



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 BENCIMIDAZOLES
SUSTITUIDOS "

5 La presente invención se refiere a ciertos benci-
midazoles substituidos que se ha encontrado que poseen acti-
vidad fisiológica, a su preparación y a las composiciones -
químicas para la agricultura y relacionadas que las contie-
nen.

5

Se ha encontrado que los bencimidazoles substitui-
dos, según se les describe más adelante, son activos como -
plaguicidas en muchos campos es decir, herbicidas, insecti-
cidas, acaricidas, moluscocidas, fungicidas y bactericidas;
10 algunos miembros son altamente activos como herbicidas e in

10

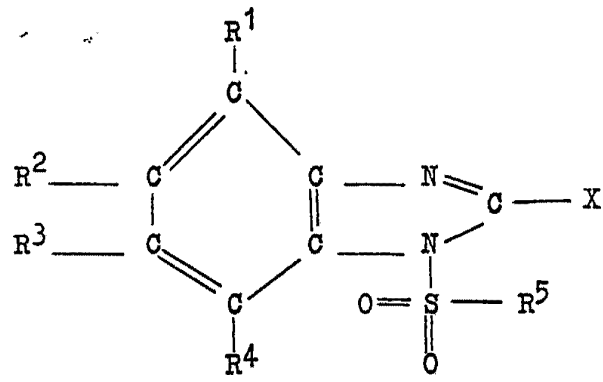
secticidas.



De conformidad con la presente invención se refiere a composiciones biocídicamente activas que contienen como ingrediente activo un bencimidazol sustituido de la fórmula siguiente:

5

10



15

20

25

(fórmula 1) en donde en la fórmula anterior R¹, R², R³ y R⁴ 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 o propilo), hidroxilo, alcoxi (por ejemplo metoxi, etoxi o butoxi), nitro, halógeno (por ejemplo cloro, bromo o fluor), pseudo-halógeno (por ejemplo ciano, tiociano, isotiociano o azido), alquilo sustituido (por ejemplo trifluorometilo, clorometilo, bromometilo, triclorometilo, hidroximetilo, 2-cloroetilo, 2-hidroxietilo o 2-metoxietilo), carboxi, éster de carboxi, carboxi amida, carboxi amida N-sustituida, carboxi amida N-disustituida, amino o amino mono o disustituido (por ejemplo metilamino, dimetilamino, acetilamino, trifluoroacetilamino, bencenosulfonamido, paratoluenosulfonamido, metanosulfonamido), tiol, alquil tiol y sus derivados oxigenados (por ejemplo -SOR⁶ o -SO₂R⁶ en donde R⁶ es alquilo), ácido sulfónico, ésteres, amidas y sus amidas sustituidas (por ejemplo fenilsulfamilo,



etilsulfamilo, cloroetilsulfamilo), y un anillo heterocíclico enlazado al sistema de bencimidazol a través de un átomo de nitrógeno (por ejemplo morfolino o piperidino), en donde X es trifluorometilo o pentafluoroetilo, y en donde R⁵ es -
5 alquilo (por ejemplo metilo, etilo, hexilo, decilo o dodecilo), alquilo sustituido (por ejemplo clorometilo o bromometilo), arilo (por ejemplo fenilo o naftilo), arilo sustituido (por ejemplo tolilo o xililo), alquenilo (por ejemplo -
alilo, butenilo) alquenilo sustituido (por ejemplo dicloro
10 arilo), alquinilo (por ejemplo propargilo, butinilo), alquilo sustituido (por ejemplo clorobutinilo), aralquilo (por ejemplo bencilo, feniletilo), aralquilo sustituido (por -
ejemplo clorobencilo, diclorobencilo), o heterocíclico (por ejemplo piridilo o tiazolilo).

15 La presente invención se refiere también a una -
composición biocidicamente activa que contiene un bencimidazol sustituido como se identifica arriba y cuando menos un material elegido del grupo que consiste de portadores, agentes humedecedores, diluyentes inertes, diluyentes sólidos y
20 disolventes.

La presente invención se refiere también al tratamiento de plantas, materiales, animales, la tierra, el suelo o zonas acuáticas, que comprende aplicar a los mismos o en los mismos una composición fisiológicamente activa como se
25 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 y -
madera.

La presente invención comprende también los nuevos
30 bencimidazoles sustituidos de la Fórmula 1 en donde los gru

28 JUL 1954

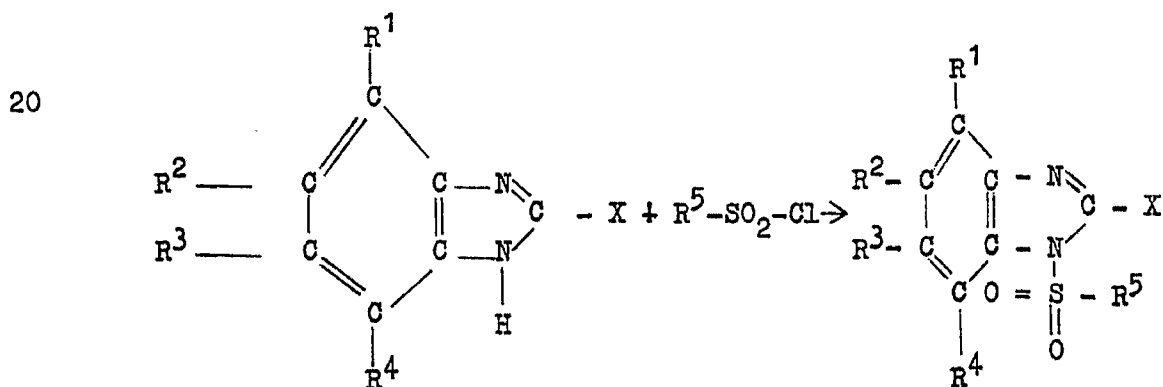


pos R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y X tienen el significado que se les ha dado antes.

Se ha encontrado que los bencimidazoles substituídos de conformidad con la invención poseen por lo general - actividad fisiológica. Muchos de esos compuestos son útiles como insecticidas o herbicidas.

De conformidad con una modalidad preferida, la presente invención se refiere a compuestos de la Fórmula 1, en donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y X tienen los significados que se les ha dado arriba pero en donde cuando menos uno de los grupos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son cloro, bromo, yodo, fluor, nitro, amino alquilo o trifluorometilo, adecuadamente cuando R^5 es alquilo, fenilo o toliilo y cuando X es trifluorometilo.

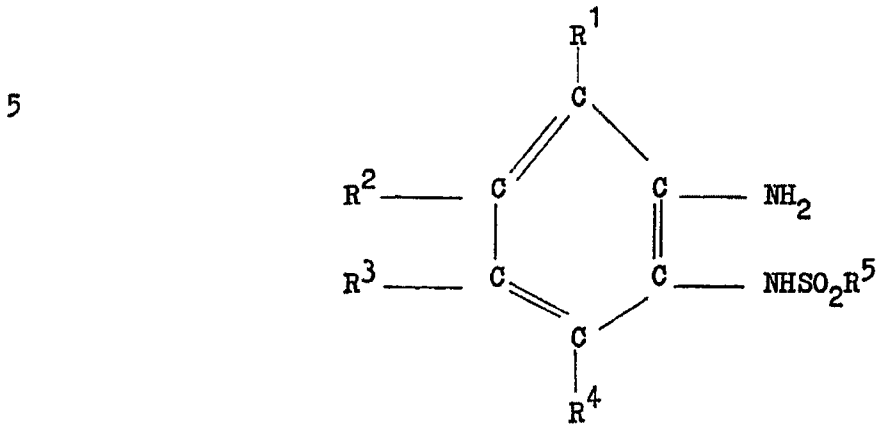
De conformidad con una modalidad de la invención, los bencimidazoles substituidos como se indica arriba se preparan haciendo reaccionar el derivado de bencimidazol insubstituído correspondiente en la posición 1- con un cloruro de sulfonilo de conformidad con la fórmula siguiente:



25 en donde en la fórmula anterior R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y X tienen el significado indicado arriba, en presencia de una base orgánica, (por ejemplo trietilamina), y un disolvente (por ejemplo acetona).

De conformidad con una modalidad más de la inven-

ción los bencimidazoles substituídos se preparan haciendo -
reaccionar un ortofenileno diamino N-substituído de la fórmu
la



10 con un ácido de la fórmula X-COOH o una sal o uno de sus de
rivados funcionales en donde R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y X tienen
el significado arriba indicado.

El bencimidazol substituído se puede incorporar -
a composiciones fisiológicamente activas, de cualquiera de
15 las maneras usuales, con o sin agentes humedecedores y dilu
yentes inertes.

Si se desea, los bencimidazoles substituídos se -
pueden disolver en un disolvente inmisible en agua, como -
por ejemplo un hidrocarburo de alto punto de ebullición, que
20 contenga adecuadamente agentes emulsionadores disueltos para
actuar como un aceite auto-emulsionable al añadir agua.

Los bencimidazoles substituídos pueden también -
mezclarse con un agente humedecedor con o sin diluyente iner
te para formar un polvo humedecible que es soluble o disper
25 sable en agua, o se puede mezclar con un diluyente inerte -
para formar un producto sólido o pulverulento.

Los diluyentes inertes con los que los bencimidazo
les substituídos y sus sales se pueden incorporar incluyen



medios sólidos inertes que comprenden materiales sólidos -
pulverulentos o divididos, por ejemplo arcillas, arenas, tal
co, mica, fertilizantes y similares, productos que compren-
den un polvo o materiales de tamaño de partícula mayor.

5 Los agentes humedecedores usados pueden comprender
compuestos aniónicos, por ejemplo jabones, ésteres de sulfa
to graso como sulfato de dodecil sodio, sulfonatos aromáti-
cos grasos como sulfonato de alquil benceno o sulfonatos de
butil naftaleno, sulfonatos grasos más complejos como el pro
10 ducto de condensación de amida de ácido oléico y N-metil tau
rina o el sulfonato de sodio de succinato de dioctilo.

 Los agentes humedecedores pueden comprender tam-
bién agentes humedecedores no iónicos como por ejemplo los
productos de condensación de ácidos grasos, alcoholes gra-
15 sos o fenoles substituidos grasos con óxido de etileno o és
teres grasos de azúcares o alcoholes polihídricos o los pro
ductos obtenidos de estos últimos por condensación con óxido
de etileno, o los productos conocidos como copolímeros de -
bloque de óxido de etileno y óxido de propileno.

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

 Las composiciones fisiológicamente activas de con
formidad con la presente invención pueden contener además -
25 del bencimidazol substituído o sus sales, otros materiales
plaguicidas como herbicidas, insecticidas, fungicidas y mo-
luscocidas. Las composiciones insecticidas pueden contener
también substancias comestibles atrayentes para las plagas,
como los insectos, por ejemplo azúcar, melazas o hidroliza-
30 dos de proteína, adecuadamente con atrayentes específicos -



para plagas como por ejemplo un insecto.

Los ejemplos siguientes se dan para ilustrar la presente invención.

Ejemplo 1

- 5 Se añadió gota a gota una solución de 9,7 g de -
cloruro de benceno sulfónilo en 10 ml de acetona seca a una
mezcla de 14,5 g de 4,5,6-tricloro-2-trifluorometil-bencimi-
dazol (0,05M), y 7,6 ml de trietilamina seca y 45 ml de ace-
10 tona seca a la temperatura ambiente. Después de una hora a
la temperatura ambiente el sólido fué filtrado, lavado con
acetona, y secado. La recristalización de cloroformo seco -
dió agujas como cabellos blancos de 1-bencenosulfonil-4,5,6-
tricloro-2-trifluorometilo bencimidazol (18,2 g., p. de f.
265-267°).
- 15 Encontrado: C, 39,35; H, 1,50; Cl, 24,95; N, 6,70
 $C_{14}H_6Cl_3F_3N_2O_2S$ requiere: C, 39,14; H, 1,41; Cl, 24,76; N, 6,52%

Ejemplo 2

- 20 Se cultivaron guisantes, mostaza, linaza, remola-
cha, avena y pasto de cebada en un abono de jardinería de -
John Innes en bandejas de aluminio (de 19 cm x 9,5 cm de -
superficie x 5,1 cm de profundidad). Cuando las plantas tu-
vieron entre 2 y 5 hojas verdaderas se rociaron en una solu-
ción de acetona acuosa de 1-bencenosulfonil-4,5,6-tricloro-
2-trifluorometil bencimidazol a una escala correspondiente
25 a 4,5 kg/4.057 m². Después de 7 días a 22°C con 14 horas al
día de iluminación a 800 bujías y una humedad relativa de -
75-90%, se valoró visualmente el daño herbicida. Se encontró
que era: Guisantes 10%, mostaza 32%, linaza 35%, avena 3%,
remolacha 2% y pasto de cebada 5%.



Ejemplo 3

De manera análoga a la del Ejemplo 1, se preparó 1-bencenosulfonil-5,6-dicloro-2-trifluorometil bencimidazol p. f. 175-178°C a partir de cloruro de sulfonilo y 5,6-dicloro-2-trifluorometil bencimidazol.

Ejemplo 4

De manera análoga a la del Ejemplo 1, se preparó 1-metanosulfonil-4,5,6-tricloro-2-trifluorometil bencimidazol p. de f. 178-180°C a partir de cloruro de metano sulfonilo y 4,5,6-tricloro-2-trifluorometil bencimidazol.

Ejemplo 5

Se hizo una formulación de polvo humedecible de la manera siguiente:

1-metilsufonil-4,5,6-tricloro-2-trifluorometil bencimidazol 25%

El producto de condensación de naftol sulfonado/formaldehido, un agente humectante comercialmente obtenible como DIAPOL PT. 5%

La sal de sodio del producto de condensación de alcohol de dodecilo sulfatado/óxido de etileno, agente humectante, obtenible comercialmente como HOE S2/268 1%

Caolín 69%

Se roció una suspensión acuosa de este polvo humedecible sobre un papel de copia en la base de un atrayente para insectos para dar un depósito de 32 mg por cm² de 1-metilsulfonil-4,5,6-tricloro-2-trifluorometil bencimidazol. Se introdujeron mosquitos hembra adultos (Aedes aegypti) a las jaulas, que murieron dentro de las 24 horas de contacto con el papel sometido al tratamiento.



Ejemplo 6

Se rociaron soluciones de acetona acuosa de 1-me
tanosulfonil-4,5,6-tricloro-2-trifluorometil bencimidazol
y de 5,6-dicloro-1-bencenosulfonil-2-trifluorometil benci-
midazol en plantas de col jóvenes a una escala equivalente
a 10 kg/4.047 m². Cuando se hubo evaporado el disolvente,
las plantas se infestaron con larvas de la segunda etapa -
de la mariposa blanca de la col (Pieris Brassicae). A las
24 horas de contacto con las plantas tratadas, todas las
larvas habían muerto.

La presente solicitud, que corresponde a la pre-
sentada en Gran Bretaña, con fecha 29 de julio de 1.965,
bajo el número 32416/65, se acoge a los beneficios del ar-
tículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se -
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten-
te de Invención en España, por VEINTE años, son los siguien-
tes:

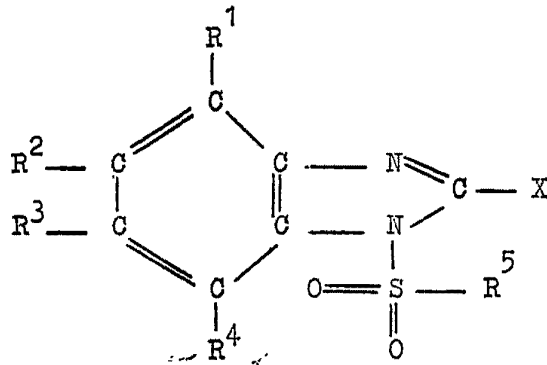
20

1.- Un procedimiento para la preparación de ben-
cimidaoles substituídos de la fórmula:



27

5



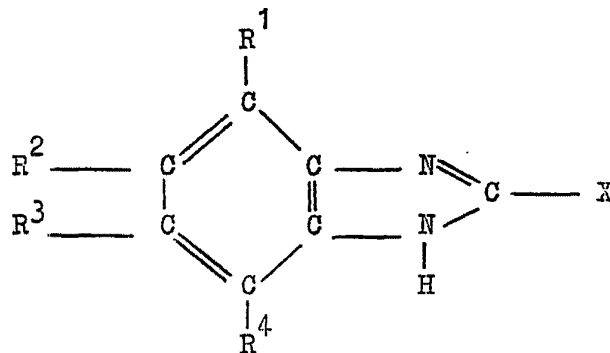
10

15

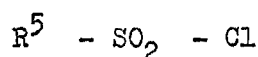
20

en donde en la fórmula anterior R^1 , R^2 , R^3 y R^4 pueden ser iguales o diferentes y se eligen de hidrógeno, alquilo, hidroxilo, alcoxi, nitro, halógeno, pseudo-halógeno, alquilo sustituido, carboxi, éster de carboxi, carboxi amida, carboxi amida N-sustituida, carboxi amida N-disustituida, amino, amino monosustituido, amino disustituido, tiol, alquiltiol y sus derivados oxigenados, ácido sulfónico, ésteres, amidas y sus amidas sustituidas y un anillo heterocíclico enlazado al sistema de bencimidazol a través de un átomo de nitrógeno; en donde X es trifluorometilo o pentafluorometilo; y en donde R^5 es alquilo, arilo, alquenoilo, alquinilo, aralquilo o heterocíclico, sustituido o insustituido que comprende reaccionar el derivado de bencimidazol de la fórmula:

25



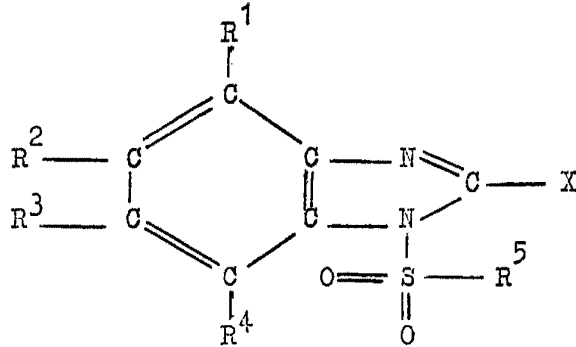
con un cloruro de sulfonilo de la fórmula



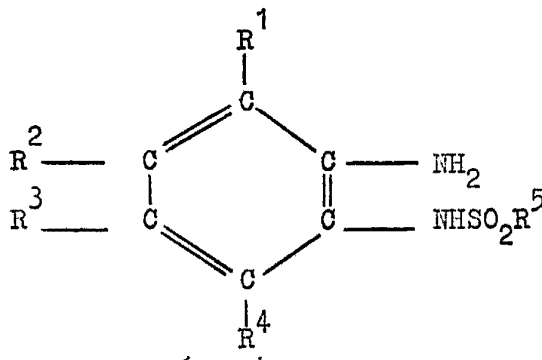


en presencia de una base orgánica y un disolvente, en donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y X tienen el significado arriba indicado.

2.- Un procedimiento para la preparación de bencimidazoles sustituidos de la fórmula



en donde en la fórmula anterior R^1 , R^2 , R^3 y R^4 pueden ser iguales o diferentes y se eligen de hidrógeno, alquilo, hidroxilo, alcoxi, nitro, halógeno, pseudo-halógeno, alquilo sustituido, carboxi, éster de carboxi, carboxi amida, carboxi amida N-sustituída, carboxi amida N-disubstituida, amino, monosustituido, amino disustituido, tiol, alquiltiol y sus derivados oxigenados, ácido sulfónico, ésteres, amidas y amidas sustituidas de los mismos y un anillo heterocíclico enlazado al sistema de bencimidazol a través de un átomo de nitrógeno; en donde X es trifluorometilo o pentafluoroetilo; y en donde R^5 es alquilo, arilo, alqueno, alquino, aralquilo o heterocíclico sustituido o insustituido, que comprende reaccionar la orto-fenileno diamina N-sustituída de la fórmula



5

con un ácido de la fórmula X-COOH o una sal o uno de sus -
 derivados funcionales, en donde R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y X -
 tienen el significado arriba indicado.

10

3.- Un procedimiento según el punto 2, en donde
 en la fórmula X es trifluorometilo.

4.- Un procedimiento según el punto 2 o el punto
 3, en donde en la fórmula R¹, R², R³ y R⁴ son halógeno,
 nitro, amino, alquilo o trifluorometilo.

15

5.- Un procedimiento según cualquiera de los -
 puntos 2 a 4, en donde en la fórmula R⁵ es alquilo, fenilo
 o toliilo.

20

6.- El procedimiento para el tratamiento de plan-
 tas, materiales, animales, la tierra, el suelo o zonas -
 acuáticas, que comprende aplicar a los mismos una composi-
 ción de bencimidazol substituído preparado por el procedi-
 miento de cualquiera de los puntos precedentes.

7.- Un procedimiento para la preparación de ben-
 cidazoles substituídos.

25

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-

27



cede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 27 MAR 1967

5

P.A.

Alberto de Elzabuy
Por Poder.

RAP.-
7.4.67