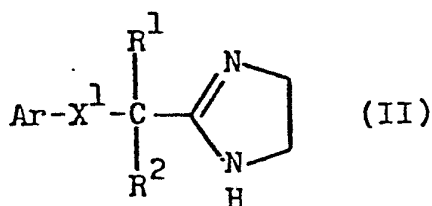
R⁸ Alkyl, Aryl oder $-N \begin{array}{l} \nearrow R^9 \\ \searrow R^{10} \end{array}$; und

60 R⁹ und R¹⁰, die gleich oder verschieden sind, Wasserstoff, Alkyl oder Aryl darstellen, bedeuten, vorausgesetzt, dass wenn Ar unsubstituiertes Phenyl, X¹ NH, R¹ und R² Wasserstoff, Z' eine Gruppe der

Formel $-C \begin{array}{l} \nearrow X^2 \\ \searrow R^3 \end{array}$, wobei X² Sauerstoff entspricht, darstellen,

R³ nicht Methyl bedeutet, sowie von deren Säureadditions-

salzen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel II



oder deren Säureadditionssalze mit einem Isocyanat, einem Isothiocyanat, einem Keten, oder einer Verbindung der Formel $Z'-X^3$, worin X^3 eine abspaltbare Gruppe bedeutet, umsetzt, und dass man gegebenenfalls eine erhaltene freie Base in ein Säureadditionssalz oder ein erhaltenes Säureadditionssalz in die freie Base überführt.

11. Verfahren nach Patentanspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel I' herstellt, worin Ar eine unsubstituierte oder ein- oder mehrfach durch Alkyl, vorzugsweise Methyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor, substituierte Phenylgruppe darstellt, wobei die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

12. Verfahren nach Patentanspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel I' herstellt, worin Ar eine disubstituierte Phenylgruppe, bevorzugt die 2,3-Dimethylphenylgruppe, bedeutet.

13. Verfahren nach einem der Patentansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel I' herstellt, worin Z' eine Gruppe der Formel $-C \begin{smallmatrix} X^2 \\ \ll \\ R^3 \end{smallmatrix}$,

wobei X^2 und R^3 die im Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung haben, darstellt.

14. Verfahren nach einem der Patentansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel I' herstellt, worin Z' eine Gruppe der Formel $-C(O)-NR^5R^6$, oder $-C(S)-NR^5R^6$, wobei R^5 und R^6 die im Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung haben, darstellt.

15. Verfahren nach Patentanspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel I' herstellt, worin R^5 Wasserstoff und R^6 Aryl bedeuten.

16. Verfahren nach Patentanspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel I' herstellt, worin R^6 Phenyl, 4-Chlorphenyl, 4-Cyanophenyl oder α -Naphthyl bedeutet.

17. Verfahren nach einem der Patentansprüche 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-N-Phenylcarbamoyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin oder ein Säureadditionssalz davon herstellt.

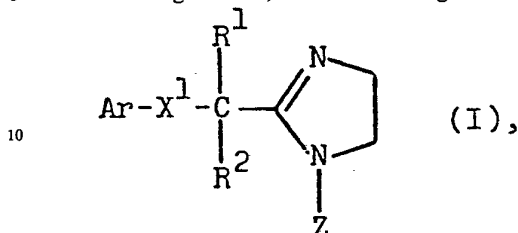
18. Verfahren nach einem der Patentansprüche 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-N-(α -Naphthyl)-carbamoyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin oder ein Säureadditionssalz davon herstellt.

19. Verfahren nach einem der Patentansprüche 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-N-(4-Chlorphenyl)-carbamoyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin oder ein Säureadditionssalz davon herstellt.

20. Verfahren nach einem der Patentansprüche 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-N-(4-Cyanophenyl)-carbamoyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin oder ein Säureadditionssalz davon herstellt.

Die Erfindung betrifft pestizide Zubereitungen, welche neue Imidazoline enthalten, deren Verwendung zum Bekämpfen von Schädlingen und ein Verfahren zur Herstellung eines Teils dieser Verbindungen.

Es wurde gefunden, dass Verbindungen der Formel I



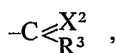
wörin

Ar einen unsubstituierten oder ein-, zwei- oder dreifach durch Alkyl, Alkoxy, Halogen, Hydroxy, Cyano, Amino-, Trifluormethyl oder Nitro substituierten Phenylrest, wobei die Substituenten gleich oder verschieden sind und wobei zwei beliebige benachbarte Kohlenstoffatome am Phenylring durch eine Kohlenstoffkette mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen verbunden sein können;

X^1 Sauerstoff oder NH;

R^1 und R^2 , die gleich oder verschieden sind, Wasserstoff oder Alkyl; und

Z eine Gruppe der Formel SO_nR^8 oder eine Gruppe der Formel



wobei

X^2 Sauerstoff, Schwefel oder NR^4 ;

R^3 Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy oder $-N \begin{smallmatrix} R^5 \\ \ll \\ R^6 \end{smallmatrix}$

R^4 Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy, Alkylthio, Arylthio

oder $-N \begin{smallmatrix} R^5 \\ \ll \\ R^6 \end{smallmatrix}$

R^5 und R^6 , die gleich oder verschieden sind, Wasserstoff, Alkyl, Aryl, $-COR^7$ oder $-SO_2R^7$ oder einer der Reste R^5 und R^6 Wasserstoff und der andere Cyclohexyl;

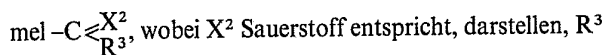
R^7 Alkyl, Aryl, Alkoxy oder Aryloxy;

n 1 oder 2;

R^8 Alkyl, Aryl oder $-N \begin{smallmatrix} R^9 \\ \ll \\ R^{10} \end{smallmatrix}$; und

R^9 und R^{10} , die gleich oder verschieden sind, Wasserstoff, Alkyl oder Aryl darstellen,

bedeuten, vorausgesetzt, dass, wenn Ar unsubstituiertes Phenyl, X^1 NH, R^1 und R^2 Wasserstoff, Z eine Gruppe der Formel



wobei X^2 Sauerstoff entspricht, darstellen, R^3 nicht Methyl bedeutet, sowie deren Säureadditionssalze gegenüber Arthropoden, insbesondere solchen der Ordnung Acarina, wirksam sind.

Aus der Helv. Chim. Acta 1951, 34, 1-17 ist 1-(Methyl-carbonyl)-2-(anilino-methyl)-2-imidazolin bekannt. In dieser Literaturstelle werden jedoch keine Angaben über die biologische Aktivität dieser Verbindung gemacht.

Unter Halogen werden in Formel I insbesondere Chlor, Brom und Jod verstanden. Die Alkyl- und Alkoxygruppen weisen in der Regel jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatome auf. Bestimmte Verbindungen der Formel I können in ihren solvatisierten Formen vorliegen. Die Gruppe Ar in Formel I ist vorzugsweise unsubstituiert oder ist durch Alkyl, vorzugsweise Methyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor, substituiert.

Unter Arylgruppen werden im vorliegenden Fall im allgemeinen unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach substituiertes Phenyl oder Naphthyl verstanden, wobei die Substituenten gleich oder verschieden sein können und wobei als Substituenten bevorzugt Alkyl, Alkoxy, Halogen, Nitro, Cyano und Amino in Betracht kommen.

Zu den bevorzugten Verbindungen der Formel I zählen diejenigen, worin:

(A) Ar Phenyl oder 2,3-Dimethylphenyl; und/oder

(B) Z eine Gruppe der Formel $-C \begin{smallmatrix} \ll X^2 \\ R^3 \end{smallmatrix}$, worin X^2 Sauer-

stoff oder Schwefel und R^3 NR^5R^6 bedeuten, darstellt.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind: 1-N-Phenylcarbamoyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin;

1-N-(α -Naphthyl)-carbamoyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin;

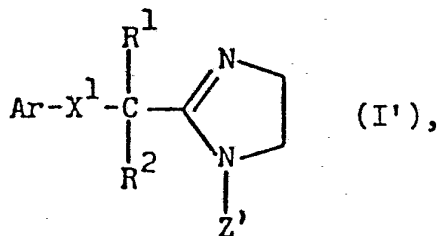
1-N-(4-Chlorphenyl)-carbamoyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin; und

1-N-(4-Cyanophenyl)-carbamoyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin.

Die Verbindungen der Formel I und deren Säureadditionssalze zeichnen sich durch ihre Wirksamkeit gegenüber Arthropoden, im besonderen gegenüber der Ordnung Acarina, aus. Die Verbindungen der Formel I können zur Bekämpfung von Schädlingen der Arten Rhipicephalus appendiculatus, Boophilus decoloratus, Boophilus microplus, Rhipicephalus evertsi, Amblyomma hebraeum, Psoroptes ovis und Hyalomma bei Tieren und Tetranychus bei Pflanzen verwendet werden.

Die Verbindungen der Formel I können nach für Verbindungen mit analoger Struktur bekannten Methoden hergestellt werden.

Zu einem Teil der Verbindungen der Formel I, nämlich zu den Verbindungen der Formel I'



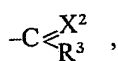
worin

Ar einen unsubstituierten oder ein-, zwei- oder dreifach durch Alkyl, Alkoxy, Halogen, Hydroxy, Cyano, Amino, Trifluormethyl oder Nitro substituierten Phenylrest, wobei die Substituenten gleich oder verschieden sind und wobei zwei beliebige benachbarte Kohlenstoffatome am Phenylring durch eine Kohlenstoffkette mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen verbunden sein können;

X^1 Sauerstoff oder NH;

R^1 und R^2 , die gleich oder verschieden sind, Wasserstoff oder Alkyl; und

Z' eine Gruppe der Formel $SO_n R^8$ oder eine Gruppe der Formel



wobei

X^2 Sauerstoff oder Schwefel;

R^3 Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy oder $-N \begin{smallmatrix} R^5 \\ R^6 \end{smallmatrix}$;

4

R^4 Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy, Alkylthio, Arylthio

oder $-N \begin{smallmatrix} R^5 \\ R^6 \end{smallmatrix}$;

5 R^5 und R^6 , die gleich oder verschieden sind, Wasserstoff, Alkyl, Aryl, $-COR^7$ oder $-SO_2R^7$ oder einer der Reste R^5 und R^6 Wasserstoff und der andere Cyclohexyl;

R^7 Alkyl, Aryl, Alkoxy oder Aryloxy; n 1 oder 2;

10

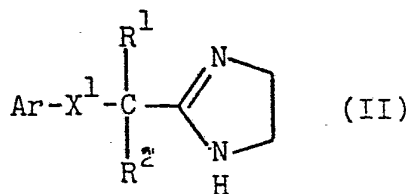
R^8 Alkyl, Aryl oder $-N \begin{smallmatrix} R^9 \\ R^{10} \end{smallmatrix}$; und

R^9 und R^{10} , die gleich oder verschieden sind, Wasserstoff, Alkyl oder Aryl darstellen,

15 bedeuten, vorausgesetzt, dass, wenn Ar unsubstituiertes Phenyl, X^1 NH, R^1 und R^2 Wasserstoff, Z' eine Gruppe der

Formel $-C \begin{smallmatrix} \ll X^2 \\ R^3 \end{smallmatrix}$, wobei X^2 Sauerstoff entspricht, darstel-

20 len, R^3 nicht Methyl bedeutet, sowie zu deren Säureadditionssalzen, gelangt man erfindungsgemäss ausgehend von zwei-substituierten Imidazolin der Formel II



30

oder deren Säureadditionssalzen mit Hilfe einer Additionsreaktion unter Verwendung eines Isocyanats, eines Isothiocyanats oder eines Ketens oder aber mit Hilfe einer Substitutionsreaktion unter Verwendung einer Verbindung der Formel III

35



worin X^3 eine abspaltbare Gruppe bedeutet.

40 Verwendet man für die Additionsreaktion ein Isocyanat oder ein Isothiocyanat, so erhält man eine Verbindung der Formel I', worin Z' eine N-substituierte Carbamoyl- oder Thiocarbamoylgruppe bedeutet; führt man die Umsetzung mit einem Ketens durch, so erhält man eine Verbindung der

45 Formel I', worin Z' eine Acylgruppe bedeutet. Als Verbindungen der Formel III für die Durchführung der Substitutionsreaktion kommen bevorzugt Säurechloride oder Halogenformate, d.h. Verbindungen, worin X^3 Halogen be-

50 deutet, Säureanhydride, d.h. Verbindungen der Formel III, worin X^3 eine Acylgruppe bedeutet, Carbamate, Iminoester, Thiocarbamate oder Iminothioester, d.h. Verbindungen der Formel III, worin X^3 Alkoxy- oder Alkylthio bedeutet, oder gemischte Anhydride, beispielsweise Verbindungen der Formel III, worin X^3 Sulfonyloxy bedeutet, in Betracht.

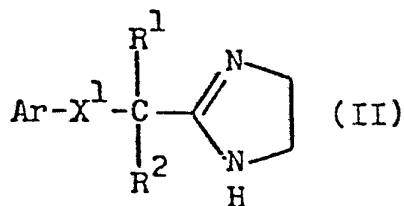
55 Bei einer bevorzugten Anwendungsform der oben genannten Substitutionsreaktionen zur Herstellung von Verbindungen der Formel I', worin Z' eine Thiocarbamoylgruppe bedeutet, kann man die als Ausgangsmaterial verwendete Verbindung der Formel II mit einer Verbindung der Formel III umsetzen, worin Z' eine Thiocarbamoylgruppe und X^3 eine Aminogruppe bedeuten, d.h. die Verbindung der Formel III ist ein Thioharnstoff.

60 Die Umsetzung kann gegebenenfalls in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel, z. B. Chloroform oder Methylchlorid, vorzugsweise in Gegenwart einer Base, z. B. einem Alkalimetallhydroxyd, einem Alkalimetallcarbonat oder einer tertiären organischen Base, wie Triäthylamin, Pyridin oder einem substituierten Pyridin oder Piperidin,

65

z. B. Pentamethylpiperidin oder Tetramethylpiperidin, und allgemein bei einer Temperatur von -70 bis $+120^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise von -10 bis $+40^{\circ}\text{C}$, durchgeführt werden.

Verbindungen der Formel I, worin $X^2 - \text{NR}^4$ bedeutet, können analog zum obenbeschriebenen Verfahren hergestellt werden, d. h. ausgehend von zwei-substituierten Imidazolinen der Formel II



oder deren Säureadditionssalzen mit Hilfe einer Additionsreaktion unter Verwendung eines Carbodiimids oder aber mit Hilfe einer Substitutionsreaktion unter Verwendung einer Verbindung der Formel III

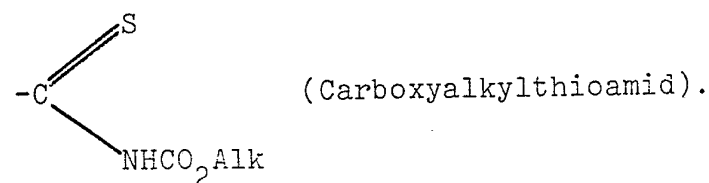
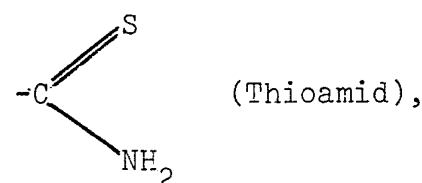
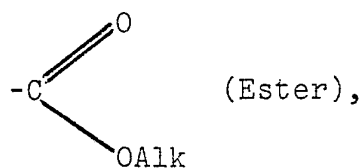
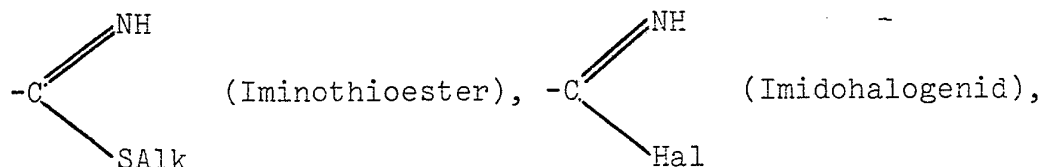
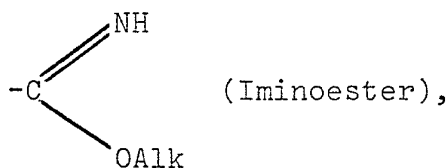


worin X^3 eine abgespaltbare Gruppe und Z'' eine Gruppe der Formel



ist, wobei

$X^2 - \text{NR}^4$ bedeutet und

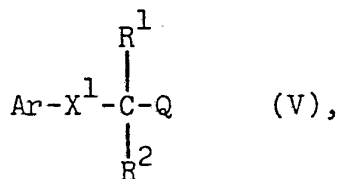


R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Verbindungen der Formel I, insbesondere solche, worin Z keine stark elektronenanziehende Gruppe darstellt, können weiter hergestellt werden, indem man ein Äthylendiamin der Formel IV

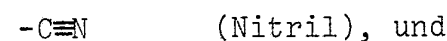
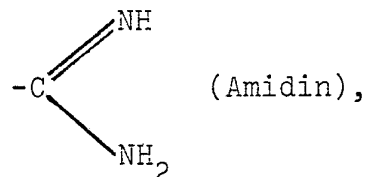
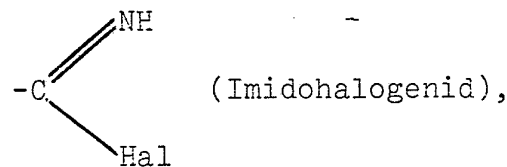
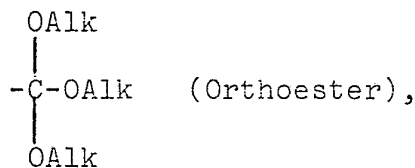


oder ein Salz davon, mit einer geeigneten Phenoxyalkyl- oder Anilinoalkylcarbonsäure oder einem reaktiven Derivat davon, z. B. einem Iminoester, Iminothioester, Imidohalogenid, Ester, Amidin, Thioamid, Nitril oder Alkoxy-carbonylthioamid umsetzt. Diese Phenoxyalkyl- oder Anilinoalkylcarbonsäuren bzw. deren reaktive Derivate können durch die Formel V



worin Q eine Carboxylgruppe oder ein reaktives Derivat davon bedeutet, dargestellt werden. Die Gruppe Q bildet bei Reaktion mit dem Äthylendiamin der Formel IV den Imidazolinring in der Formel I.

Zu den reaktiven Derivaten der Carboxylgruppe in Verbindung der Formel V zählen z. B. die folgenden Gruppen:



In den obenstehenden Formeln bedeutet Alk eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

Die Bedingungen, unter denen diese Reaktion durchgeführt werden kann, hängt selbstverständlich von der Natur der eingesetzten Ausgangsmaterialien ab. Dabei kann ein flüssiges Medium an- oder abwesend sein; hohe oder niedrige Temperaturen können ebenso wie verschiedene Drücke angewendet werden.

Wird als Carbonsäurederivat ein Iminoester eingesetzt, so liegt dieser vorzugsweise in Form eines Säureadditionssalzes, z. B. eines Hydrohalogenids, vor. Diese Verbindungen können beispielsweise ausgehend von dem entsprechenden Nitril durch Umsetzung mit einem geeigneten wässrigen Alkanol, z. B. Äthanol oder Methanol, in Gegenwart von trockenem Diäthyläther oder Chloroform und Halogenwasserstoff bei niedriger Temperatur hergestellt werden. Die Reaktion kann im allgemeinen bei einer Temperatur im Bereich von -20°C bis Raumtemperatur durchgeführt werden. Die Umsetzung mit einem Äthylendiamin der Formel IV wird bevorzugt in einem inerten wasserfreien Medium, beispielsweise Chloroform, Methylenchlorid oder Äther, durchgeführt. Die Reaktionspartner werden vorzugsweise bis zur vollständigen Umsetzung unter Rückfluss erhitzt.

Werden als Vorstufen der Formel V Thioiminoester verwendet, so können diese in Form von Säureadditionssalzen aus den entsprechenden Nitrilen durch Umsetzung mit einem Alkalimercaptan und einem Halogenwasserstoffgas bei niedriger Temperatur (etwa 0°C) in Gegenwart von trockenem Diäthyläther hergestellt werden. Der so erhaltene Iminothioester kann dann, zweckmässigerweise in Form des rohen Reaktionsproduktes, mit einem Äthylendiamin der Formel IV umgesetzt werden, wobei die Reaktion bei der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches durchgeführt wird.

Wird als Vorstufe der Formel V ein Ester verwendet, so wird dieser zweckmässigerweise aus der entsprechenden Säure mittels bekannter Methoden hergestellt werden. Die Säure selbst kann aus dem entsprechenden Nitril erhalten werden. Die Estervorstufe kann dann mit einem Äthylendiamin der Formel IV, vorzugsweise in Gegenwart eines flüssigen Mediums, welches polar oder nichtpolar sein kann, durchgeführt. Die Durchführung der Umsetzung erfolgt vorzugsweise bei erhöhter Temperatur.

Geht man bei der Herstellung der Verbindungen der Formel I von Imidohalogeniden der Formel V aus und setzt diese mit einem Äthylendiamin der Formel IV um, so wird die Umsetzung vorzugsweise unter wasserfreien Bedingungen in Gegenwart oder Abwesenheit eines Säureakzeptors und gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Das Reaktionsgemisch kann ein polares oder nichtpolares flüssiges Medium, z. B. einen niederen Alkohol oder einen Äther, enthalten.

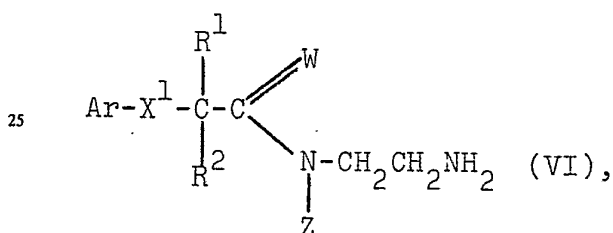
Geht man von einem Amidin der Formel V in Form der Base oder eines Säureadditionssalzes aus, so wird das Amidin bevorzugt in eine Verbindung der Formel I übergeführt, indem man es unter Rückfluss mit einem Äthylendiamin der Formel V in Gegenwart eines polaren oder nichtpolaren flüssigen Mediums, z. B. eines niederen Alkanols, bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung unter Rückfluss erhitzt. Das Amidin der Formel V kann seinerseits nach bekannten Methoden hergestellt werden, es wird jedoch zweckmässigerweise durch Umsetzung des entsprechenden Iminoesters mit Ammoniak hergestellt.

Die Thioamide und Amide der Formel V können aus den entsprechenden Nitrilen oder mit Hilfe anderer geeigneter Methoden hergestellt werden und anschliessend durch Erhitzen mit einem Äthylendiamin der Formel IV bei Rückflusstemperatur oder höherer Temperatur in Gegenwart oder

Abwesenheit eines polaren oder nichtpolaren Lösungsmittels in eine Verbindung der Formel I übergeführt werden. Zweckmässigerweise werden die Umsetzungen teilweise unter vermindertem Druck durchgeführt, um so die Entfernung von Ammoniak und/oder Schwefelwasserstoff aus dem Reaktionsgemisch einzuleiten.

Geht man von einem Nitril der Formel V aus, so wird dieses in Gegenwart oder Abwesenheit eines flüssigen Mediums mit einem Äthylendiamin der Formel IV oder einem Salz davon umgesetzt. Die Reaktion kann in Gegenwart von Schwefelwasserstoff durchgeführt werden. Das Reaktionsgemisch, dem ein flüssiges Medium z. B. ein niederes Alkanol, zugesetzt werden kann, kann auf Rückflusstemperatur oder eine höhere Temperatur in einem geschlossenen Gefäss, gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten Gases, wie Stickstoff, erhitzt werden.

Verwendet man für die Umsetzung mit Äthylendiamin als Vorstufe der Formel V die Carbonsäure, den Ester oder das Thioamid, so kann das entstehende Zwischenprodukt, z. B. ein Acyläthylendiamin der Formel VI

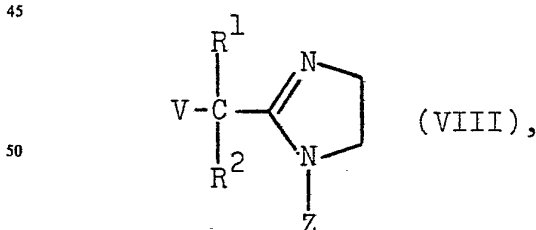


worin W Sauerstoff oder Schwefel bedeutet, isoliert werden, worauf diese Verbindungen selbst in situ in Verbindungen der Formel I übergeführt werden können, was im allgemeinen entweder durch eine separate Behandlung mit einem wasserabspaltenden Mittel, wie Calciumoxyd, oder durch Fortsetzung der Reaktion unter den ursprünglichen Bedingungen bis zur vollständigen Umsetzung zur Verbindung der Formel I geschehen kann.

Die Verbindungen der Formel I können ausserdem hergestellt werden, indem man ein Phenol oder ein Amin der Formel VII



oder ein O- oder N-Metallderivat davon, mit einer Verbindung der Formel VIII



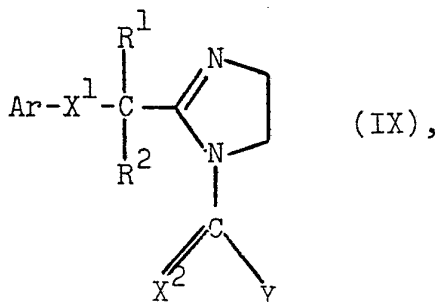
worin V eine von einer anorganischen oder organischen Säure abgeleitete abspaltbare Gruppe bedeutet, umgesetzt. Für V sind die folgenden Bedeutungen als Beispiele zu nennen:

Halogen, wie Chlor, Jod oder Brom, Alkylsulfonyloxy oder Arylsulfonyloxy, wie p-Toluolsulfonyloxy.

Die Verbindungen der Formel VIII können in Form der freien Basen oder ihrer Säureadditionssalze vorliegen. Die Umsetzung wird allgemein in einem inerten flüssigen Medium, welches vorzugsweise eine polare Flüssigkeit, wie Acetonitril oder Isopropanol, ist, durchgeführt. Als flüssiges Medium kommen weiterhin z. B. Dimethylsulfoxyd, Sulfolan, Methyläthylketon, Dimethylformamid, Aceton, Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidon oder Mischungen dieser Verbindungen in Betracht. Bedeutet V in der Verbindung der Formel VIII Chlor, so ist es vorteilhaft, dem Reak-

tionsgemisch eine kleine katalytisch wirksame Menge eines Jodsalzes, z. B. Natriumjodid, oder einen Phasentransferkatalysator, z. B. ein quaternäres Ammoniumsalz, wie Benzyltrimethylammoniumchlorid, zuzusetzen. Die Reaktionsteilnehmer können miteinander unter einer inerten Atmosphäre, wie Stickstoff, bei der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches erhitzt werden.

Diejenigen Verbindungen der Formel I, worin Z einer Gruppe $-C \begin{smallmatrix} \nearrow X^2 \\ \searrow R^3 \end{smallmatrix}$, wobei R^3 Alkoxy, Aryloxy oder $-NR^5R^6$ bedeutet, entspricht, können ausserdem hergestellt werden, indem man eine Verbindung der Formel IX

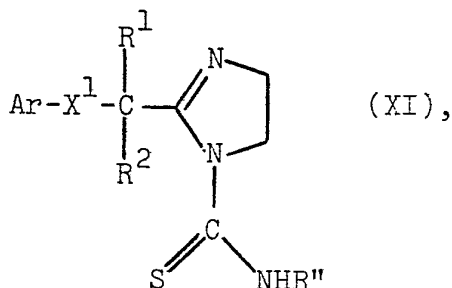


worin Y eine absplaltbare Gruppe, z. B. Halogen, Acyl, Alkoxy, Alkylthio, S^- , SH, Sulfonyloxy oder Carbalkoxy, bedeutet, mit einer aktiven wasserstoffhaltigen Verbindung der Formel X



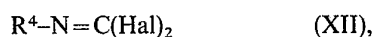
worin R^{11} Alkoxy, Aryloxy oder $-NR^5R^6$ bedeutet, umgesetzt.

Eine besondere Ausführungsform dieser Methode kann auf die Herstellung von Verbindungen der Formel I, worin Z eine Carbamoylgruppe bedeutet, angewendet werden, derart, dass man eine Verbindung der Formel IX, worin Y einer Gruppe $-SR''$, wobei R'' Alkyl bedeutet, entspricht und X^2 die Gruppe NR^4 darstellt, mit einer geeigneten aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung der Formel X umsetzt. Die als Vorstufen dienenden Verbindungen der Formel IX, worin Y die Gruppe $-SR''$ und X^2 die Gruppe NR^4 bedeuten, können ihrerseits aus Verbindungen der Formel XI



erhalten werden.

Diejenigen Verbindungen der Formel I, worin Z einer Gruppe der Formel $C \begin{smallmatrix} \nearrow X^2 \\ \searrow R^3 \end{smallmatrix}$, wobei R^3 die oben angegebene Bedeutung hat, und X^2 einer Gruppe NR^4 entspricht, können ausserdem hergestellt werden, indem man eine Verbindung der Formel II mit einem Inidoyldihalogenid der Formel XII



worin Hal Chlor, Brom oder Jod bedeutet, umgesetzt. Bei dieser Reaktion entsteht ein Zwischenprodukt der Formel IX, worin X^2 die Gruppe NR^4 und Y Hal bedeutet, entsteht, welches dann in eine Verbindung der Formel I mit Hilfe der oben beschriebenen Methode umgewandelt werden kann.

Die Verbindungen der Formel I können in Form der freien Base oder in Form eines Säureadditionssalzes aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden. Die Basen können dann in ihre Säureadditionssalze unter Anwendung bekannter Methoden mit Hilfe geeigneter Säuren übergeführt werden. Andererseits können erhaltene Salze dieser Verbindungen in die freien Basen oder in andere Säureadditionssalze übergeführt werden.

Für die Verwendung als Pestizid können die Verbindungen der Formel I in Form der freien Basen oder in Form ihrer Säureadditionssalze angeboten werden. Geeignete Säureadditionssalze der Verbindungen der Formel I sind beispielsweise die Hydrohalogenide, Sulfate, Nitrate, Phosphate, Thiocyanate, Acetate, Propionate, Stearate, Naphthenate, Perchlorate, Benzoate, Methansulfonate, Athansulfonate, Tosylate und Benzolsulfonate.

Die Verbindungen der Formel I können verwendet werden, um Insekten, Zecken, Milben und andere Arthropoden einschliesslich frei lebende Arthropoden und solche, welche als Ectoparasiten auf Pflanzen, Säugetieren und Vögeln leben, zu bekämpfen. Sie können allein oder in Verbindung mit einem oder mehreren Zusatzstoffen eingesetzt werden. Als Zusatzstoffe kommen beispielsweise Trägerstoffe, wie sie üblicherweise in der Formulierungstechnik verwendet werden, in Betracht, z. B. Netzmittel, Verdünnungsmittel, Stabilisatoren, Dickungsmittel, Emulgatoren, Dispergiermittel, oberflächenaktive Substanzen oder andere Standardträgerstoffe.

Die Formulierungen können in Form einer wässrigen Lösung eines Säureadditionssalzes einer Verbindung der Formel I oder als Suspension einer Verbindung der Formel I in Wasser vorliegen; sie können allein oder in Verbindung mit geeigneten oberflächenaktiven Substanzen eingesetzt werden. Die Formulierung selbst kann allein oder mit Wasser verdünnt zur Anwendung auf die Schädlinge oder ihre unmittelbare Umgebung angewendet werden, was durch Aufsprühen oder Tauchen geschehen kann.

Die Formulierungen können ausserdem in Form eines mischbaren Öls vorliegen, welches eine Verbindung der Formel I in Form der freien Base oder zusammen mit einer äquimolaren Menge einer geeigneten organischen Säure, z. B. Ölsäure oder Naphthensäure, um ein in organischen Lösungsmitteln lösliches Salz zu erhalten, und Emulgatoren enthält. Diese mischbaren Öle können als Emulsion durch Aufsprühen oder Tauchen angewendet werden.

Die Formulierungen können ausserdem in Form nichtwässriger Lösungen oder Suspensionen von Verbindungen der Formel I in einem geeigneten organischen Medium für die direkte Anwendung durch die sogenannte «Aufgussmethode» vorliegen. Ausserdem können die Formulierungen in Form von Netzpulvern zur Verdünnung mit Wasser und Anwendung durch Tauchen oder Aufsprühen konfektioniert werden. Andere feste Zubereitungen können zur direkten Anwendung ohne Verdünnung eingesetzt werden; hierzu zählen Stäube, Pulver und Granulate.

Als weitere Zubereitungsformen kommen z. B. Pasten, Fette oder Gele, welche eine Verbindung der Formel I und einen geeigneten Trägerstoff enthalten, in Betracht; sie können durch Aufstreichen auf den infizierten Bereich angewendet werden. Die Verbindungen der Formel I in Form der freien Basen oder ihrer Säureadditionssalze sind in den pestiziden Formulierungen, vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 80 Gew.-%, berechnet als Base, vorhanden, wobei beson-

ders bevorzugte Formulierungen etwa 20 Gew.-%, berechnet als Base, enthalten. Die Konzentration, in welcher eine Verbindung der Formel I auf die Schädlinge oder ihre direkte Umgebung aufgebracht werden, liegt allgemein im Bereich von 0,001 bis 20 Gew.-%, berechnet als Base.

Aus dem Vorhergehenden ist zu entnehmen, dass die folgenden neuartigen Merkmale beansprucht werden sollen:

(a) Pestizide Zubereitungen, welche neue, substituierte Phenoxyalkyl- oder Anilinoalkylimidazoline der Formel I oder deren Säureadditionssalze und einen Trägerstoff enthalten;

(b) ein Verfahren zur Herstellung neuer Verbindungen der Formel I' und von deren Säureadditionssalzen und

(c) Verfahren zum Bekämpfen von schädlichen Arthropoden, insbesondere solchen der Ordnung Acarina, durch Anwendung einer Verbindung der Formel I auf die Schädlinge oder deren Umgebung;

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1

Herstellung von 2-(2,3-Dimethylphenoxy-methyl)-1-acetyl-2-imidazolin

Eine Lösung von 3,0 ml (0,032 Mol) Essigsäureanhydrid in 10 ml Diäthyläther wurde tropfenweise während 10 Minuten zu einer gerührten Suspension von 6,12 g (0,030 Mol) 2-(2,3-Dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin (hergestellt aus 0-Äthyl-2,3-dimethylphenoxyacetiminoester und Äthylendiamin) in 100 ml Diäthyläther zugesetzt und das Gemisch gekühlt, um es bei einer Temperatur unter 20 °C zu halten. Nach zweistündigem Rühren wurde das Reaktionsgemisch filtriert und der Niederschlag aus Aceton umkristallisiert. Man erhielt weisse Kristalle von 2-(2,3-Dimethylphenoxy-methyl)-1-acetyl-2-imidazolin, Schmelzpunkt 127 bis 130 °C.

Analyse:

berechnet: C 68,27 H 7,37 N 11,37%

gefunden: C 68,13 H 7,44 N 11,13%

Beispiel 2

2-(2,3-Dimethylphenoxy-methyl)-1-N,N-dimethylthiocarbamoyl-2-imidazolin

Eine Lösung von 2,47 g (0,020 Mol) Dimethylthiocarbamoylchlorid in 10 ml Chloroform wurde tropfenweise während 10 Minuten zu einer gerührten Lösung von 4,08 g (0,020 Mol) 2-(2,3-Dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin, hergestellt wie in Beispiel 1, und 2,0 g (0,20 Mol) Triäthylamin in 50 ml Chloroform zugesetzt und gekühlt, um die Temperatur des Gemisches unter 5 °C zu halten. Man liess dann die Temperatur auf Zimmertemperatur ansteigen. Schliesslich wurde das Reaktionsgemisch 5 Stunden auf Rückflusstemperatur erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde aus Isopropanol umkristallisiert und ergab weisse Kristalle von 2-(2,3-Dimethylphenoxy-methyl)-1-(N,N-dimethylthiocarbamoyl)-2-imidazolin, Schmelzpunkt 124 bis 127 °C.

Analyse:

berechnet: C 61,84 H 7,27 N 14,42%

gefunden: C 62,15 H 7,64 N 14,35%

Beispiel 3

2-(2,3-Dimethylphenoxy-methyl)-1-(N-methylthiocarbamoyl)-2-imidazolin

Eine Lösung von 1,46 g (0,20 Mol) Methylisothiocyanat in 10 ml Chloroform wurde tropfenweise während 10 Minuten zu einer gerührten Lösung von 4,08 g (0,020 Mol) 2-(2,3-Dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin, hergestellt wie in Beispiel 1, in 50 ml Chloroform zugegeben und gekühlt, um

die Reaktionstemperatur unter 5 °C zu halten. Man liess das Reaktionsgemisch sich auf Zimmertemperatur erwärmen und schliesslich wurde 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Chloroform wurde dann im Vakuum abgedampft und der Rückstand aus Isopropanol umkristallisiert. Man erhielt weisse Kristalle von 2-(2,3-Dimethylphenoxy-methyl)-1-N-methylthiocarbamoyl-2-imidazolin, Schmelzpunkt ca. 100 °C (Zers.).

¹H-NMR (Deuteriochloroform-Tetramethylsilan interner Standard):

8,1 bis 8,3δ	1H	breites Singulett
6,8 bis 7,2δ	3H	Multiplett
5,0 δ	2H	Singulett
15		NMR-Spektrum stimmt mit der vorgeschlagenen Struktur überein
3,6 bis 4,5δ	4H	Multiplett
3,1 δ	3H	Dublett
20 2,2 δ	6H	Dublett

Beispiel 4

1-N-Phenylcarbomoyl-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 gekühlt und eine Lösung von 2,84 g (0,024 Mol) Phenylisocyanat in 10 ml Methylenchlorid tropfenweise zugesetzt. Es bildete sich rasch ein weisser Niederschlag. Nach der Zugabe wurde das Rühren 2 bis 3 Stunden bei 0 °C fortgesetzt, dann das Reaktionsgemisch bis auf Zimmertemperatur erwärmen 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. Man erhielt weisse Kristalle von 1-N-Phenylcarbomoyl-2-(2,3-dimethylanilinomethyl)-2-imidazolin (0,735 H₂O), Schmelzpunkt 137 °C.

Beispiel 5

1-N-(2,3-Dimethylphenoxy-carbonyl)-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin

3,0 g (0,0147 Mol) 2-(2,3-Dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin wurden in ca. 40 ml trockenem Chloroform gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu der gekühlten, gerührten Lösung wurden dann 2,07 g (0,0147 Mol) Tetramethylpiperidin in etwa 7 ml trockenem Chloroform zugesetzt. 2,71 g (0,0147 Mol) 2,3-Dimethylphenylchlorformiat (als eine 30 gew./vol.%ige Lösung in Benzol) wurden langsam zugegeben. Es bildete sich ein weisser Niederschlag und das Rühren wurde 2 Stunden bei 0 °C fortgesetzt, worauf man die Temperatur des Reaktionsgemisches auf Zimmertemperatur ansteigen liess. Durch Zugabe von trockenem Aceton wurde Tetramethylpiperidin-hydrochlorid ausgefällt und durch Filtrieren entfernt. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck zur Trockne eingedampft und der weisse Rückstand aus Propan-2-ol umkristallisiert. Man erhielt 1-N-(2,3-Dimethylphenoxy-carbonyl)-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin, Schmelzpunkt 126 bis 127 °C.

Beispiele 6 bis 27

Analog den in den Beispielen 1 bis 5 beschriebenen Verfahren werden ebenfalls die Verbindungen der Beispiele 6 bis 27 hergestellt:

Beispiel 6

1-N-Methyloxycarbonyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin, Schmelzpunkt 120 °C.

Beispiel 7

1-N-Methylcarbamoyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin, Schmelzpunkt 147 bis 150 °C (Zers.)

Beispiel 8

1-N-Phenylthiocarbamoyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin, Schmelzpunkt 102 bis 104 °C.

Beispiel 9

1-N-4-Toluolsulfonylcarbamoyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin, Schmelzpunkt 120 °C.

Beispiel 10

1-N-(α -Naphthyl)-carbamoyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin, Schmelzpunkt 156 bis 158 °C.

Beispiel 11

1-N-(4-Chlorphenyl)carbamoyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin, Schmelzpunkt 132 °C.

Beispiel 12

1-N-(4-Cyanophenyl)carbamoyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin, Schmelzpunkt 172 bis 174 °C.

Beispiel 13

1-N-Phenylcarbamoyl-2-phenoxy-methyl-2-imidazolin, Schmelzpunkt 170 °C.

Beispiel 14

1-N,N-Diphenylcarbamoyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin, Schmelzpunkt 143 bis 145 °C.

Beispiel 15

1-N-p-Tolylcarbamoyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin, Schmelzpunkt 137 °C.

Beispiel 16

1-N-Phenylcarbamoyl-2-(α -phenoxyäthyl)-2-imidazolin, Schmelzpunkt 159 °C.

Beispiel 17

1-N-(α -Naphthyl)carbamoyl-2-phenoxy-methyl-2-imidazolin, Schmelzpunkt 160 bis 163 °C.

Beispiel 18

1-N-Cyclohexylcarbamoyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin, Schmelzpunkt 63 °C.

Beispiel 19

1-N-Phenylcarbamoyl-2-(2-chloranilinomethyl)-2-imidazolin, Schmelzpunkt 169 °C.

Beispiel 20

1-(N-Phenyl-N-methyl)carbamoyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin, Schmelzpunkt 112 °C.

Beispiel 21

1-N-Phenylcarbamoyl-2-(α,α -dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin, Schmelzpunkt 81 bis 85 °C.

Beispiel 22

1-N-Hexadecylcarbamoyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin, Schmelzpunkt 76 bis 77 °C.

Beispiel 23

1-N-(α -Naphthyl)carbamoyl-2-(3-methylanilinomethyl)-2-imidazolin, Schmelzpunkt 146 °C.

Beispiel 24

1-N-Phenylcarbamoyl-2-(2-chloranilinomethyl)-2-imidazolin, Schmelzpunkt 168 bis 169 °C.

Beispiel 25

1-N-(2,6-Dimethylphenyl)carbamoyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin-perchloratsalz, Schmelzpunkt 221 bis 222 °C.

Beispiel 26

1-N-(2,3-Dichlorphenyl)carbamoyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin, Schmelzpunkt 175 bis 180 °C.

Beispiel 27

1-N-Phenylcarbamoyl-2-(2,3-methoxyphenoxy-methyl)-2-imidazolin, Schmelzpunkt 101 °C.

Beispiel 28

Herstellung von 1-Methansulfonyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin

8,0 g (0,0392 Mol) 2-(2,3-Dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin wurden in 75 ml trockenem Äther und genügend (50 ml) trockenem Chloroform gelöst und die Lösung in Eis gekühlt (genügend Chloroform wurde verwendet, um die Ausfällung des Imidazolins beim Abkühlen zu verhindern). Zu der kalten gerührten Lösung wurden 4,50 g (0,0393 Mol) Methansulfonylchlorid tropfenweise zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurden 6,08 g (0,0392 Mol) Pentamethylpiperidin eingebracht und das Reaktionsgemisch unter Rückfluss erhitzt, bis die Dünnschichtchromatographie zeigte, dass die Reaktion beendet war (etwa 3 Stunden). Das Reaktionsgemisch wurde dann unter vermindertem Druck konzentriert und der Rückstand mit einem Wasser/Chloroformgemisch (1 : 1, etwa 100 ml) extrahiert. Die Chloroformschicht wurde mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Es fiel ein Rückstand an, der nach Umkristallisation aus Isopropanol 1-Methansulfonyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin ergab, Schmelzpunkt 142 bis 143 °C.

Beispiel 29

Analog Beispiel 28 wurden 1-Benzolsulfonyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin, hergestellt, Schmelzpunkt 108 bis 110 °C.

Beispiel 30

Herstellung von 1-N-Phenylcarbamoyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin
(A) 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 eine Lösung von 11,9 g (1,0 Mol) Phenylisocyanat in 300 ml Methylenchlorid tropfenweise während 30 Minuten zugesetzt. Das Reaktionsgemisch liess man auf Zimmertemperatur erwärmen und 2 Stunden stehen, wobei sich ein Niederschlag bildete. Das Reaktionsgemisch wurde unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert. Man erhielt 1-N-Phenylcarbamoyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin, Schmelzpunkt 150 bis 152 °C.

Beispiel 31

Mit Blut vollgesogene weibliche Zecken des Biarra-Stammes von Boophilus microplus wurden in Gruppen von 20

Zecken pro Konzentration bei verschiedenen Verdünnungen der zu untersuchenden Verbindung eingetaucht. Die Waschflüssigkeit wurde unmittelbar vor dem Test durch Verdünnen (mit Wasser) der zu untersuchenden Verbindung hergestellt. Die wesentlichen Bestandteile können in Form von Zubereitungen mit mischbarem Öl oder Netzpulver vorliegen. Die gewünschten Konzentrationsbereiche für den Versuch werden durch weitere Verdünnung der Hauptlösung oder Waschflüssigkeit erhalten.

Die Zecken werden aus der Waschflüssigkeit nach 10 Minuten entfernt, getrocknet und mit dem Rücken nach unten auf doppelseitiges Klebband aufgeklebt. Sie verbleiben in dieser Lage 14 Tage lang, worauf die Zahl der lebensfähige Eier legenden Zecken bestimmt wird. Aus diesen Werten wird eine Regressionslinie aufgetragen (Konzentration gegen prozentuale Verhinderung der Eierproduktion) und die IR90 und IR99 (Konzentrationen, bei welcher eine 90- bzw. 99%ige Verhinderung der Eierproduktion erfolgt) bestimmt.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle I gezeigt.

Tabelle I

Verbindung	Beispiel Nr.	IR90	IR99
1-N-Phenylcarbamooyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin	30	<0,016%	-
1-N-(α -Naphthyl)carbamooyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-Imidazolin	10	0,0032%	0,0054%
1-N-Phenylcarbamooyl-2-phenoxy-methyl-2-imidazolin	13	<0,2%	

Beispiel 32

Testverbindungen wurden in Polyäthylenglykol zubereitet und Zecken ventral an einer in unmittelbarer Nachbarschaft der Mundpartie gelegenen Stelle injiziert. Nach 14 Tagen wurde die prozentuale Verhinderung der Eierproduktion (IR) bestimmt. Die Ergebnisse werden in Tabelle II gezeigt.

Tabelle II

Verbindung	Beispiel Nr.	% IR
1-N-Phenylcarbamooyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin	30	40% bei 0,1 mg/ml 70% bei 1,0 mg/ml
1-N-Phenylcarbamooyl-2-phenoxy-methyl-2-imidazolin	13	100% bei 10 mg/ml
1-N-Phenylcarbamooyl-2-(2,3-dimethylanilinomethyl)-2-imidazolin	4	50% bei 0,1 mg/ml
1-N-(α -Naphthyl)-carbamooyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin	10	40% bei 0,1 mg/ml
1-N,N-Diphenylcarbamooyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin	14	70% bei 1,0 mg/ml
1-N-(4-Chlorphenyl)carbamooyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin	11	70% bei 0,1 mg/ml
1-N-(4-Toluolsulfonyl)carbamooyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin	9	100% bei 1,0 mg/ml
1-N-(4-Tolyl)carbamooyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin	15	40% bei 0,1 mg/ml 90% bei 1,0 mg/ml
1-N-Methylcarbamooyl-2-(2,3-dimethylphenoxy-methyl)-2-imidazolin	7	80% bei 1,0 mg/ml
1-N-(α -Naphthyl)carbamooyl-2-phenoxy-methyl-2-imidazolin	17	70% bei 1,0 mg/ml

Die folgenden Zubereitungen werden angegeben, um zu zeigen, in welcher Weise die erfindungsgemässen pesticiden Verbindungen auf Schädlinge oder die Umgebung, die für den Schädlingsbefall empfänglich ist, aufgebracht werden können.

Zubereitung 1 Stäubepulver		
Aktive Verbindung	1,0	20,0 Gew.-Teile
Talk	99,0	80,0 Gew.-Teile
	100	100,0 Gew.-Teile

Zubereitung 2 Netzpulver		
Aktive Verbindung		25,0 Gew.-Teile
Natriumdioctylsulfosuccinat		1,0 Gew.-Teile
«Dispersol ACA»		2,0 Gew.-Teile
Kaolin		72,0 Gew.-Teile
		100,0 Gew.-Teile

Zubereitung 3 Wässrige Dispersion		
Aktive Verbindung		20,0 Gew.-Teile
«Keltrol»		0,4 Gew.-Teile

Natriumdioctylsulfosuccinat	0,5 Gew.-Teile
Wasser	79,1 Gew.-Teile
	100,0 Gew.-Teile

Zubereitung 4 Aufguss	
Aktive Verbindung	5,0 Gew.-Teile
Dimethylformamid	85,0 Gew.-Teile
Rizinusöl	10,0 Gew.-Teile
	100,0 Gew.-Teile

Zubereitung 5 Fett	
Aktive Verbindung	6,0 Gew.-Teile
Vaseline	94,0 Gew.-Teile
	100,0 Gew.-Teile

Zubereitung 6 Mischbares Öl	
Verbindung aus Beispiel 22	10,0 Gew.-Teile
«Aromasol H»	70,0 Gew.-Teile
Nonylphenoläthoxylat	20,0 Gew.-Teile
	100,0 Gew.-Teile