

329012

P.- 32.524

---

29583/65 AJA



MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
P A T E N T E D E I N V E N C I O N  
e n  
E S P A Ñ A  
por VEINTE años

a nombre de FISON'S PEST CONTROL LIMITED, entidad británica, establecida en Harston, Cambridgeshire, Inglaterra, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE BENZIMIDAZOLAS SUSTITUIDAS"

---

5 La presente invención se refiere a ciertas benzimidazolas substituídas que se ha encontrado que poseen actividad biocídica, a su preparación y a las composiciones químicas para la agricultura y relacionadas que las contienen.

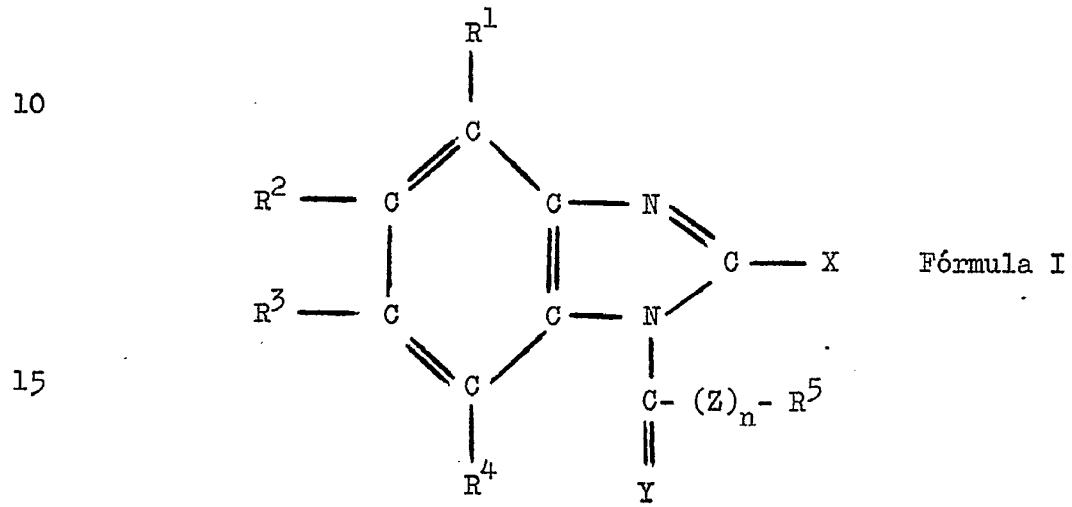
Se ha encontrado que las benzimidazolas substituídas como se describe más adelante son activas como

20.3.67.



biocidas y plaguicidas en muchos campos, a saber, como herbicidas, insecticidas, molucocidas, fungicidas y bactericidas.

De conformidad con la presente invención se refiere a una composición biocídicamente activa que contiene como ingrediente activo una benzimidazola substituída de la fórmula siguiente:



20 en donde en la fórmula anterior  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , y  $R^4$ , pueden ser iguales o diferentes y se eligen del grupo que comprende hidrógeno, alquilo (por ejemplo de 1 a 6 átomos de carbono, como metilo, etilo, propilo o isopropilo), hidroxialcoxi (por ejemplo metoxi, etoxi, o butoxi), nitro, halógeno (por ejemplo cloro bromo o fluór) pseudo-halógeno

25 (por ejemplo ciano, tiociano, isotiociano o azido), alquilo substituído (por ejemplo trifluorometilo, clorometilo, bromometilo, triclorometilo, hidroximetilo, 2-cloroetil, 2-hidroxietilo ó 2-metoxietilo)carboxi, éster de carboxi, carboxi amida, amino o mono-amino o di-substituído

30 do (por ejemplo metilamino, dimetilamino, acetilamino,



trifluoroacetilamino, bencenosulfonamido, paratoluenosulfonamido, metanosulfonamido) tiol, alquiltio y derivados oxigenados de los mismos (por ejemplo  $-SOR^6$  ó  $-SO_2R^6$  en donde  $R^6$  es alquilo), ácido sulfónico, ésteres, amidas y amidas substituídas de los mismos (por ejemplo fenilsulfamilo, etilsulfamilo, cloroetilsulfamido) y un anilo heterocíclico enlazado al sistema de benzimidazola a través de un átomo de nitrógeno (por ejemplo piridilo o tiazolilo); en donde X es trifluorometilo o pentafluoroetilo; en donde Y y Z son iguales o diferentes y son oxígeno (=O) o azufre (=S); en donde n es de cero a uno  $R^5$  es hidrógeno, alquilo (por ejemplo metilo etilo, isopropilo, butilo terciario, hexilo, decilo o dodecilo), alquilo substituído (por ejemplo 1,1-dicloroetilo, -2-metil 4-cloro-fenoximetilo, 2,4-diclorofenoximetilo, clorometilo o bromoetilo), arilo (por ejemplo fenilo o naftilo), arilo substituído (por ejemplo 2,3,6-triclorofenilo, tolilo o xililo), alqueno (por ejemplo alilo, vinilo o butenilo), alquino (por ejemplo etinilo, propargilo o butinilo), aralquilo (por ejemplo) bencilo o naftilmetilo), alqueno substituído (por ejemplo cloroalilo o dicloroalilo) alquino substituído (por ejemplo clorobutinilo) aralquilo substituído (por ejemplo clorobencilo o diclorobencilo), cicloalifático (por ejemplo ciclopropilo o ciclohexilo), cicloalifático substituído o heterocíclico (por ejemplo piridilo o tiazolilo) amino, amino mono-substituído o amino-di-substituído, cuando n es cero; siempre que cuando Y y Z son ambos oxígenos, entonces  $R^5$  es insaturado o cíclico (es decir, aromático, cicloalifático o heterocíclico).

La presente invención se refiere también a una



composición biocídicamente activa que contiene una benzimidazola substituída como se identifica arriba y cuando menos un material elegido del grupo que consiste de portadores, agentes humedecedores, diluyentes inertes, diluyentes sólidos, disolventes, sustancias comestibles atractivas para las plagas, atractivos de las plagas, pinturas y varnices.

La presente invención se refiere también al tratamiento de plantas, materiales, la tierra, zonas terrestres o acuáticas, que comprende aplicar a las mismas o en las mismas una composición biocídicamente activa como se ha definido arriba. Los materiales tratados de conformidad con la invención pueden ser cualquier material susceptible de ser atacado por organismos dañinos como telas, papel o madera.

La presente invención comprende también las benzimidazolas substituídas de la fórmula I, en donde los grupos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ , X, Y, Z, y n tienen el significado arriba indicado.

Los compuestos y las composiciones de conformidad con la presente invención son útiles para controlar los organismos dañinos. Los compuestos se usan de varias maneras como herbicidas, insecticidas, acaricidas, moluscocidas, fungicidas y bactericidas.

Una característica preferida de la invención es que en los compuestos de acuerdo con la fórmula I, cuando menos uno de los grupos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , es halógeno, nitro, amino, alquilo o trifluorometilo y X es trifluorometilo.

De conformidad con una modalidad, la invención



se refiere a compuestos de la fórmula I, pero en los que Y y Z son ambos oxígeno y n es uno. Para esos compuestos R<sup>5</sup> de preferencia será alilo o bencilo.

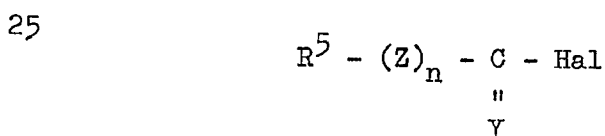
5 De acuerdo con otra modalidad más, la invención se refiere a compuestos de la fórmula I, pero en don de cuando menos uno de los grupos Y y Z es azufre, y n es uno.

10 De acuerdo con otra modalidad, la invención se refiere a compuestos de la fórmula I, pero en donde n es cero, e Y es oxígeno. Para esos compuestos R<sup>5</sup> será de preferencia alquilo o fenilo.

15 De acuerdo con otra modalidad, la invención se refiere a compuestos de la fórmula I, pero en donde cuando menos uno de los grupos Y y Z es azufre y n es uno.

De acuerdo con otra modalidad, la invención se refiere a compuestos de la fórmula I, pero en donde n, es cero, e Y, es oxígeno. Para esos compuestos R<sup>5</sup> será de preferencia alquilo o fenilo.

20 Una característica de la invención es que las benzimidazolas substituídas se preparan por el método general de hacer reaccionar la benzimidazola de la fórmula I, pero en donde la posición 2- está insubstituída con un haluro de la fórmula general:



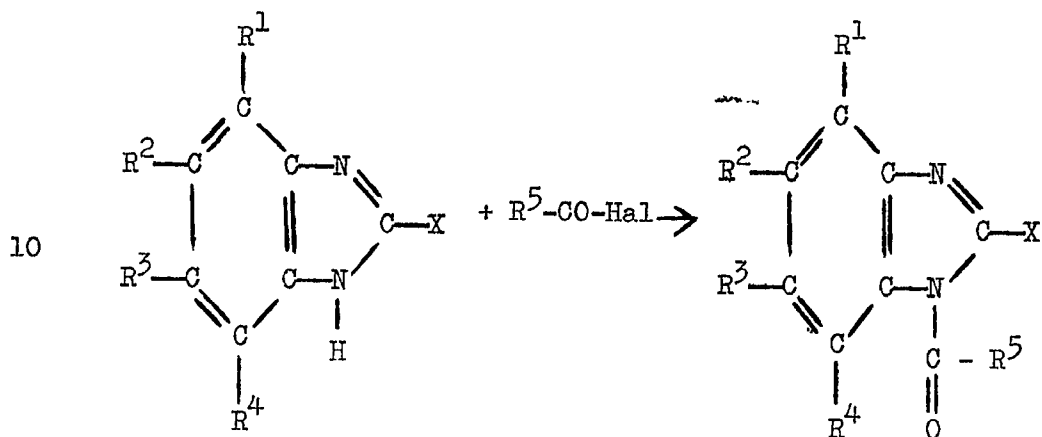
30 en presencia de un aceptante ácido, en donde Hal representa haluro, adecuadamente el cloruro. Por lo general, la reacción se lleva al cabo con el material de partida de





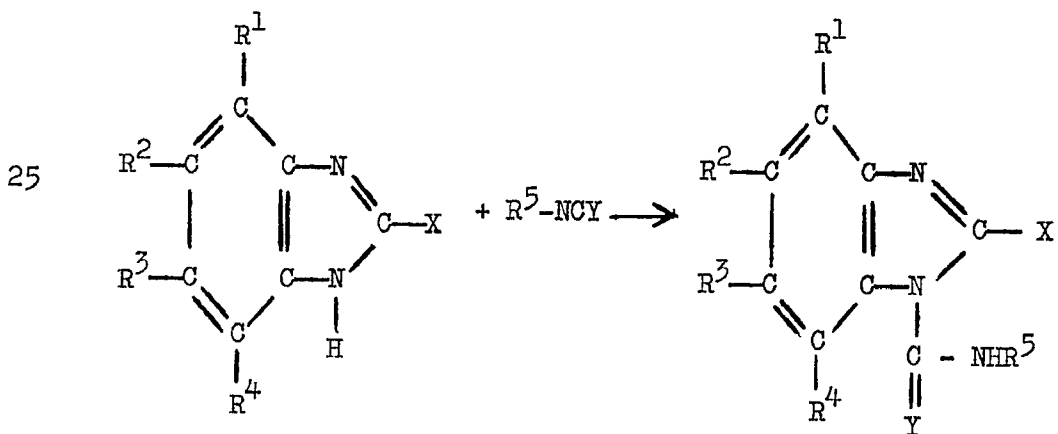
y se lleva al cabo adecuadamente en presencia de una base, por ejemplo trietilamina.

Igualmente, por ejemplo cuando n es cero e Y es oxígeno, la reacción puede ser representada de la manera siguiente:



15 y se lleva al cabo adecuadamente en presencia de una base, por ejemplo trietilamina, un disolvente, por ejemplo acetona.

Un método de alternativa para la preparación de l-(carbamoil sustituido)benzimidazolas es por la reacción entre la benzimidazola l-insustituída y un isocianato o tiocianato de conformidad con la fórmula general:



12 JUN 1954

en donde  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ , X e Y, tienen los significados arriba indicado.

5 La benzimidazola substituída se puede incorporar a las composiciones biocídicamente activas de cualquiera de las maneras usuales, con o sin agentes humedecedores y diluyentes inertes.

10 Si se desea las benzimidazolas substituídas se pueden disolver en un disolvente inmiscible en agua, como por ejemplo un hidrocarburo de alto punto de ebullición, que contenga adecuadamente agentes emulsionadores disueltos para actuar como un aceite auto-emulsionable al añadirse al agua.

15 Las benzimidazolas substituídas pueden también mezclarse con un agente humedecedor con o sin un diluyente inerte para formar un polvo humedecible que sea soluble o dispersable en agua, o se puede mezclar con el diluyente inerte para formar un producto sólido o pulverulento.

20 Los diluyentes inertes con los que pueden incorporarse las benzimidazolas substituídas y sus sales incluyen medio inertes sólidos que comprenden materiales en polvo o sólidos divididos, por ejemplo arcillas, arenas, talco, mica, fertilizantes y similares, productos que bien comprenden materiales en polvo o de tamaño de partícula más grande.

25 Los agentes humedecedores pueden comprender compuestos aniónicos como por ejemplo jabones, ésteres de sulfato graso como dodecil sulfato de sodio, sulfonatos aromáticos grasos como sulfonatos de alquilbenceno o sulfonato de butil naftaleno, sulfonatos grasos más comple-



jos como el producto de condensación de amida de ácido oléico y N-metil taurina o el sulfato de sodio de succinato de dioctilo.

5 Los agentes humedecedores pueden comprender también agentes humedecedores no-iónicos como por ejemplo productos de condensación de ácidos grasos, alcoholes grasos o fenoles substituídos grasos con óxido de etileno o ésteres grasos o azúcares o alcoholes polihídricos, o los productos obtenidos de estos últimos por condensación con 10 óxido de etileno, o los productos conocidos como copolímeros de bloque de óxido de etileno, y óxido de propileno.

Los agentes humedecedores pueden comprender también agentes catiónicos como por ejemplo cetil trimetil-bromuro de amonio y similares.

15 Las composiciones biocídicamente activas de acuerdo con la presente invención pueden contener además de la benzimidazola substituída o sus sales, otros materiales fisiológicamente activos como herbicidas (por ejemplo MCPA), insecticidas, (por ejemplo DDT), fungicidas 20 (por ejemplo un derivado de cobre) y moluscocidas. Las composiciones insecticidas pueden contener sustancias comestibles atractivas para los insectos como azúcar, melaza e hidrolizados de proteína, adecuadamente también como atrayentes específicos para los insectos:

25 Los ejemplos siguientes se dan para ilustrar la presente invención.

#### Ejemplo 1

30 Se añadió 3.8 g de carbonato de potasio a una solución de 7.25 g. 0.025M, de 4,5,6,-tricloro-2-trifluo-



rometil- benzimidazola en 25 ml de acetona seca. Se añadió entonces gota a gota una solución de 4.7 g de cloroformiato de bencilo en acetona seca (10 ml) y la mezcla se agitó durante una hora a la temperatura ambiente. El material inorgánico fue filtrado, el filtrado fue evaporado a la sequedad y el residuo fue recristalizado de éter de petróleo (40-60°) para dar agujas blancas de 1-bencilo xi-carbonilo-4,5,6-tricloro-2-trifluorometil benzimidazola (9.0 g. p de f. 96-98°).

10 Encontrado C, 45.20; H, 2.1; Cl, 24.85; N, 6.65  
 $C_{16}H_8Cl_3F_3N_2O_2$  requiere: C, 45.35; H, 1.9; Cl, 25.10;  
 N, 6.60%

Usando el procedimiento descrito arriba, pero con un cambio apropiado de materiales de partida, se preparan los siguientes compuestos:

15 1-benciloxicarbonil-5-nitro-2-trifluorometil benzimidazola p. de f. 99-100°C.  
 1-aliloxicarbonil-5-nitro-2-trifluorometil benzimidazola p de f. 72-73°C.

20 Ejemplo 2

Se añadió una solución de cloroformiato de alilo (3.4 g) en 10 ml de acetona seca a una mezcla de 4,5,6-tricloro-2-trifluorometilo benzimidazola (7.25 g., 0.025M), 3.8 g de carbonato de potasio y 25 ml de acetona seca a la temperatura ambiente. La mezcla se agitó durante una hora, el material inorgánico se filtró y el filtrado fue evaporado a la sequedad. El residuo fue recristalizado de etanol (carbón vegetal para dar agujas blancas de 1-aliloxicarbonil-4,5,6-tricloro-2-trifluorometil



benzimidazola (7.1 g., p. de f. 74-78°).

Encontrado : C, 38,70; H, 1.8; Cl, 28.35; N, 7.5

$C_{12}H_6Cl_3F_3N_2O_2$  requiere: C, 38.57; H, 1.62; Cl, 28.48;  
N, 7.5%

5

### Ejemplo 3

Se sometió a tratamiento una mezcla de 14.5 g de 4,5,6-tricloro-2-trifluorometil benzimidazola, 7.6 ml de trietilamina seca y 75 ml de acetona seca con una solución de 6.85 g de tiocloroformiato de etilo en 10 ml de acetona seca. La mezcla se reflujo durante una hora, se enfrió y el clorhidrato de trietilamina se filtró y se lavó con acetona seca. El filtrado y lavado se evaporaron a la sequedad y el residuo fue recristalizado dos veces de etanol para dar agujas blancas de 4,5,6,(5,6,7), tricloro-2-trifluorometil, benzimidazola 1-tiolocarboxilato de etilo (7,4 g. p. de f. 126-127°).

10

15

Encontrado : C, 34.90; H, 1.75; Cl, 28.05; N, 7.55

$C_{11}H_6Cl_3F_3N_2OS$  requiere: C, 34.99; H, 1.60; Cl, 28.17;  
N, 7.42%

20

### Ejemplo 4

Se añadió gota a gota a una solución de 4.5 g de tiocloroformiato de etilo en 10 ml de acetona seca a una mezcla de 6.9 g de 4-bromo-6-nitro-2-trifluorometil benzimidazola 3.5 ml de trietilamina y 30 ml de acetona seca. La mezcla se reflujo durante una hora, se enfrió y el clorhidrato de trietilamina se filtró. El filtrado fue evaporado a la sequedad y el residuo fue recristalizado tres veces en etanol para dar agujas amarillo pálido (6.8

25

30

g. p. de f. 136-137<sup>o</sup>) de 4(7)-bromo-6(5)-nitro-2-trifluorometil benzimidazola 1-tiolocarboxilato de etilo.

Encontrado : C, 33.30; H, 1.90; Br, 20.25; N, 10.90

$C_{11}H_7BrF_3N_3O_2S$  requiere: C, 33.18; H, 1.77; Br, 20.07;

N, 10.56%

5

Ejemplo 5

Se añadió gota a gota una solución de 3.93 ml de cloruro de acetilo en 10 ml de acetona seca a una mezcla de 4,5,6-tricloro-2-trifluorometil benzimidazola (14.5 g., 0.025M) 7.6 ml de trietilamina y 45 ml de acetona seca. La mezcla se agitó a la temperatura ambiente durante una hora. El sólido inorgánico se filtró, el filtrado se evaporó a la sequedad y el residuo se recristalizó de éter de petróleo (80-100<sup>o</sup>) (carbón vegetal) para dar un material cristalino blanco fino de 1-acetil-4,5,6-tricloro-2-trifluorometil benzimidazola (12.3 g., p. de f. 123-125<sup>o</sup>).

10

15

Encontrado : C, 36.50; H, 1.4; Cl, 31.80; N, 8.60

20

$C_{10}H_4Cl_3F_3N_2O$  requiere: C, 36.23; H, 1.22; Cl, 32.09;

N, 8.45%

Ejemplo 6

Se añadió 7.6 ml de trietilamina seca a una solución de 4,5,6-tricloro-2-trifluorometil benzimidazola (14.5 g 0.05M) en 45 ml de acetona seca y luego se añadió gota a gota una solución de cloruro de benzoilo (7.73 g) en 10 ml de acetona seca. La mezcla se agitó durante una hora a la temperatura ambiente. El clorhidrato de trietilamina se filtró, el filtrado se concentró y las agujas

25

30



12

color pálido se filtraron. La recristalización de acetona seca dió prismas blancos de 1-benzoil-4,5,6-tricloro-2-trifluorometil benzimidazola (15.9 g., p. de f. 162-164°).

Encontrado : C, 45.85; H, 1.5; Cl, 27.35; N, 7.15

5  $C_{15}H_6Cl_3F_3N_2O$  requiere: C, 45.77; H, 1.54; Cl, 27.02;  
N, 7.12%

Usando el procedimiento ilustrado antes, pero con el cambio apropiado de los materiales de partida, se prepararon los siguientes compuestos:

10 1-acetil-5-nitro-2-trifluorometil benzimidazola p. de f. 82-83°C.

1-acetil-4,5-dicloro-2-trifluorometil benzimidazola, p. de f. 121-122°C.

15 1-acetil-6-bromo-4-cloro-2-trifluorometil benzimidazola, p. de f. 132-34°C.

1-acetil-4,6-diiodo-2-trifluorometil benzimidazola, p. de f. 105°C.

1-benzoil-5,6-dicloro-2-trifluorometil benzimidazola, p. de f. 107-8°C.

20

#### Ejemplo 7

Una solución de 5 partes de 4,5-dicloro-2-trifluoro metil-benzimidazola en 130 partes de benceno caliente se trató con una parte de isocianato de metilo y 0.3 partes de trietilamina. La solución se enfrió y después de 10 minutos aproximadamente, se formaron cristales de 1-(metilcarbamoil)-4,5-dicloro-2-trifluorometil benzimidazola. La dilución con 350 partes de petróleo (punto de ebullición <40°C) causó la precipitación adicional. El rendimiento total fue de 5 partes, que se recristalizaron

25

30



de benceno para dar el compuesto puro, p. de f. 204-207°C.

Encontrado : C, 38.15; H, 2.05; N, 13.15

$C_{10}H_6Cl_2F_3H_3O$  requiere: C, 38.48; H, 1.94; N, 13.56%

5 Por procedimiento análogos al descrito arriba se preparan las siguientes 1-(metilcarbamoil)-2-trifluoro metil benzimidazolas:

1-(metilcarbamoil)-5,6-dimetil-2-trifluorometil benzimida zola p. de f. 235-37°C.

10 1-(metilcarbamoil)-4,5,6-tricloro-2-trifluorometil benzi- midazola p. de f. 217-19°C.

1-(metilcarbamoil)-2-trifluorometil benzimidazola p. de f. 233-35°C.

#### Ejemplo 8

15 Se incorporó 4,5,6,(5,6,7)tricloro-2-trifluoro metil benzimidazola-1-tiolo-carboxilato de etilo al medio nutritivo conocido como agar de patata y dextrosa en esta do fundido a una escala suficiente para producir una con- centración final de 30 partes por millón por peso/volumen de medio. El líquido se virió en cápsulas petri y luego se enfriaron las cápsulas de cultivo inoculadas con tapo- nes miceliales (6 mm de diámetro) de las siguientes espe- cises de hongos: Phytophthora palmivora, Fusarium oxysporum var. cubense, Aspergillus niger, Cladosporium herbarum, Penicillium digitatum. Las placas se cultivaron durante 25 siete días a 20°C y se midió el diámetro de las colonias y se comparó con los controles no tratados. En cada caso el compuesto redujo el crecimiento de los hongos en más del 50%.



12.11

### Ejemplo 9

Se pintaron discos de 7 cm de diámetro de  
hojas de col con 1 ml de soluciones acuosas de acetona de  
4,5,6(5,6,7) tricloro-2-trifluorometil benzimidazola-1-tio  
5 locarboxilato de etilo a concentraciones equivalentes a  
aplicaciones de hoja de 5,6, 1.12, 0.56, 0.28, 0.14, y  
0,07 kg, por hectárea de ingrediente activo. Después de  
secar cada disco de hoja se colocó en una cápsula petri de  
9 cm de diámetro infestada con 10 larvas de la segunda  
10 etapa de la mariposa blanca de la col Pieris brassicae, y  
se cubrió con una capa de vidrio. Se repitió tres veces a  
cada nivel de concentración. Después de 48 horas se exami  
naron las larvas y todas las larvas de todas las concen  
traciones se encontraron muertas. Las larvas, alimentadas  
15 en hojas no tratadas no fueron afectadas.

### Ejemplo 10

Se diluyó una solución de acetona de 4,5,6,  
(5,6,7) tricloro-2-trifluorometil benzimidazola-1-tiolo-  
20 carboxilato de etilo en agua para dar soluciones que con  
tenían 100, 30, 10 y 3 partes por millón de ingrediente  
activo. Las soluciones se rociaron entonces en cápsulas  
de 2 cm de diámetro de hojas de frijol francés (Phaseolus  
vulgaris) que, después de montarse en papel de filtro hú  
25 medo, se infestaron con ácaros de la araña roja de inver  
nadero adultos, Tetranychus telarius. Después de 48 ho  
ras se examinaron los discos y se encontró que todos los  
ácaros en las cuatro concentraciones habían muerto. Los  
ácaros cultivados en hojas no tratadas no fueron tratados.



Ejemplo 11

Se cultivó mostaza, linaza, trigo sarraceno y remolacha en un compuesto de abono John Innes No. 1, en bandejas de aluminio (de 18 x 9 x 4 cm). Cuando las plantas tuvieron de 2 a 5 hojas verdaderas se rociaron con una solución de 4,5,6-(5,6,7-tricloro-2-trifluorometil benzimidazola-1-tiolocarboxilato de etilo en acetona acuosa a escalas correspondientes a 2,8, 1.4, 0.7, 0.35, y 0.175 kg por hectárea). Después de 7 días en un cuarto en ambiente controlado a 22°C con una iluminación de 14 horas por día de 8608 Lux u con una humedad relativa de 75-90%, las plantas se valoraron visualmente para conocer el efecto herbicida. Los resultados se tubularon a continuación; 100 indica la destrucción completa de la planta, 0 indica ningún efecto herbicida.

Escala de aplicación g/escala	Efecto herbicida			
	mostaza	Linaza	Trigo	Remolacha
1160	100	100	100	100
580	100	100	100	100
290	90	100	100	100
145	50	100	100	100
72.5	50	100	100	100

Ejemplo 12

Se cultivó mostaza, linaza, chícharo, remolacha, avena Condor y ballico en un compuesto de abono de John Innes No. 1 en bandejas de aluminio de 19 x 9.5 cm). Cuando las plantas tuvieron entre 2 y 5 hojas verdaderas se



5 rociaron con una solución de cada uno de los compuestos identificados abajo en acetona acuosa a una escala correspondiente a 11.2 kg por hectárea. Después de 7 días en un cuarto en un ambiente controlado a 22°C con 14 horas de iluminación al día a 8608 Lux y una humedad relativa de 75 a 90%, se examinaron las plantas visualmente para valorar el efecto herbicida. Los resultados se registran abajo; 100 indica la destrucción completa de la planta, 0 indica ningún efecto herbicida.

Compuesto	Efecto herbicida						
	Mostaza	Linaza	Chícharo	Remolacha	Avena Condor	Ballico	
1-Benziloxicarbonil-4,5,6-tricloro-2-trifluorometil benzimidazola	100	100	20	100	60	60	
1-Aliloxicarbonil-4,5,6-tricloro-2-trifluorometil benzimidazola	100	100	100	100	100	100	
1-Acetil-4,5,6-tricloro-2-trifluorometil benzimidazola	100	100	100	100	50	95	
1-Benzoil-4,5,6-tricloro-2-trifluorometil benzimidazola	100	100	40	95	20	15	
1-Acetil-5-nitro-2-trifluorometil benzimidazola	100	100	98	100	71	85	
1-Acetil-4,5-dicloro-2-trifluorometil benzimidazola	100	80	71	100	14	65	
1-Acetil-6-bromo-4-cloro-2-trifluorometil benzimidazola	100	100	88	100	76	100	





### Ejemplo 13

Se sembraron semillas de chícharo, mostaza, linaza, maíz, cebada y ballico en bandejas de aluminio de 19 x 9.5 x 5 cm. que contenían un compuesto de abono de John Innes Nº. 1, en donde se había incorporado 1-acetil-4,5,6-tricloro-2-trifluorometil benzimidazola en escalas equivalentes a 56 kg por hectárea. Después de 21 días de crecimiento en un cuarto en ambiente controlado con las condiciones del Ejemplo 12, se valoraron las plantas para determinar el efecto herbicida de preemergencia. Se encontró que todas las especies fueron suprimidas por completo con la excepción del maíz que se suprimió al grado de 80%.

### Ejemplo 14

Se preparó una suspensión acuosa que contenía una parte de 1-acetil-4, 5, 6, -tricloro-2-trifluorometil benzimidazola en 1000 partes de agua diluyendo una solución al 20% en acetona con una solución al 0.05% de condensado de octilcresol y óxido de polietileno en agua. Esta solución se roció a una escala equivalente a 585 litros por hectárea sobre un campo de frijol joven (Vicia fabae) infestado con afidios de la arveja apteros (Megoura viciae). Después del tratamiento las plantas se encerraron en jaulas de vidrio con la parte superior cubierta con gasa para obtener ventilación durante las 24 horas, en que se encontró que todos los afidios habían muerto.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 13 de Julio de 1.965, bajo

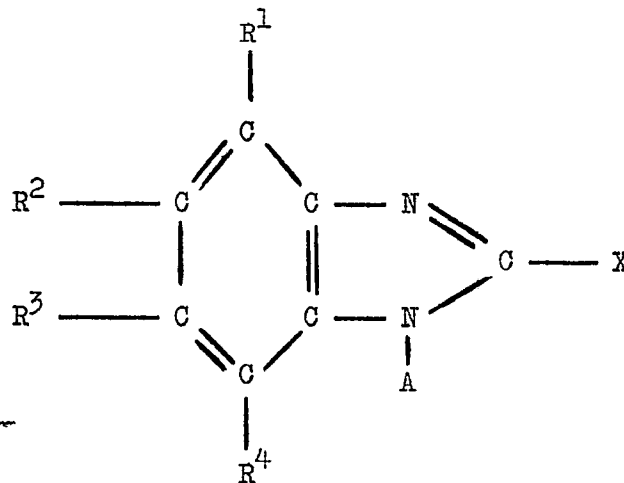


el número 29583/65 y 29 de Julio de 1.965, números 32413/65 y 32414/65, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

1.- Un procedimiento para la preparación de benzimidazolas sustituidas de la fórmula

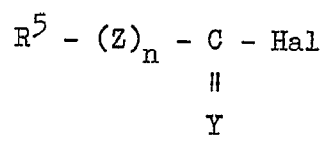


10 en donde A es  $\begin{array}{c} | \\ \text{C} - (\text{Z})_n - \text{R}^5 \\ || \\ \text{Y} \end{array}$ , y en donde en la fórmula

12 anterior  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ , y  $\text{R}^4$  son iguales o diferentes y se  
20.3.67. eligen de hidrógeno, alquilo, hidroxilo, alcoxi, nitro, ha-



5 lógeno, pseudo-halógeno, alquilo substituído, carboxi, éster de carboxi, carboxi amida, carboxi amida N-substituída, amida N-disubstituída, amino, amino mono-substituído, amino di-substituído, tiol, alquil tiol y sus derivados  
 10 oxigenados, ácido sulfónico, ésteres, amidas y sus amidas substituídas, y un anillo heterocíclico enlazado al sistema de benzimidazola a través de un átomo de nitrógeno; en donde X es trifluorometilo o pentafluorometilo; en donde Y y Z son iguales o diferentes y son oxígeno o azufre; en donde n es cero o uno; y en donde R<sup>5</sup> es hidrógeno, alquilo, arilo, alquenilo, alquinilo, aralquilo, cicloalifático o heterocíclico, substituído o insubstituído, o amino, amino mono-substituído o amino-di-substituído cuando n es cero, siempre que cuando Y y Z son ambos oxígeno, entonces R<sup>5</sup> es insaturado o cíclico, que comprende reaccionar la benzimidazola de la fórmula anterior pero cuando A es -H o una sal se forma un ión con un haluro de la fórmula general:



20 en presencia de un aceptante ácido, cuando Hal es hidrógeno.

2.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 1, en donde A es  $\begin{array}{c} - C - OR^5 \\ \parallel \\ O \end{array}$ , y en donde el haluro es

de la fórmula R<sup>5</sup>-O-CO-Hal, y la reacción se lleva a cabo en presencia de una base y un disolvente.

25  
 20.3.67.

3.- Un procedimiento como se reivindica en el



ABR. 1967

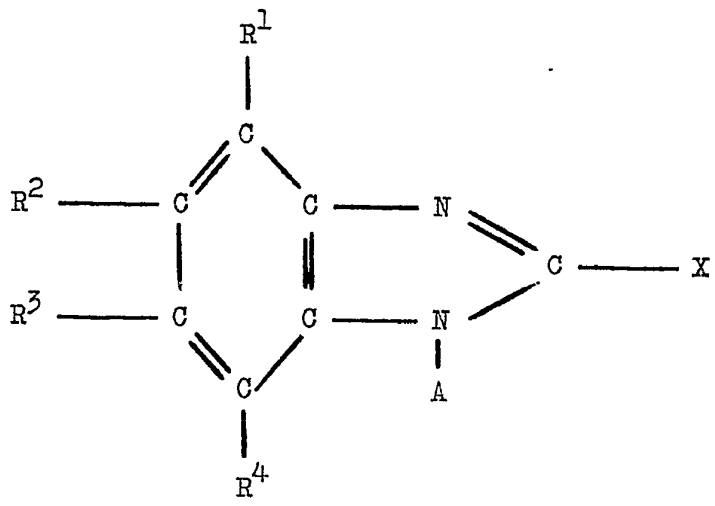
punto 1, en el que A es  $\begin{matrix} - C - Z - R^5 \\ || \\ Y \end{matrix}$ , y en donde el halu

ro es de la fórmula  $R^5-Z-C(Y)-Hal$ , y la reacción se lleva al cabo en presencia de una base.

5 4.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 1, en donde A es  $\begin{matrix} - C - R^5 \\ || \\ O \end{matrix}$  y en donde el haluro

tiene la fórmula  $R^5-CO-Hal$  y la reacción se lleva al cabo en presencia de una base y un disolvente.

5.- Un procedimiento para la preparación de benzimidazolas substituídas de la fórmula:



10 en donde A es  $\begin{matrix} | \\ C - NHR^5 \\ || \\ Y \end{matrix}$ , que comprende reaccionar la benzi

midazola de la fórmula anterior, pero cuando A es hidrógeno, con un isocianato o isocianato de la fórmula  $R^5-NCY$ , en donde en la fórmula anterior  $R^1, R^2, R^3,$  y  $R^4$ , son iguales o diferentes se elige de hidrógeno, alquilo hidroxí, alcoxi, nitro, halógeno, pseudo-halógeno, alqui-

15 20.3.67.



lo substituído, carboxi, éster de carboxi, carboxi amida, carboxi amida N-substituída, amida N-disubstituída, amino, amino mono-substituído, amino di-substituído, tiol, alquil tiol y sus derivados oxigenados, ácido sulfónico, ésteres, amidas y sus amidas substituídas, y un anillo heterocíclico enlazado al sistema de benzimidazola a través de un átomo de nitrógeno; en donde X es trifluorometilo o pentafluorometilo; en donde Y es oxígeno o azufre; y en donde R<sup>5</sup> es hidrógeno, alquilo, arilo, alquenilo, alquinilo, aralquilo, cicloalifático o heterocíclico, substituído o insubstituído o amino, amino mono-substituído o amino disubstituído cuando n es cero.

6.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 5, en donde cuando menos uno de los grupos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, y R<sup>4</sup> es halógeno, nitro, amino, alquilo o trifluorometilo.

7.- Un procedimiento como se reivindican en los puntos 5 ó 6, en donde X es trifluorometilo.

8.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 1, en donde Y y Z son ambos oxígeno y n es uno.

9.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 8, en donde R<sup>5</sup> es alilo o bencilo.

10.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 1, en donde cuando menos uno de los grupos Y y Z es azufre y n es uno.

11.- Un procedimiento como se reivindica en el punto 1, en donde n es cero e Y es oxígeno.

12.- Un procedimiento para la preparación de benzimidazolas sustituídas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que  
20.3.67.

31 ABR. 1967



antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid,

31 ABR. 1967

P. A.

Alberto de Lizasoain

G.D.S.  
20.3.67.