

329014



P.-32.525

29584/65 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 FISONS PEST CONTROL LIMITED, entidad británica
establecida en Harston, Cambridgeshire, Inglaterra, por:
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE BENZIMIDAZOLES"

=====

La presente invención se relaciona con un procedi-
miento perfeccionado para la manufactura de benzimidazoles
substituidos.

5 Los benzimidazoles son frecuentemente de elevada
actividad fisiológica y encuentran aplicaciones variadas
tales como fungicidas, herbicidas, insecticidas, etc.; al-
gunos de ellos encuentran aplicaciones como intermedios en
la preparación de otros benzimidazoles substituidos.

10 Se ha encontrado ahora que los benzimidazoles subs-
tituidos que se describen más adelante, pueden ser prepa-

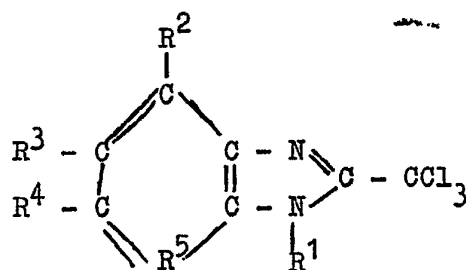
12 JUL 1951



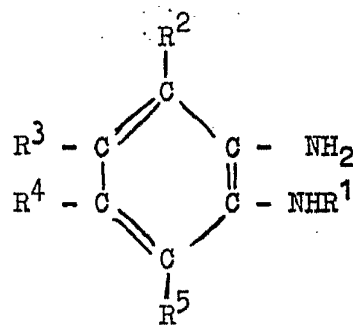
rados facilmente por la reacci3n de la orto-fenilenodiamina con el cloruro de tricloroacetil.

Por lo tanto, la presente invenci3n es sobre un proceso para la preparaci3n de benzimidazoles substituidos de la f3rmula:

5



que comprende hacer reaccionar la orto-fenilenodiamina de la f3rmula



con cloruro de tricloroacetil; en las f3rmulas antes ex-
 puestas R¹ es hidr3geno, alquilo (por ejemplo de 1 a 4
 10 3t3mos de carbono tal como el metilo o el etilo) alquilo
 substituido (por ejemplo fenilo o naftilo) o arilo subs-
 tituido (por ejemplo tolilo o xililo) y R², R³, R⁴ y R⁵
 son los mismos o diferentes y est3n seleccionados del gru-
 po que comprende hidr3geno, alquilo (por ejemplo con 1 a
 15 6 3t3mos de carbono, tales como metilo, etilo o propilo),



5 alcoxi (por ejemplo, metoxi, etoxi o butoxi), nitro, haló-
 geno (por ejemplo, cloro, bromo o fluoro), susedo-halógeno
 (por ejemplo ciano o azida), alquilo substituido (por ejem-
 plo, trifluorometil, clorometil, bromometil, triclorometil
10 o 2-metoxietil), carboxi, aminos disubstituidas (por ejem-
 plo, dimetilamino), alquiltiol y derivados oxigenados del
 mismo (por ejemplo, $-SOR^7$ o $-SO_2R^7$, en donde R^7 es alquilo)
 ácido sulfónico o haluro ácido o un anillo heterocíclico
 enlazado al sistema benzimidazol mediante un átomo de ni-
15 trógeno.

 La reacción se lleva a cabo convenientemente en
 presencia de un solvente, que es convenientemente un hi-
 drocarburo clorinado, tal como el cloroformo. El solvente
 es convenientemente anhidro o substancialmente anhidro.

15 La reacción se lleva a cabo con la aplicación de
 calor, por ejemplo, a una temperatura en la gama de 50
 a $150^{\circ}C$; para mayor conveniencia de los reactivos son reflui-
 dos juntos, por ejemplo, durante varias horas. Es muy desea-
 ble que el cloruro de tricloroacetil sea agregado lentamen-
20 te a la reacción.

 Los 2-triclorometil benzimidazoles preparados de
 acuerdo con la presente invención, poseen actividad fun-
 gicida, como la que, por ejemplo, se describe en la Paten-
 te española número 324.565. Los 2-triclorometil benzimida-
25 zoles son también útiles como intermedios en la prepara-
 ción de los correspondientes 2-trifluorometil benzimida-
 zoles, que son altamente activos como plaguicidas y herbi-
 cidas. La conversión de los 2-triclorometil benzimidazoles
 en el correspondiente 2-trifluorometil benzimidazol se pue-
30 de efectuar, por ejemplo, con tratamiento por fluoruro de



antimonio.

Los siguientes ejemplos son presentados para ilustrar la presente invención. Las partes y porcentajes se entienden por peso, salvo indicación en contrario.

5 Ejemplo 1

35,4 partes de 3,4-dicloro-orto-fenilenodiamina en 1350 partes de cloroformo seco fueren calentadas a reflujo y tratadas con agitación con 36,4 partes de cloruro de tricloroacetil en 150 partes de cloroformo, gota a gota, 10 durante 3-1/2 horas. El calentamiento y la agitación fueron continuadas durante otras 8-1/2 horas y la mezcla caliente, después, fué filtrada para eliminar el hidrocloruro de 3,4-dicloro-orto-fenilenodiamina y el filtrado fué concentrado a la mitad de su volumen. Este, después fué enfriado 15 para rendir 4,5-dicloro-2-trifluorometil benzimidazol (27,0 partes de 44% de rendimiento) en forma de prismas de color "buff", con punto de fusión 247-248°C.

Hallado: C, 31,55; H, 1,0; Cl, 58,4; N 9,35

$C_8H_3Cl_5N_2$ requiere C, 31,6 ; H, 1,0; Cl, 58,25; N 9,2

20 Ejemplo 2

En un proceso similar al del ejemplo 1, se hicieron reaccionar 3, 4, 5-tricloro-orto-fenilenodiamina y cloruro de tricloroacetil en una solución de cloroformo para formar 4,5,6-tricloro-2-triclorometil benzimidazol como prismas, 25 con punto de fusión 244-245°C en rendimiento de 40%.

Ejemplo 3

En un proceso similar al del ejemplo 1, se hicieron reaccionar 3,4,6-tricloro-orto-fenilenodiamina y cloruro de tricloroacetil en una solución de cloroformo para formar 4,5,7-tricloro-2-triclorometil benzimidazol como agujas 30



con punto defusión 244-245°C, en rendimiento de 64%.

Ejemplo 4

5 15,3 partes de 3,4-dicloro-N²-metil-orto-fenileno-
diamina en 700 partes de cloroformo seco fueron agitadas
y calentadas a reflujo, a la vez que 14,7 partes de clo-
10 ruro de tricloroacetil en 75 partes de cloroformo fueron
agregadas finalmente gota a gota durante 1-1/2 horas. La
agitación y el calentamiento a reflujo fueron continuadas
durante otras 5 horas y se filtró la mezcla caliente. El
15 soluto fué cromatografiado en aproximadamente 450 partes
de alúmina en cloroformo. El producto 1-metil-6,7-dicloro
-2-triclorometil benzimidazol fué aislado como un sólido
blanco, el cual a la recristalización de etanol dió 18,7
partes (73% de rendimiento), punto de fusión 123-125°C.

15 Esta solicitud que corresponde a la presentada en
Gran Bretaña el 13 de Julio de 1965 con el número 29584/65
se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Esta-
tuto sobre Propiedad Industrial.

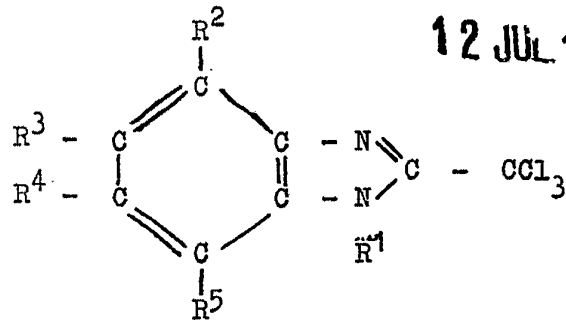
20

- N O T A -

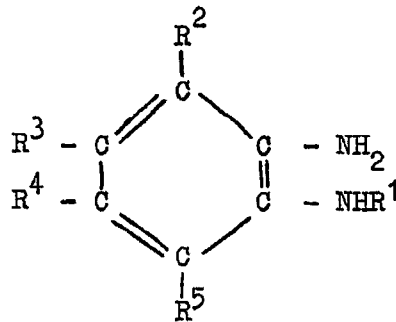
25 Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente
de Invención en España, por VEINTE años, son los siguien-
tes:

1.- Un procedimiento para la preparación de benzimi-
dazoles substituidos de la fórmula

12 JUL



que comprende hacer reaccionar la orto-fenilenodiamina de la fórmula



5 con cloruro de tricloroacetil; en las fórmulas antes expuestas, R^1 es hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, arilo o arilo sustituido, R^2 , R^3 , R^4 y R^5 son los mismos o diferentes y están seleccionados del grupo que comprende hidrógeno, alquilo, alcoxi, nitro, halógeno, pseudo-halógeno, alquilo sustituido, carboxi, amino disustituido, alquiltiol y derivados oxigenados de ellos, ácido sulfónico, 10 haluro de ácido o un anillo heterocíclico enlazado al sistema benzimidazol mediante un átomo de nitrógeno.

2.- Un procedimiento según el punto 1, en el cual la reacción se lleva a cabo en presencia de un solvente.

15 3.- Un procedimiento según el punto 2, en el cual el solvente es cloroformo.

12 JUL 1966



4.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes en el cual la reacción se lleva a cabo con la aplicación de calor.

5 5.- Un procedimiento según el punto 4 en la cual los reactivos son refluídos juntos.

6.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, en el cual el cloruro de tricloroacetil es agregado lentamente al reactor.

10 7.- Un procedimiento para la preparación de benzimidazoles.

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

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

Madrid,

12 JUL 1966

P.A.

Alberto de Elizaburu
PGR Potosí