



Cas E 2230+A

329.907

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA PROTEGER MATERIAL QUERATINICO CONTRA INSECTOS QUE CORROEN LA QUERATINA", a favor de la firma suiza AGRIPAT S.A., domiciliada en BASILEA (Suiza).

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a agentes insecticidas y acaricidas, que contienen como materia activa, derivados de 2-halógeno-bencimidazol, procedimiento para la preparación de nuevos 2-halógeno-bencimidazoles de actividad insecticida y acaricida, así como la utilización de estas materias activas y los agentes que las contienen para combatir insectos y de preferencia para proteger material que contiene queratina del pasto de los insectos.

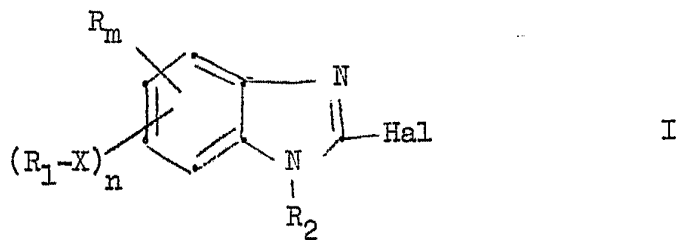
Ya existen derivados de bencimidazol sustituidos en el núcleo de benceno, eventualmente mediante uno o varios



átomos de cloro o de bromo, grupos nitro, ciano, amino y alquilamino, que muestran en posición 2 un radical halogenoalquílico de peso molecular inferior, como materia activa herbicida y pesticida para combatir cizañas, insectos, nematodos y ácaros (literatura neerlandesa 64/10 413). Los 2-halogenoalquilbencimidazoles son, sin embargo, técnicamente difíciles de preparar.

Ahora se ha hallado, que los derivados de 2-halogeno-bencimidazol de la fórmula general

10.



15.

en la que

Hal significa un átomo de halógeno con un peso atómico por debajo de 100, en especial cloro o bromo,

20.

R significa un átomo de halógeno, en especial cloro o bromo, un grupo nitro, hidroxilo o tiol, un radical alquílico, alcoxi o alquiltio con hasta 6 átomos de carbono, un grupo

25.

trifluormetílico, un grupo amino mono- o disustituido mediante radicales alquílicos inferior-



- res, un grupo benzoilamino insustituido o sustituido en el núcleo bencénico mediante halógeno o grupos trifluorometílicos, un radical bencen-sulfonamido insustituido o sustituido en el
5. núcleo bencénico mediante halógeno, un grupo alquilsulfonilamino, un radical alquilsulfiní-lico o alquilsulfonílico, o el radical del ácido sulfónico y sus formas sal, éster y amida,
10. R_1 significa un radical fenílico sustituido eventual-mente mediante halógeno o grupos trifluor-metílicos,
- X significa un átomo de oxígeno o de azufre, el grupo $-SO-$ ó $-SO_2-$,
15. R_2 significa hidrógeno o un catión metálico,
- n significa el número 0 ó 1, y
- m significa un número entero de 0 a (4-n), pero en donde la suma $m + n$ debe ser 1 por lo menos,
20. muestran una sobresaliente actividad insecticida y acarici-da, pero en especial una actividad marcada frente a los insectos que comen queratina y sus estadios de desarrollo, como larvas de polilla, así como larvas de escarabajos de la piel y de alfombras.
25. Los derivados de 2-halógeno-bencimidazol de la fórmula I se colocan en dispersiones acuosas, y, en caso de que R_2 sea hidrógeno, también en soluciones acuosas de sus



- sales, a causa de su afinidad a las fibras de queratina sobre estas fibras y protegen de esta forma el material queratínico con ellos tratado del pasto por las larvas de polilla y otras pequeñas mariposas, así como del pasto de larvas de los escarabajos de la piel y de alfombras (*Anthrenus* y *Attagenus*).

- Sin embargo, las materias activas de la fórmula general I también son efectivas contra otros insectos, incluso termitas, así como contra ácaros y por consiguiente también se pueden utilizar en general para combatir parásitos, en especial para aplicaciones industriales en la protección de plantas y en especial en la protección de materiales, por ejemplo en la protección de materiales orgánicos, como papel, madera, textiles, materias artificiales etc. contra el ataque de insectos y ácaros.

- Son de interés especial aquellas materias activas de la fórmula general I, en las que varios (hasta 4) radicales R representan átomos de cloro y/o en las que está presente el radical R_1-X y representa un grupo fenoxi helogenado.

- Materias activas ventajosas de la fórmula general I son aquellas, en las que está presente más de una R. Si solo existe una R, debe hallarse en posición 4 ó 7. Si están presentes como sustituyentes R varios átomos de cloro, dos de los mismos deben hallarse de preferencia en la posición 4 y 7. Como grupos de amida de ácido sulfónico R pueden entrar en consideración, en primer lugar, los que se derivan de

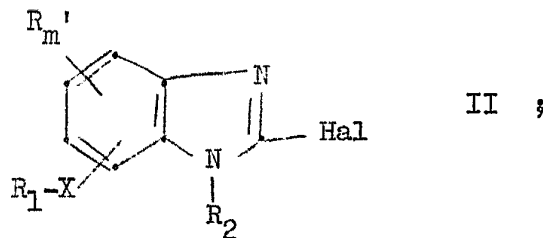


alquilaminas, arilaminas, alquenilaminas y cloroalquenilaminas. El radical R_2 es de preferencia hidrógeno.

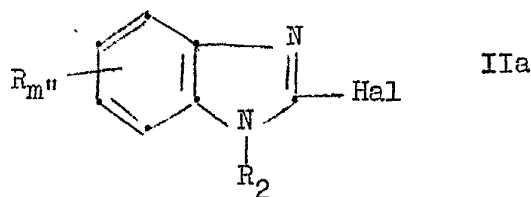
Una parte de los compuestos que caen bajo la fórmula general I, por ejemplo los 2-cloro-bencimidazoles clorados en el núcleo, son materias conocidas.

Los nuevos 2-halógeno-bencimidazoles de las fórmulas generales II o IIIa

10.



15.



20.

en las que

R , R_1 , R_2 , X y Hal tienen las significaciones indicadas bajo la fórmula I,

m' significa un número de 0 a 3, y

25.

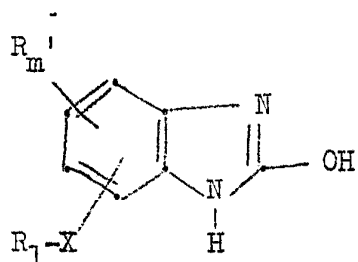
m'' significa un número de 2 a 4,

pero en donde en compuestos de la fórmula general IIIa, por



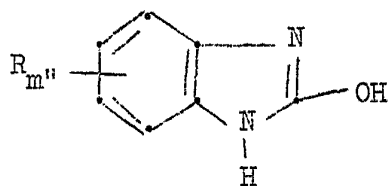
lo menos uno de los radicales R existentes no está materia-
lizado por halógeno o un radical alquílico, alcoxi o trifluor-
metílico, se obtienen según la invención, al hacer reaccionar
un 2-hidroxi-bencimidazol de las fórmulas generales III o

5. IIIa



III;

10.



IIIa

15.

en las que

R, R₁, X, m' y m'' tienen las significaciones arri-
ba indicadas,

20.

con oxibromuro de fósforo (POBr₃), eventualmente en presencia
de ácido clorhídrico o de ácido bromhídrico, y los 2-halógeno-
bencimidazoles así obtenidos se transforman, en caso deseado,
en sus sales.

25.

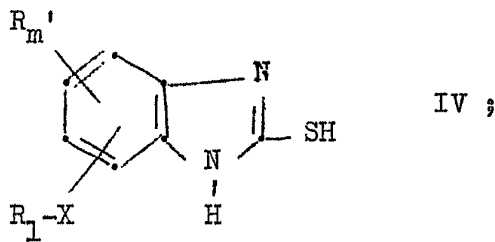
En esta reacción se trata de un procedimiento de
analogía. Se describen reacciones similares en Helv. chim.



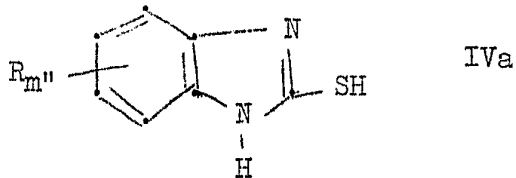
acta 44, 1278 (1961), J. Chem. Soc. 2934 (1963) y Gazz. chim. ital. 88, 13 (1958).

- Según una variante del procedimiento de acuerdo con la invención, los nuevos 2-halógeno-bencimidazoles de las fórmulas generales II o IIa se obtienen además cuando un
5. 2-mercapto-bencimidazol de las fórmulas generales IV o IVa

10.



15.



en las que

20.

R, R₁, X, m' y m'' tienen las significaciones indicadas bajo las fórmulas II y IIa,

o

25.

a) se oxida con permanganato potásico para llegar al derivado de ácido 2-sulfónico correspondiente, este se transforma con pentacloruro de fósforo u oxiclорuro de fósforo en el cloruro de ácido sulfónico inestable, y en el 2-cloro-ben-



cimidazol correspondiente. [Annalen der Chemie 647, 5-7 (1961) relatado sobre reacciones similares], o

5. b) se trata con cloro en presencia de agua y eventualmente de otro disolvente [en Am. Soc. 72 (1950) se describen reacciones similares], y los 2-halógeno-bencimidazoles obtenidos según a) o b) se transforman, en caso deseado, en sus sales.

Como disolventes para la reacción con cloro pueden entrar en consideración, por ejemplo, tetracloruro de carbono y en especial ácido acético glacial.

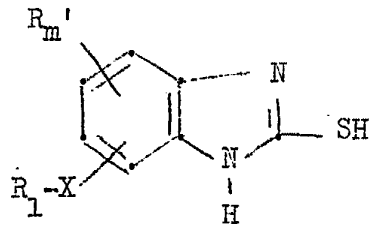
10. La preparación de los 2-hidroxi-bencimidazoles que se utilizan como materias de partida de la fórmula III para el procedimiento según la invención se describe en Helv. chim. acta 44, 1278 (1961), J. Chem. Soc. 2934 (1963) y Gazz. chim. ital. 88, 13 (1958).

15. Si se realiza la cloración oxidativa del 2-mercapto-bencimidazol insustituido en el núcleo durante largo tiempo. (5 horas) a temperatura ambiente en ácido acético, se origina bajo cloración simultánea del núcleo, una mezcla de 2,5,6-tricloro-bencimidazol y 2,5,6,7-tetracloro-bencimidazol [Knobloch y Rintelen, Archiv del Pharmazie 291 (tomo 63), páginas 180-184 (1958)].

20. Los 2-mercapto-bencimidazoles de las fórmulas generales IV y IVa, utilizables como materiales de partida para la variante del procedimiento según la invención
- 25.

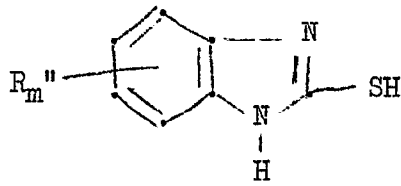


5.



IV ;

10.



IVa ;

en las que

R, R₁, X, m' y m'' tienen las significaciones indicadas bajo las fórmulas I, II y IIa,

15.

pueden obtenerse según procedimiento conocido, por ejemplo a partir de las o-fenilenodiaminas sustituidas correspondientes mediante reacción con sulfuro de carbono, tiofosgeno o tiourea. Las o-fenilenodiaminas necesarias para estas reacciones y para la preparación de 2-hidroxibenzimidazoles correspondientes de la fórmula III pueden prepararse por su parte según el procedimiento de M. Oesterlin que

20.

se conoce por el Monatshefte 57, 31-44 (1931) o mediante saponificación de 3-fenoxi-2-amino-acetilánilida, 5-fenoxi-

25.

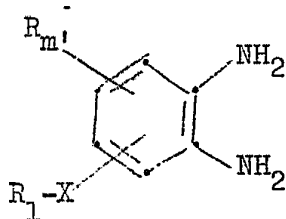
2-amino-acetilánilida, 3-feniltio-2-amino-acetilánilida o 5-feniltio-2-amino-acetilánilida sustituidas correspondientes (obtenidas mediante reacción de los fenolatos o tiofenolatos sustituidos correspondientes con 3-cloro-2-nitro-ace-



tilanilida o 5-cloro-2-nitro-acetilanilida y a continuación reducción del grupo nitro). Las feniltio-1,2-fenilenodiaminas así obtenidas pueden oxidarse en caso deseado, según métodos conocidos, para llegar a las fenil-sulfinil-1,2-fenilenodiaminas o fenil-sulfonil-1,2-fenilenodiaminas.

Una parte de estas o-fenilenodiaminas, es decir aquellas que están abarcadas por la fórmula general V

10.



15. en la que

R, R₁, X y m' tienen las significaciones indicadas bajo las fórmulas I y II

20. en donde, en el caso de que R₁ - X signifique el radical fenoxi o p-metoxifenoxi o un radical fenoxi halogenado, m' debe representar por lo menos el número 1, son compuestos nuevos. Como tales se citan por ejemplo las o-fenilenodiaminas siguientes.



T A B L A I

- 4-(4'-clorofenoxi)-5-cloro-1,2-fenilenodiamina, punto de fusión 136-137°C,
5. 4-(4'-clorofeniltio)-5-cloro-1,2-fenilenodiamina, punto de fusión 121-122°C,
- 4-(2',4'-diclorofenoxi)-5-cloro-1,2-fenilenodiamina, aceite bruto,
10. 4-(3',4'-diclorofenoxi)-5-cloro-1,2-fenilenodiamina, punto de fusión 95-97°C,
- 4-(2',5'-diclorofeniltio)-5-cloro-1,2-fenilenodiamina, punto de fusión 160-162°C,
15. 4-feniltio-5-cloro-1,2-fenilenodiamina, punto de fusión 77-79°C,
- 4-(4'-bromofenoxi)-5-cloro-1,2-fenilenodiamina, punto de fusión 141-143°C,
20. 4-(4'-metoxifenoxi)-5-cloro-1,2-fenilenodiamina, punto de fusión 79-80°C,
- 4-(3'-trifluormetil-4'-cloro-fenoxi)-5-cloro-1,2-fenilenodiamina, punto de fusión 99-101°C,
25. 4-(2',4',5'-triclorofenoxi)-5-cloro-1,2-fenilenodiamina,



- 3,5-dicloro-6-(4'-clorofenoxi)-1,2-fenilenodiamina, punto de fusión 97-99°C,
- 3,5-dicloro-6-fenoxi-1,2-fenilenodiamina, punto de fusión 85-87°C,
5. 3,5-dicloro-6-feniltio-1,2-fenilenodiamina, aceite bruto,
- 3,5-dicloro-6-(4'-clorofenoxi)-1,2-fenilenodiamina, punto de fusión 116-117°C,
10. 3,5-dicloro-6-(2',4'-diclorofenoxi)-1,2-fenilenodiamina, punto de fusión 115-117°C,
- 3,5-dicloro-6-(3',4'-diclorofenoxi)-1,2-fenilenodiamina, punto de fusión 105-107°C,
15. 3,5-dicloro-6-(2',5'-diclorofeniltio)-1,2-fenilenodiamina, punto de fusión 166-168°C,
- 3,5-dicloro-6-(4'-bromofenoxi)-1,2-fenilenodiamina, punto de fusión 82-84°C,
20. 3,5-dicloro-6-(4'-metoxifenoxi)-1,2-fenilenodiamina, aceite bruto,
- 3,5-dicloro-6-(2',4',5'-triclorofenoxi)-1,2-fenilenodiamina, punto de fusión 143-145°C,
25. 3,5-dicloro-6-(3'-trifluormetil-4'-cloro-fenoxi-1,2-fenilenodiamina), punto de fusión 117-120°C,



- 4,x-dicloro-y-(4'-clorofenoxi)-1,2-fenilenodiamina, punto de fusión 188-190°C,
- 4,x-dicloro-y-(2',4'-diclorofenoxi)-1,2-fenilenodiamina, aceite bruto,
5. 4,x-dicloro-y-feniltio-1,2-fenilenodiamina, aceite bruto,
- 4,x-dicloro-y-(3',4'-diclorofenoxi)-1,2-fenilenodiamina, aceite bruto,
10. 4,x-dicloro-y-(2',5'-diclorofeniltio)-1,2-fenilenodiamina, punto de fusión 184-186°C,
- 3,5-dicloro-4-(4'-clorofenoxi)-1,2-fenilenodiamina, punto de fusión 143-144°C,
15. 3,5-dicloro-4-(2',4'-diclorofenoxi)-1,2-fenilenodiamina, aceite bruto,
- 3-bromo-4-(4'-clorofenoxi)-5-cloro-1,2-fenilenodiamina, punto de fusión 156-157,5°C,
20. 4-cloro-5-(4'-clorofenilsulfinil)-1,2-fenilenodiamina,
- 4-cloro-5-(4'-clorofenilsulfonil)-1,2-fenilenodiamina, punto de fusión 169-172°C,
- 3,5-dicloro-6-(4'-clorofenilsulfinil)-1,2-fenilenodiamina,
25. punto de fusión 190-192°C,



3,5-dicloro-6-(4'-clorofenilsulfonil)-1,2-fenilenodiamina,
punto de fusión 140-142°C.

5. Los ejemplos siguientes describen la preparación de 2-halogeno-bencimidazoles de las fórmulas generales II y IIIa. Mientras no se indique lo contrario, las "partes" significan partes en peso y las temperaturas se indican en grados Celsius.

E J E M P L O 1

10.

- 15,2 partes de 2-mercapto-4,6-dicloro-7-(3',4'-diclorofenoxi)-bencimidazol (preparado mediante condensación de 3,5-dicloro-6-(3',4'-diclorofenoxi)-1,2-fenilenodiamina con CS₂, CSCL₂ o tiourea) se disuelven en 400 partes en volumen de ácido acético glacial, a lo que se adicionan 35 partes en volumen de ácido clorhídrico concentrado con 2 gotas de HNO₃ concentrado. A 20-25° se adiciona a gotas en el término de 1 hora, una solución de 11,2 partes de cloro en 200 partes en volumen de tetracloruro de carbono y se agita durante 14 horas a 20°. Luego la mezcla reaccional se concentra hasta sequedad, el residuo se trata con 400 partes de agua y se alcaliniza fuertemente con NaOH concentrado (pH 11-12), con lo que el producto entra oraticamente en su totalidad en solución. La solución se filtra de lo no disuelto y lo filtrado se regula a un PH de 4 con ácido clorhídrico concentrado, después de lo cual precipita el pro-
- 15.
- 20.
- 25.



ducto. Lo precipitado se filtra a la trompa, se lava y se seca a 60°. El 2,4,6-tricloro-7-(3',4'-diclorofenoxi)-bencimidazol puro tiene el punto de fusión 116-122°.

5. E J E M P L O 2

10. 12 partes de 4,6-dicloro-7-(3'-trifluormetil-4'-cloro-fenoxi)-2-hidroxibencimidazol (preparado mediante condensación de 3,5-dicloro-6-(3'-trifluormetil-4'-cloro-fenoxi)-1,2-fenilendiamina con fosgeno, urea o éster de ácido clorocarbónico) se calientan hasta ebullición en 120 partes en volumen de oxiclорuro de fósforo, hasta que se origina una solución clara. Luego se hace pasar durante tres horas una débil corriente de gas clorhídrico. Después 15. de este tiempo se enfría la mezcla reaccional y se destila en vacío el oxiclорuro de fósforo excedente. El residuo oleoso se vierte en 1000 partes de agua de 20° y tras una hora de agitación se extrae con éter. La fase de éter se 20. lava hasta neutralidad, se seca sobre sulfato sódico y se concentra. Recristalizado en tolueno, se obtiene 2,4,6-tricloro-7-(3'-trifluormetil-4'-cloro-fenoxi)-bencimidazol puro de punto de fusión 234-235°.

25. E J E M P L O 3

7,7 partes de 2,4,6-tricloro-7-(3',4'-diclorofenoxi)-bencimidazol se disuelven en 80 partes en volumen de di-



- metilformamida y tras adición de algunas partes por mil de SeCl_3 con gas cloro. La temperatura se mantiene a 25-30°. Tras 2 horas de paso de gas cloro se vierte la mezcla reaccional sobre 500 partes de agua helada y el producto resinoso precipitado se separa y se disuelve en 15 partes en volumen de NaOH al 30% bajo adición de 1000 partes de agua. La solución algo turbia se filtra y precipita con ácido clorhídrico concentrado. Recristalizado en etanol/agua se obtiene el 2,4,5,6-tetracloro-7-(3',4'-dicloro-fenoxi)-bencimidazol puro, de punto de fusión 245-247°.
- 5.
- 10.

E J E M P L O 4

- 7,7 partes de 2-mercapto-4,6-dicloro-7-fenoxi-bencimidazol se suspenden en 150 partes en volumen de ácido bromhídrico concentrado (48%) y se trata a temperatura ambiente, en forma de gotas, con una solución de 16 partes de bromo en 50 partes en volumen de ácido bromhídrico. A continuación se agita durante 24 horas a 35-40. Luego se vierte la mezcla reaccional en 1000 partes en volumen de agua helada, el producto precipitado se filtra y se lava con agua. El residuo se disuelve en lejía de sosa ln, se trata con carbón activo, se filtra y baja a un pH de 2-3 mediante acilación con ácido bromhídrico concentrado. El producto se filtra, se lava hasta neutralidad y se seca. El 2,5-dibromo-4,6-dicloro-7-fenoxi-bencimidazol obtenido tiene un punto
- 15.
- 20.
- 25.



de fusión de $> 120^{\circ}$.

De las formas descritas en los ejemplos precedentes se prepararon los compuestos siguientes de las fórmulas generales II y IIa:

5.

T A B L A II

		Punto de fusión $^{\circ}\text{C}$
10.	1 2,6-dicloro-5-fenoxi-bencimidazol	240-242
	2 2,6-dicloro-5-fenilmercapto-bencimidazol	243-244
	3 2,6-dicloro-5-(4'-clorofenoxi)-bencimidazol	199-201
	4 2,6-dicloro-5-(4'-clorofenilmercapto)-bencimidazol	207-208
15.	5 2,6-dicloro-5-(4'-bromofenoxi)-bencimidazol	193-195
	6 2,6-dicloro-5-(2',4'-diclorofenoxi)-bencimidazol	216-218
	7 2,6-dicloro-5-(3',4'-diclorofenoxi)-bencimidazol	220-227
20.	8 2,6,x-tricloro-y-(4'-clorofenoxi)-bencimidazol	> 245 descomp.
	9 2,6,x-tricloro-y-(4'-clorofenilmercapto)-bencimidazol	273-275
25.	10 2,6,x-tricloro-y-(2',5'-diclorofenilmercapto)-bencimidazol	237-239
	11 2,6-dicloro-5-(4'-metoxifenoxi)-bencimidazol	201-203



	12	2,4,6-tricloro-7-fenoxi-bencimidazol	173-179
	13	2,4,6-tricloro-7-fenilmercapto-bencimidazol	197-205
	14	2,4,6-tricloro-7-(4'-clorofenoxi)-bencimidazol	112-120
5.	15	2,4,6-tricloro-7-(4'-clorofenilmercapto)-bencimidazol	213-216
	16	2,4,6-tricloro-7-(4'-bromofenoxi)-bencimidazol	127-130
	17	2,4,6-tricloro-7-(2',4'-diclorofenoxi)-bencimidazol	> 117 descomp.
10.	18	2,4,6-tricloro-7-(2',5'-diclorofenilmercapto)-bencimidazol	197-200
	19	2,4,6-tricloro-7-(2',4',5'-triclorofenoxi)-bencimidazol	> 145 descomp.
15.	20	2,4,6-tricloro-7-(4'-metoxifenoxi)-bencimidazol	164-166
	21	2,4,6-tricloro-7-(4'-clorofenilsulfinil)-bencimidazol	292-295
	22	2,4,6-tricloro-7-(4'-clorofenilsulfonil)-bencimidazol	271-273
20.	23	2,4,6,7-tetracloro-5-(4'-clorofenoxi)-bencimidazol	285-286
	24	2,4,5,6-tetracloro-7-(4'-clorofenilsulfinil)-bencimidazol	310-312
25.	25	2,4,6-tricloro-5-bromo-7-(3',4'-diclorofenoxi)-bencimidazol	263-264



- 26 2,6-dicloro-4,7-dibromo-5-(4'-clorofenoxi)-
bencimidazol 285-287
- 27 2,6-dicloro-5-(4'-clorofenilsulfonil)-
bencimidazol
5. 28 2,4,6,7-tetracloro-5-(2',4'-diclorofenoxi)-
bencimidazol
- 29 2,6-dicloro-4,7-dibromo-5-(2',4'-dicloro-
fenoxi)-bencimidazol
- 30 2,4,6-tricloro-5-(4'-clorofenoxi)-bencimi-
10. dazol
- 31 2,4,6-tricloro-5-(4'-clorofenilmercapto)-
bencimidazol
- 32 2,4,6-tricloro-5-(2',4'-diclorofenoxi)-
bencimidazol
15. 33 2,4,6-tricloro-5-(2',5'-diclorofenilmercap-
to)-bencimidazol
- 34 2,4,6-tricloro-5-(4'-cloro-5'-trifluormetil-
fenoxi)-bencimidazol
- 35 2,4,6-tricloro-5-(2',4',5'-triclorofenoxi)-
20. bencimidazol
- 36 2,6-dicloro-4-bromo-5-(4'-clorofenoxi)-ben-
cimidazol
- 37 2,6-dicloro-4-bromo-5-(4'-clorofenilmercap-
to)-bencimidazol
25. 38 2-cloro-5-fenilsulfamoil-bencimidazol 211-213



- 39 2,4,6-tricloro-5-(4'-clorofenilsulfamoil)-
bencimidazol 223-225
- 40 2,4,6-tricloro-5-(3'-trifluormetil-4'-
cloro-fenilsulfamoil)-bencimidazol
5. 41 2,4,6-tricloro-5-(N-metil-N-3',4'-dicloro-
fenilsulfamoil)-bencimidazol > 210 descomp.
- 42 2-cloro-x-(tetracloro-fenilsulfamoil)-
bencimidazol 228-229
- 43 2-cloro-5-(4'-cloro-fenilsulfonilamino)-
10. bencimidazol 226-227
- 44 2-cloro-5-(2'-metil-4',5'-dicloro-fenil-
sulfonilamino)-bencimidazol 236-237
- 45 2,6-dicloro-5-metilsulfonilamino-bencimi-
dazol
15. 46 2-cloro-5-(3'-trifluormetil-4'-cloro-fe-
nilcarbamoil)-bencimidazol 140
- 47 2,4,6-tricloro-5-metilsulfonilamino-ben-
cimidazol
- 48 2,4,6-tricloro-5-(4'-cloro-fenilsulfonil-
20. amino)-bencimidazol > 190 descomp.
- 49 2-cloro-4,6,7-tribromo-5-metilsulfonilami-
no-bencimidazol
- 50 2-cloro-5-(3'-trifluormetil-4'-cloro-fenil-
sulfonilamino)-bencimidazol 188-191
25. 51 2,4,6,7-tetracloro-5-(4'-clorofenilsulfo-
nilamino)-bencimidazol 135 descomp.



- 52 2-cloro-5-(3',4'-diclorobenzoilamino)-bencimidazol 214-215
- 53 2-cloro-5-(2',4',5'-triclorobenzoilamino)-bencimidazol 283 descomp.
- 5. 54 2,4-dicloro-5-(3',4'-diclorobenzoilamino)-bencimidazol
- 55 2,6-dicloro-5-(2',4',5'-triclorobenzoilamino)-bencimidazol
- 10. 56 Mezcla de 70% de 2,4,6,7-tetracloro-5-(3',4'-diclorobenzoilamino)-bencimidazol y 30% de 2,4,6-tricloro-5-(3',4'-diclorobenzoilamino)-bencimidazol >170 descomp.

E J E M P L O 5

15.

A una solución de 2,9 partes de 2,4,5,6,7-pentaclorobencimidazol en 40 partes en volumen de metanol caliente se adiciona bajo agitación una solución de 3,2 partes de hidróxido bórico en 150 partes en volumen de agua caliente. La solución originada se filtra de lo no disuelto y lo filtrado se evapora hasta sequedad. La sal bórica del 2,4,5,6,7-pentacloro-bencimidazol obtenida, tiene el punto de fusión > 317° (descomposición).

20.

25.

Quando se utiliza en lugar de 3,2 partes de hidróxido bórico, 0,4 partes de óxido magnésico y se calientan las soluciones reunidas durante 10 minutos, se obtiene, en por lo



demás igual forma de proceder, la sal magnésica del 2,4,5,6,7-pentacloro-bencimidazol con el punto de fusión $> 321^{\circ}$ (descomposición).

5. La acción de los 2-halogeno-bencimidazoles de la fórmula general I contra los insectos que comen queratina, se averiguó mediante el ensayo siguiente:

Método de ensayo y resultados

10. Se elabora una solución generatriz al 0,5% de cada una de las materias activas a ensayar en éter monometílico de etilenglicol (metilcellosolve). Luego se prepara a temperatura ambiente un baño de aplicación acuoso, que contiene sobre 400 cc, 20 cc de la solución generatriz citada (0,1 g de sustancia activa). Después se humedece 10 g de franela
15. de lana con agua caliente y se introduce a temperatura ambiente. Bajo movimiento constante de la muestra de lana se eleva la temperatura del baño en el término de 15 minutos a 60° C., luego se adiciona 2% de ácido fórmico (al 80%), calculado sobre el peso de lana, y se trata durante otros
20. 30 minutos a esta temperatura en el baño. Luego se enfría, la muestra de lana se enjuaga en agua de pozo corriente, se centrifuga y por último se cuelga hasta sequedad. La concentración de materia activa asciende al 1%, calculado sobre el peso de lana.
25. La muestra así secada, se somete al ensayo de solidez a la polilla (protegido contra la polilla de la ropa Tineola



biselliella) de acuerdo con la prescripción de la asociación de normas suiza SNV 95901, así como al ensayo de solidez frente a las larvas del coleóptero de la piel (*Attagenus piceus*) y del coleóptero de los tapices (*Anthrenus vorax*)

5. según SNV 95902; el método para las larvas de *Anthrenus* se transfirió análogamente asimismo a las larvas de *Attagenus piceus*, al utilizar para el ensayo larvas del último tipo de 6 - 7 semanas de vejez.

- El método consiste en principio, en que se recorta de la muestra de franela de lana tratada, 4 piezas de igual tamaño y se expone a cada una de estas piezas, durante 14 días, a temperatura constante (28° C) y humedad relativa del aire constante (65%), al ataque (pasto) de 15 larvas de los parásitos correspondientes (cada dos piezas con iguales parásitos).
10. 15.

Los resultados se valoran en forma de tabla según el esquema siguiente:

- 20.
- | | | |
|------|-------------|--------------------|
| + | = malo | (> 50% de pasto) |
| ++ | = regular | (15-50% de pasto) |
| +++ | = bueno | (5-15% de pasto) |
| ++++ | = muy bueno | (< 5% de pasto) |



T A B L A III

Nº	Compuesto	Polilla	Attagenus	Anthrenus
1	2-cloro-4,7-dibromo-bencimidazol	++++	++++	++++
2	2,5-dicloro-4,7-dibromo-bencimidazol	++++	++++	++++
3	2,5-dicloro-4,6,7-tribromo-bencimidazol	++++	++++	++++
4	2,4,6-tricloro-5,7-dibromo-bencimidazol	++++	++++	++++
5	2,5,6-tricloro-4,7-dibromo-bencimidazol	++++	++++	++++
6	2,4,5,6-tetracloro-7-bromo-bencimidazol	++++	++++	++++
7	2,4,5,7-tetracloro-6-metoxi-bencimidazol	++++	++++	++++
8	2,5,6,7-tetracloro-4-metil-bencimidazol	++++	++++	++++
9	2,6-dibromo-4,5,7-tricloro-bencimidazol	++++	++++	++++
10	2,7-dibromo-4,5,6-tricloro-bencimidazol	++++	++++	++++
11	2,x-dibromo-5-trifluormetil-6-cloro-bencimidazol	++++	++++	++++
12	2,4,7-tribromo-5,6-dicloro-bencimidazol	++++	++++	++++
13	2,5,7-tribromo-4,6-dicloro-bencimidazol	++++	++++	++++
14	2,4,6,7-tetrabromo-5-cloro-bencimidazol	++++	++++	++++
15	2,4,5,6,7-pentabromo-bencimidazol	++++	++++	++++



16	2-cloro-bencimidazol clorado (58,1% de cloro)	++++	++++	++++
17	2,6-dicloro-5-(4'-clorofenilmercapto)-bencimidazol	++++	++	++++
18	2,6-dicloro-5-(2',4'-diclorofenoxi)-bencimidazol	++++	++	++++
19	2,6-dicloro-5-(3',4'-diclorofenoxi)-bencimidazol	++++	++	++++
20	2,6-dicloro-4,7-dibromo-5-(4'-clorofenoxi)-bencimidazol	++++	++++	++++
21	2,6,x-tricloro-y-(4'-clorofenoxi)-bencimidazol	+++	+++	++++
22	2,4,6-tricloro-7-fenoxi-bencimidazol	++++	+++	++++
23	2,4,6-tricloro-7-fenilmercapto-bencimidazol	++++	+++	++++
24	2,x-dibromo-4,6-dicloro-7-fenoxi-bencimidazol	+	++++	++++
25	2,4,6-tricloro-7-(4'-clorofenoxi)-bencimidazol	++++	++++	++++
26	2,4,6-tricloro-7-(4'-clorofenilmercapto)-bencimidazol	++++	++++	++++
27	2,4,6-tricloro-7-(2',5'-diclorofenilmercapto)-bencimidazol	++++	++++	++++
28	2,4,6-tricloro-7-(2',4'-diclorofenoxi)-bencimidazol	++++	++++	++++



29	2,4,6-tricloro-7-(3',4'-diclorofenoxi)- bencimidazol	++++	++++	++++
30	2,4,6,7-tetracloro-5-(4'-clorofenoxi)- bencimidazol	++++	++++	++++
31	2,4,6-tricloro-x-bromo-7-(3',4'-diclo- rofenoxi)-bencimidazol	++++	++++	++++
32	2,4,6,x-tetracloro-7-(3',4'-diclorofe- noxil)-bencimidazol	++++	++++	++++
33	2,4,5,6-tetracloro-7-(4'-clorofenilsul- finil)-bencimidazol	++++	++++	++++
34	2,4,6-tricloro-7-(2',4',5'-triclorofe- noxil)-bencimidazol	++++	++++	++++
35	2,4,6-tricloro-7-(4'-cloro-5'-trifluor- metilfenoxi)-bencimidazol	++++	++++	++++

Las materias activas de la fórmula general I se pueden utilizar según los procedimientos usuales para el apresto de textiles. Poseen afinidad hacia el material que-
ratínico y por ello son apropiadas primordialmente para pro-
5. teger a los mismos de ser atacados por los insectos, en es-
pecial para aprestos sólidos a la polilla, sólidos al lavado
y a la luz de tales materiales, tanto en estado bruto como
también en estado transformado, por ejemplo de lana de oveja
bruta o elaborada, así como de otros pelos de animales, pe-
10. llejos y pieles. Además del apresto sólido a la polilla, sólido a la luz y al lavado, en el baño de color, los compues-



tos pueden también utilizarse para impregnar lana y artículos de lana en la limpieza en seco con lo cual se alcanza una protección a la polilla igualmente sobresaliente.

- Los compuestos de la fórmula I poseen además de
5. su actividad insecticida frente a las larvas de la polilla de la ropa, asimismo actividad frente a las larvas de los coleópteros de la piel y tapices. Los textiles tratados con los compuestos según la invención, en cualquier modo y forma, como mantas de lana, tapices de lana, ropa de lana, vestidos de lana y géneros de punto quedan permanentemente protegidos
 10. contra el apolillado usual de la queratina.

- Los agentes utilizados para proteger materiales queratínicos frente al pasto de los insectos suelen contener las materias activas de la fórmula I en forma finamente
15. dividida, por ello pueden entrar, en especial, en consideración para la utilización, soluciones, suspensiones y emulsiones de las materias activas.

- En caso de que las materias activas contengan todavía en el anillo heterocíclico, un átomo de hidrógeno ($R_2 = H$)
20. deben ser bien acuosolubles en forma de sus sales alcalinas. Se puede recubrir el material queratínico directamente de estas soluciones acuosas, al mojar a este durante un tiempo corto o largo en las soluciones alcalinas, o al rociar o pulverizar con las soluciones, o al tratar, según el proceso
 25. de teñido a temperatura elevada.

A causa de su inmejorable solubilidad en disolven-



tes orgánicos estos compuestos también son apropiados especialmente para la aplicación en medios acuosos. Para ello, los materiales a proteger pueden o impregnarse una vez con estas soluciones, o al elegir apropiadamente el disolvente.

5. se puede combinar el apresto sólido a la polilla con un proceso de limpieza en seco.

Como disolventes orgánicos dan buenos resultados, el propilenglicol, metoxietanol, etoxietanol y dimetilformamida, a los cuales se puede todavía adicionar agentes de distribución y/u otras materias auxiliares. Como agentes de distribución se citan especialmente los emulsores, como por ejemplo, aceite de ricino sulfonado, lejía sulfúrica y sulfatos de alcohol graso.

10. Los agentes según la invención pueden contener como materias activas, además de los compuestos ya citados de las fórmulas generales II y IIa asimismo los compuestos siguientes de la fórmula general I:



T A B L A IV

	Punto de fusión en °C
1 2-cloro-4,7-dibromo-bencimidazol	201-203
2 2,5-dicloro-4,7-dibromo-bencimidazol	237-241
3 2,5-dicloro-4,6,7-tribromo-bencimidazol	270-272
4 2,6-dicloro-5-trifluormetil-bencimidazol	180-182
5 2,4,6-tricloro-5,7-dibromo-bencimidazol	282-283
6 2,5,6-tricloro-bencimidazol	218-220 Descomp.
7 2,5,6-tricloro-4,7-dibromo-bencimidazol	276-277
8 2,5,6-tricloro-4,7-dimetil-bencimidazol	247-249
9 2,4,5,6-tetracloro-bencimidazol	234 Descomp.
10 2,4,5,6-tetracloro-7-bromo-bencimidazol	282-283
11 2,5,6,7-tetracloro-4-metil-bencimidazol	265
12 2,4,5,7-tetracloro-bencimidazol	255-258 Descomp.
13 2,4,5,7-tetracloro-6-metoxi-bencimidazol	215-217
14 2,6-dibromo-4,5,7-tricloro-bencimidazol	292-295
15 2,7-dibromo-4,5,6-tricloro-bencimidazol	287 Descomp.



16	2,7-dibromo-5-trifluorometil-6-cloro-bencimidazol	136 Descomp.
17	2,4,7-tribromo-5,6-dicloro-bencimidazol	278-279
5. 18	2,5,7-tribromo-4,6-dicloro-bencimidazol	290-291
19	2,4,6,7-tetrabromo-5-cloro-bencimidazol	278-279
20	2,4,5,6,7-pentacloro-bencimidazol	283-285 Descomp.
21	2,4,5,6,7-pentabromo-bencimidazol	294-295
10. 22	2-cloro-bencimidazol clorado (58,1 % de Cl)	>240 Descomp.

15. Los agentes según la invención para combatir larvas e insectos que comen queratina y la utilización de estos agentes para proteger material queratínico del pasto por los parásitos de la queratina se explica con más detalle en los ejemplos siguientes. En ellos, las partes significan partes en peso y las indicaciones de temperatura se refieren a grados Celsius.

20.

EJEMPLO 6

25. 0,5 partes de 2,4,5,7-tetracloro-bencimidazol se llevan a solución con ayuda de 10 partes de lejía de sosa 0,1-n y un poco de etanol en forma de la sal sódica. Esta solución se diluye con 3000 partes de agua y en este baño se tratan 100 partes de lana durante 15 minutos a 60°. Luego



- se adicionan 5 partes de ácido acético al 10% y el tratamiento se prosigue a 60° durante otra hora. Después la lana se enjuaga y seca en forma usual. En el ensayo se muestra como resistente frente al ataque por las larvas de la polilla y las larvas de los coleópteros de la piel y de los tapices.
- 5.

E J E M P L O 7

- Para la aplicación del 2,4,5,6,7-pentaclorobencimidazol se puede proceder por ejemplo de la forma siguiente:
- 10.

0,5 partes de sustancia activa se disuelven en 10 partes de dimetilformamida y se vierte la solución en 3000 partes de agua, que contienen aproximadamente 1-2 partes de un emulsor, por ejemplo aceite de ricino sulfonado.

15. En este baño se trata, durante 30 minutos a temperatura de ebullición, 100 partes de lana. Tras el enjuagado y secado la lana se muestra como sólida a la polilla.

20. Según la naturaleza se pueden adicionar a los baños de tratamiento de los ejemplos 6 y 7, todavía otros agentes auxiliares así como colorantes.

E J E M P L O 8

- Se prepara en primer lugar una solución al 20% de 2,4,6-tricloro-7-(3',4'-diclorofenoxi)-bencimidazol en éter monometílico de glicol. 10 partes en volumen de esta solución
- 25.



se diluyen con 200 partes en volumen de un disolvente apropiado para la limpieza en seco, por ejemplo una fracción de bencina conveniente ("Diluan S"). En caso deseado todavía se pueden añadir aditivos que favorecen la limpieza. Los ar-

5. tículos de lana se tratan entonces en forma usual en este líquido de limpieza y a continuación se centrifugan de un contenido de disolvente de aproximadamente el 100% del peso de lana. Tras el secado se muestra como sólida a la polilla.

En forma análoga pueden utilizar baños iguales

10. o análogamente compuestos, asimismo para el apresto sólido a la polilla de artículos no tratados o ya tratados anteriormente o limpios.

Asimismo para el rociado o pulverizado de lanas en cada estado de elaboración pueden emplearse mezclas si-

15. milares.

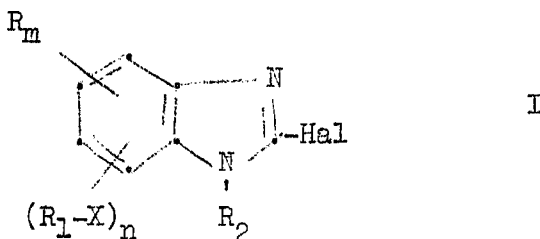


N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza nº 11111/65 del 6 de Agosto de 1965:

5. 1.- Procedimiento para proteger material queratínico contra insectos que corroen la queratina, inclusive contra sus larvas, caracterizado por la utilización de 2-halogen-bencimidazoles de la fórmula general I

10.



15.

en la que

Hal significa un átomo de halógeno con un peso atómico menor de 100,

20.

R significa un átomo de halógeno, un grupo nitro, hidroxilo o tiol, un radical alquílico, alcoxi o alkiltio con 6 átomos de carbono a lo sumo, un grupo trifluorometílico, un grupo amino mono o bisubstituido mediante



- 5. radicales alquílicos inferiores, un grupo benzoilamino insustituido o substituido en el núcleo bencénico mediante halógeno o grupos trifluorometílicos, un radical bencensulfonamídico insustituido o substituido en el núcleo bencénico mediante halógeno, un grupo alkilsulfonilamínico, un radical alkilsulfinílico o alkilsulfonílico, o el radical del ácido sulfónico y sus formas de sal éster y amida,
- 10. R_1 significa un radical fenílico insustituido o substituido mediante halógeno o grupos trifluorometílicos,
- X significa oxígeno o un átomo de azufre, el grupo $-SO-$ o el $-SO_2-$,
- 15. R_2 significa hidrógeno o un catión metálico,
- n significa el número 0 o 1, y
- m significa un número de 0 a $(4-n)$, pero en donde la suma de $m+n$ debe ser 1 a lo menos,
- 20. como materias activas insecticidas o agentes que contienen estos compuestos.

2.- Procedimiento para proteger material queratínico contra insectos que corroen la queratina.

25. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 34 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 5 de Agosto de 1.966

J. JAUME ISERN