

Case 5a-2325+

335269

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS 2-TRIFLUORO-  
METIL-BENCIMIDAZOLES", a favor de la firma suiza AGRIPAT, S.A.,  
residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento  
para la obtención de nuevos 2-trifluorometil-bencimidazoles, a  
los nuevos compuestos obtenidos según este procedimiento, además  
de los medios y procedimientos para la lucha contra los pará-  
5. sitos empleando los nuevos bencimidazoles como substancia acti-

**POOR  
QUALITY**

335269



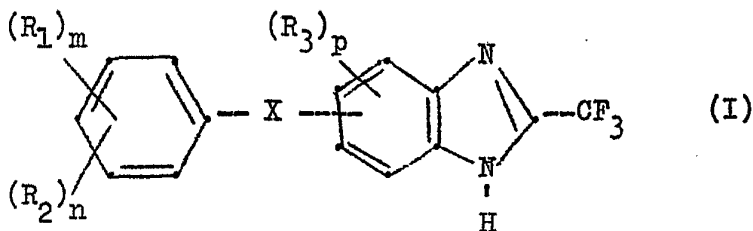
va, así como materiales orgánicos protegidos mediante el tratamiento con tales materias activas.

Hasta el presente se conocen series de bencimidazoles, que muestran en posición 2 un radical alquílico halogenado de peso molecular inferior como sustancias activas herbicidas y  
5. pesticidas (solicitud de patente neerlandesa 64/10.143; Angew. Chem. 77 (1.965) 814, 911-12).

Ahora se ha encontrado que los 2-trifluormetil-bencimidazoles de la fórmula I

10.

15.



en la que

20.

$R_1$  significa un átomo de halógeno con un peso atómico inferior a 100 o un radical alquílico halogenado.

25.

$R_2$  significa un átomo de halógeno con un peso atómico inferior a 100, un radical alquílico con 1 hasta 4 átomos de carbono, un radical alquénico con 2 hasta 4 átomos de carbono o un radical alquénico o alquílico con 1 hasta 4 átomos de carbono



# 335269

unido a los grupos sulfinílico o sulfonílico sobre un átomo de azufre u oxígeno.

$R_3$  significa un átomo de halógeno con un peso atómico inferior a 100,

5. X significa un átomo de oxígeno o de azufre, el grupo sulfinílico o el grupo sulfonílico, y

m un número entero de 0 hasta 3,

n un número entero de 0 hasta 2,

p un número entero de 1 hasta 3,

10. y sus sales muestran una señalada actividad insecticida y microbici-  
cida, y en especial, empero, una marcada actividad contra bacterias grampositivas, insectos roedores, especialmente contra larvas de insectos queratínicos roedores, como por ejemplo tineidos y derméstidos. Las substancias activas de la fórmula general

15. I pueden utilizarse para la protección de materiales queratínicos.

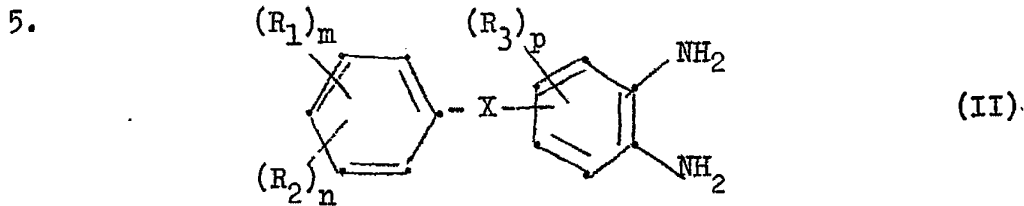
En la fórmula general I se prefieren como átomos de halógeno con un peso atómico por debajo de 100 átomos de cloro o de bromo. Como radical alquílico halogenado  $R_1$  es de consideración preferentemente trifluormetilo. Bajo radicales alquílicos o alquenílicos  $R_2$  han de comprenderse radicales de cadena rectilínea o ramificada, como por ejemplo los radicales metílico, etílico, n-propílico, isopropílico, n-butílico, isobutílico, butílico secundario, tercibutílico, alílico o metalílico.

20.  
25. Los nuevos benzimidazoles de la fórmula I se obtienen,

335269



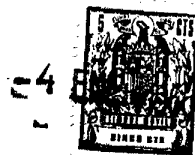
de acuerdo con la invención, haciendo reaccionar una 1,2-fenilendiamina de la fórmula general II



10.  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , X, m, n, p tienen la significación señalada bajo la fórmula I, en la que con un derivado funcional del ácido trifluoracético y/o ácido trifluoracético, y halogenado, eventualmente con cloro o bromo, los compuestos así obtenidos de la fórmula general I, en los que como mínimo existe todavía una posición sustituible en los dos núcleos fenílicos, y, en caso
15. deseado, transformando en sus sales los compuestos de la fórmula general I con bases orgánicas o inorgánicas.

- Como derivados funcionales del ácido trifluoracético entran en consideración para el procedimiento acorde con la invención, los siguientes compuestos: anhídrido del ácido trifluoracético, anhídridos mixtos del ácido trifluoracético con otros ácidos carboxílicos, bromuro o cloruro del ácido trifluoracético, los ésteres, por ejemplo el éster metílico, el éster etílico, así como los correspondientes ortoésteres y sales metálicas
- 20.
25. del ácido trifluoracético, además también la amidina del ácido trifluoracético. La reacción puede realizarse tanto con ácido

335269



trifluoracético solo, como también solo con uno de los deriva-  
dos funcionales señalados. Se prefiere, empero, el utilizar en  
la reacción ácido trifluoracético conjuntamente con uno de és-  
tos derivados, por ejemplo con anhídrido del ácido trifluoracé-

5. tico.

Para la obtención de sales de los nuevos bencimidazo-  
les, entran en consideración bases inorgánicas, en especial los  
hidróxidos de los metales alcalinos y bases orgánicas de espe-  
cial importancia lo son las sales inorgánicas solubles en agua,

10. ya que la aplicación de las nuevas sustancias activas tiene lu-  
gar, preferentemente, en medios acuosos.

Las 1,2-fenilendiaminas de la fórmula II utilizadas  
como sustancias de partida para el procedimiento de acuerdo con  
la invención pueden obtenerse por reducción -según Béchamps-

15. de las correspondientes nitranilinas. Estas nitranilinas pueden  
obtenerse, por su parte, por condensación de sales metálicas de  
fenoles y tiofenoles con halogenonitranilinas. Los condensados  
con tiofenol, después de la acilación de los grupos amino, pue-  
den entonces oxidarse para llegar a las correspondientes fenil-  
20. sulfonilnitranilinas o fenilsulfonilacilnitranilinas. Como agen-  
tes oxidantes entran en consideración, a manera de ejemplo, pe-  
róxido de hidrógeno, permanganato potásico o perácidos orgánicos,  
como ácido peracético.

Los ejemplos siguientes describen el procedimiento  
25. de acuerdo con la invención. Las partes significan mientras no  
se indique lo contrario, partes en peso. Las temperaturas están



335269

indicadas en grados celsius.

E J E M P L O 1

5. 15 partes de 3-(3', 4'-diclorofenoxi)-4,6-dicloro-1,2-fenilendiamina se mezclan, a temperatura ambiente, con 15 partes de ácido trifluoracético y 15 partes de anhídrido del ácido trifluoracético y a continuación se calienta a reflujo durante 2 horas. Luego se destila al vacío el exceso de ácido trifluoracético y de su anhídrido.

10. El residuo se fija en ácido clorhídrico 4 n. El precipitado cristalino obtenido se filtra y se recrystaliza en metanol. El 2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-(3'-4-diclorofenoxi)-bencimidazol obtenido tiene el punto de fusión 116 - 118°.

15. E J E M P L O 2

20. 25 partes de 4-(4'-bromofenoxi)-5-cloro-1,2-fenilendiamina se mezclan, a temperatura ambiente, con 100 partes de ácido trifluoracético y 50 partes de anhídrido del ácido trifluoracético y finalmente se calienta durante 2 horas a reflujo. Luego se destila el ácido trifluoracético en exceso y su anhídrido al vacío.

25. El residuo se fija en ácido clorhídrico 4 n. El precipitado cristalino obtenido se filtra, se lava con agua, se seca al vacío a temperatura ambiente y a continuación se recrystaliza con bencina-benceno y luego con metanol-agua. El 2-trifluormo-

335269



til-5-cloro-6-(4'-bromofenoxi)-bencimidazol obtenido tiene el punto de fusión 196 - 198°.

E J E M P L O 3

5. 20 partes de 3-(4'-clorofenilsulfonil)-4,6-dicloro-1,2-fonilendiamina se mezclan, a temperatura ambiente, con 70 partes de ácido trifluoracético y 12 partes de anhídrido del ácido trifluoracético y posteriormente se calienta durante 2 horas a reflujo. Luego se destila el ácido trifluoracético y su anhídrido al vacío.

10. El residuo se fija en ácido clorhídrico 4 n. El precipitado cristalino obtenido se filtra, se lava con agua, se seca al vacío a temperatura ambiente y recrystaliza con benceno. El 15. 2-trifluor-metil-4,6-dicloro-7-(4'-clorofenilsulfonil)-bencimidazol obtenido tiene el punto de fusión de 238 - 240°.

E J E M P L O 4

20. 43 partes de 3-bromo-4-(3', 4'-diclorofenoxi)-5-cloro-1,2-fenilendiamina se mezclan, a temperatura ambiente, con 50 partes de ácido trifluoracético y 23,6 partes de anhídrido del ácido trifluoracético y a continuación se calienta durante 2 horas a reflujo. Luego se destila el ácido trifluoracético en exceso y su anhídrido al vacío.

25. El residuo se fija en ácido clorhídrico 4 n. El residuo cristalino obtenido se filtra y recrystaliza con metanol-agua.

335269



El 2-trifluormetil-5-cloro-6-(3', 4'-diclorofenoxi)-7-bromobencimidazol obtenido tiene el punto de fusión de 204 - 206°.

EJEMPLO 5

5.

10 partes de 2-trifluormetil-5-cloro-6-(2', 4', 5'-triclorofenoxi)-bencimidazol se disuelven en 100 partes de dimetilformamida y se introduce, a 40 - 45°, gas cloro, hasta la saturación. Después de enfriar a la temperatura ambiente se vierte en 1000 partes de agua helada, se succiona la substancia precipitada y recristaliza con metanol-agua. El 2-trifluorometil-4,5,7-tricloro-6-(2', 4', 5'-triclorofenoxi)-bencimidazol obtenido tiene el punto de fusión de 266 - 268°.

10.

EJEMPLO 6

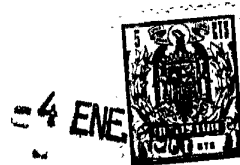
15.

10,7 partes de 2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-(4'-bromofenoxi)-bencimidazol se suspenden en 1000 partes de agua y 10 partes de ácido sulfúrico concentrado y se añaden gota a gota, a 80°, de forma simultánea, 36 partes de bromo y 20 partes de bromato potásico en 250 partes de agua. A continuación se calienta durante 24 horas a reflujo a 80 - 100°. Después de enfriar a temperatura ambiente se arrastra con aire el bromo en exceso. La substancia se succiona, se introduce en 300 partes de amoníaco concentrado, se agita 1 hora a temperatura ambiente, se succiona de nuevo, se seca y recristaliza con benceno. El 2-tri-

20.

25.

335269



fluormetil-4,6-dicloro-5-bromo-7-(4'-bromofenoxi)-bencimidazol  
obtenido tiene el punto de fusión de 215 - 217°.

- A causa de sus buenas cualidades insecticidas, acarici-  
das y microbidas los siguientes 2-trifluormetil-bencimidazoles,  
5. de acuerdo con la invención, son especialmente adecuados para la  
lucha contra insectos, larvas de insectos y microorganismos, en  
especial en la protección de vegetales, protección de despensas  
y especialmente en la protección de materiales:

-4 ENE



<sup>10</sup>  
335269

T A B L A I

Nº	Compuesto	Punto de fusión °C
1	2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-fenoxi-bencimidazol	204-206
2	2-trifluormetil-4,6-dicloro-(3'-clorofenoxi)-bencimidazol	190-192
3	2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-(4'-clorofenoxi)-bencimidazol	205-207
4	2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-(2', 4'-diclorofenoxi)-bencimidazol	194-196
5	2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-(2', 4', 5'-triclorofenoxi)-bencimidazol	150-152
6	2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-(4'-bromofenoxi)-bencimidazol	201-203
7	2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-(3'-trifluormetilfenoxi)-bencimidazol	177-179
8	2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-(3'-trifluormetil-4'-clorofenoxi)-bencimidazol	199-201
9	2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-(4'-metoxifenoxi)-bencimidazol	186-188
10	2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-feniltio-bencimidazol	177-179
11	2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-(4'-clorofeniltio)-bencimidazol	218-220
12	2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-(2', 5'-diclorofeniltio)-bencimidazol	198-200



ENE 1960

335269

13	2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-(3'-trifluormetil-4'-clorofeniltio)-bencimidazol	175-177
14	2-trifluormetil-4,5,6-tricloro-7-(3',x'-diclorofenoxi)-bencimidazol	140 descomposición
15	2-trifluormetil-4,5,6-tricloro-7-(3'-trifluormetil-4'-clorofenilsulfonil)-bencimidazol	254-256
16	2-trifluormetil-5-cloro-6-fenoxi-bencimidazol	205-207
17	2-trifluormetil-5-cloro-6-(4'-clorofenoxi)-bencimidazol	191-193
18	2-trifluormetil-5-cloro-6-(3',4'-diclorofenoxi)-bencimidazol	238-240
19	2-trifluormetil-5-cloro-6-(3'-trifluormetil-fenoxi)-bencimidazol	191-193
20	2-trifluormetil-5-cloro-6-(3'-trifluormetil-4'-clorofenoxi)-bencimidazol	263-265
21	2-trifluormetil-5-cloro-6-(4'-metoxifenoxi)-bencimidazol	178-180
22	2-trifluormetil-5-cloro-6-(2',4',5'-triclorofenoxi)-bencimidazol	225-227
23	2-trifluormetil-5-cloro-6-feniltio-bencimidazol	222-224
24	2-trifluormetil-5-cloro-6-(4'-clorofeniltio)-bencimidazol	212-214
25	2-trifluormetil-5-cloro-6-(2',5'-diclorofeniltio)-bencimidazol	182-184



335269

- |    |  |         |
|----|--|---------|
| 26 | 2-trifluormetil-5-cloro-6-(3'-trifluormetil-4'-clorofeniltio)-bencimidazol   | 208-210 |
| 27 | 2-trifluormetil-5,7-dicloro-6-(3',4'-diclorofenoxi)-bencimidazol             | 194-196 |
| 28 | 2-trifluormetil-5,7-dicloro-6-(4'-metoxifenoxi)-bencimidazol                 | 170-172 |
| 29 | 2-trifluormetil-4,5,7-tricloro-6-(4'-bromofenoxi)-bencimidazol               | 236-238 |
| 30 | 2-trifluormetil-4,7-dibromo-5-cloro-6-(2',4',5'-triclorofenoxi)-bencimidazol | 273-275 |
| 31 | 2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-(2'-n, butil-fenoxi)-bencimidazol              |         |
| 32 | 2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-(4'-alilfenoxi)-bencimidazol                   |         |
| 33 | 2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-(2'-etiltiliofenoxi)-bencimidazol              |         |
| 34 | 2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-(4'-metilsulfonilfenoxi)-bencimidazol          |         |
| 35 | 2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-(4'-metilsulfonilfenoxi)-bencimidazol          |         |

335269

4 ENE 1967



Los ensayos sobre la acción con los nuevos compuestos de la fórmula general I dieron, con insectos, que estas sustancias activas poseen un muy buen efecto de envenenamiento por comida.

5. Los bencimidazoles particulares de la fórmula general I poseen también cualidades herbicidas y pueden utilizarse también para influir en el crecimiento de las plantas.

10. Como ya se dijo, los nuevos bencimidazoles de la fórmula general I poseen un excelente efecto insecticida contra los insectos roedores, especialmente contra las larvas de insectos roedores queratínicos, como por ejemplo contra las larvas de polillas y demás clases de mariposas pequeñas, los dermestos y escarabajos de las alfombras.

15. La afinidad de la sustancia activa es preferente para fibras queratínicas, se adaptan de la mejor manera contra la roedura de insectos, para la protección de material queratínico basto y elaborado, como por ejemplo lana y otros filamentos animales, textiles de lana de toda clase, pieles naturales y elaboradas. Mediante la sustancia activa se otorga a los materiales
20. tratados una buena defensa insecticida.

25. El examen de los nuevos derivados del bencimidazol de la fórmula general I respecto a su efecto insecticida frente a insectos roedores de la queratina y el examen de materiales textiles queratinosos tratados con estas sustancias activas respecto a la resistencia contra el ataque de parásitos de la queratina, tuvo lugar de la siguiente forma:

335269

-4 ENE



Método de ensayo y resultados

5. Se prepara una solución de copa al 0,5% de substancia activa a ensayar en éter monometílico de etilenglicol (metilcelosolve). Después se prepara a temperatura ambiente un baño de aplicación acuoso, que contiene en 400 cc, 20 cc. de la citada solución de copa (0,1 g de substancia activa). Luego se irrigan 10 g de gazuza de lana con agua caliente y se introducen a temperatura ambiente. Removiendo continuamente la muestra de lana se eleva, en el transcurso de 15 minutos, la temperatura del baño a 60° C., se adiciona 2% de ácido fórmico (al 80%), calculado sobre el peso de la lana, y se trata durante 30 minutos a esta temperatura del baño. Después se enfría, se enjuaga la muestra de lana en agua de pozo corriente, se centrifuga y se cuelga a secar. La concentración de substancia activa asciende al 1% calculado sobre el peso de la lana.

20. La muestra así secada se somete al examen sobre su solidez genuinidad frente a la polilla (protección contra el efecto roedor frente a la polilla de la ropa *Tineola biselliella*), de acuerdo con la proscripción del conjunto de normas suizas SNV 95901, así como se somete al examen de su solidez frente a larvas del escarabajo de la piel (*Attagenus piceus*) y del escarabajo de las alfombras (*Anthrenus Vorax*) de acuerdo con SNV 95902; el método para larvas de *Anthrenus* también se empleó análogamente sobre larvas de *Attagenus piceus*, utilizando para el examen, durante 6 - 7 semanas, viejas larvas de la clase últimamente ci-

335269

4 ENE 1968



tada. El método consiste en principio, en que se corta, de la muestra de gamuza tratada, 4 piezas de iguales dimensiones; y cada una de estas piezas se expone, durante 14 días, a temperatura constante (28° C) y humedad relativa del aire constante (65%) a la roedura (apolillamiento) de 15 larvas del correspondiente parásito (cada vez 2 piezas con el mismo parásito).

Los resultados indicados en la tabla II se interpretan como sigue:

10.           xxxxx efecto muy bueno < 10% de apolillamiento  
              xxx efecto bueno 10 - 15 % de apolillamiento  
              xx efecto mediocre 15-50% de apolillamiento  
              x efecto insatisfactorio >50% de apolillamiento.

335269<sup>6</sup> -

-4 ENE.

T A B L A II

N.º	Compuesto	Polilla	Attagenus	Anthrenus
1.	2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-fenoxi-bencimidazol.	XXXX	XXXX	XXXX
2	2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-(3'-clorofenoxi)-bencimidazol	XXXX	XXXX	XXXX
3	2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-(4'-clorofenoxi)-bencimidazol	XXXX	XXXX	XXXX
4.	2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-(2', 4'-diclorofenoxi)-bencimidazol	XXXX	XXXX	XXXX
5	2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-(3', 4'-diclorofenoxi)-bencimidazol	XXXX	XXXX	XXXX
	2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-(2', 4', 5'-triclorofenoxi)-bencimidazol	XXXX	XXXX	XXXX
	2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-(4'-bromofenoxi)-bencimidazol	XXXX	XXXX	XXXX
	2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-(3'-trifluormetil-fenoxi)-bencimidazol	XXXX	XXXX	XXXX
	2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-(3'-trifluormetil-4'-clorofenoxi)-bencimidazol	XXXX	XXXX	XXXX
10	2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-(4'-metilfenoxi)-bencimidazol	XXXX	XXX	XXXX
11.	2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-(feniltio)-bencimidazol	XXXX	XXXX	XXXX



# 335269

12	2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-(4'-clorofeniltio)-bencimidazol	XXXX	XXXX	XXXX
13	2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-(2'-5'-dicloro-feniltio)-bencimidazol	XXXX	XXXX	XXXX
14	2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-(3'-trifluormetil-4'-clorofeniltio)-bencimidazol	XXXX	XXXX	XXXX
15	2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-(4'-clorofenilsulfonil)-bencimidazol	XXXX	XXXX	XXXX
16	2-trifluormetil-4,5,6-tricloro-7-(3', x'-diclorofenoxi)-bencimidazol	XXXX	XXXX	XXXX
17	2-trifluormetil-4,5,6-tricloro-7-(3'-trifluormetil-4'-clorofenilsulfonil)-bencimidazol	XXXX	XXXX	XXXX
18	2-trifluormetil-4,6-dicloro-5-bromo-7-(4'-bromofenoxi)-bencimidazol	XXXX	XXXX	XXXX
19	2-trifluormetil-5-cloro-6-fenoxi-bencimidazol	XXXX	XX	XXXX
20	2-trifluormetil-5-cloro-6-(4'-clorofenoxi)-bencimidazol	XXXX	XXXX	XXXX
21	2-trifluormetil-5-cloro-6-(3',4'-diclorofenoxi)-bencimidazol	XXXX	XXXX	XXXX
22	2-trifluormetil-5-cloro-6-(3'-trifluormetilfenoxi)-bencimidazol	XXXX	XXXX	XXXX
23	2-trifluormetil-5-cloro-6-(3'-trifluormetil-4'-clorofenoxi)-bencimidazol	XXXX	XXXX	XXXX

335269



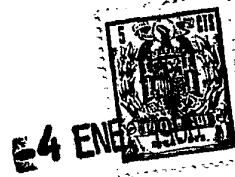
24	2-trifluormetil-5-cloro-6-(4'-bro mofenoxi)-bencimidazol	XXXX	XXXX	XXXX
25	2-trifluormetil-5-cloro-6-(2', 4', 5'-triclorofenoxi)-bencimidazol	XXXX	XXXX	XXXX
26	2-trifluormetil-5-cloro-6-feniltio bencimidazol	XXXX	XX	XXXX
27	2-trifluormetil-5-cloro-6-(4'-cloro feniltio)-bencimidazol	XXXX	XXXX	XXXX
28	2-trifluormetil-5-cloro-6-(2',5'- diclorofeniltio)-bencimidazol	XXXX	XXXX	XXXX
29	2-trifluormetil-5-cloro-6-(3'-tri- fluormetil-4'-clorofeniltio)-ben- cidazol	XXXX	XXXX	XXXX
30	2-trifluormetil-4,5,7-tricloro-6- (4'-bromofenoxi)-bencimidazol	XXXX	XXXX	XXXX
31	2-trifluormetil-4,5,7-tricloro-6- (2', 4', 5'-triclorofenoxi)-benci- midazol	XXXX	XXXX	XXXX
32	2-trifluormetil-4,7-dibromo-5-cloro- 6-(2',4',5'-triclorofenoxi)-bencimi dazol	XXXX	XXXX	XXXX

335269



- Los nuevos bencimidazoles muestran en el test de incorporación de la gelosa elaborado por Leonard y Blachford (examen del crecimiento de bacterias y hongos sobre gelosa, a la que se administran las sustancias activas en diferentes concentraciones) frente a microorganismos, por ejemplo bacterias grampositivas, un excelente efecto reprimente sobre el crecimiento.
- 5.
- Las sustancias activas que han de emplearse de acuerdo con la invención pueden utilizarse solas o conjuntamente con otras sustancias activas conocidas. Pueden, por ejemplo, combinarse con ureas difenílicas halogenadas, con ureas fenoxi-difenílicas halogenadas, con éteres 2-clorometilsulfonilamino-polichlor-difenílicos, o con anilidas halogenadas del ácido N-alquil-sulfonilantranílico.
- 10.
- Mezcladas con sinérgicos y sustancias auxiliares que actúan de forma parecida, como el éster dibutílico del ácido succínico, butoxidopiperinílico, aceite de oliva, aceite de cacahuete, etc., se difunde el espectro de efecto insecticida de las citadas sustancias activas de la fórmula I y se mejora su efecto. Igualmente se puede esencialmente mejorar, difundir y en circunstancias dadas acomodarse al efecto insecticida por adición de otros insecticidas como por ejemplo ésteres y amidas de los ácidos fosfórico, fosfónico, tiofosfórico o ditiofosfórico, otros ésteres del ácido carbámico, hidrocarburos halogenados, análogos al DDT, piretrinas, y sus sinérgicos, etc.
- 15.
- 20.
- 25.
- Las nuevas sustancias activas de la fórmula I se utilizan en forma de productos sólidos o líquidos, así como produc-

335269



tos para espolvorear y de dispersión, granulados, dispersiones acuosas, que se obtienen a base de polvos para rociar, pastas o concentrados de emulsión, así como también se utilizan como solución o aerosol. Para la protección de materiales orgánicos se

5. suministran las sustancias activas en forma finamente dividida, como dispersiones o soluciones de producto activo.

La obtención del producto de acuerdo con la invención tiene lugar en forma de por sí conocida por mezcla íntima de la sustancia activa con sustancias portadoras líquidas o sólidas

10. y con agentes de distribución. En la protección de materiales se han acreditado especialmente disolventes orgánicos, como los siguientes: propilenglicol, metoxietanol, etoxietanol, y dimetilformamida. Como agentes de distribución pueden añadirse emulga-

15. dores, como por ejemplo aceite de ricino sulfonado, lejía sulfúrica y sulfatos alcohólicos grasos. La concentración de sustancia activa en los productos asciende por ejemplo de 0,01 a 80%.

Los materiales queratínicos pueden impregnarse con las sustancias activas mediante los más diferentes procedimientos de apresto textiles, tales como baños, calientes o fríos, de

20. tratamiento acuoso para el coloreado, blanqueado, cromatización, baños de Foulard o baños de tratamiento posterior. No sólo en la aplicación en caliente, sino también en la aplicación en frío las nuevas sustancias activas se fijan sobre la fibra queratínica de forma excelente. Incluso después de la aplicación en

25. frío las nuevas sustancias activas muestran una elevada resistencia a la humedad, como por ejemplo resistencia al lavado y



4 ENE

335269

resistencia al bataneo.

A causa de la mejor solubilidad en disolventes orgánicos las sustancias activas se adaptan bien igualmente para la aplicación en medios no acuosos. Y así los materiales que han de protegerse pueden impregnarse sencillamente con las soluciones. Con adecuada elección del disolvente puede otorgarse a los materiales un aprovisionamiento de insecticida también en un proceso de limpieza en seco.

En los siguientes ejemplos se describen formas de elaboración en las que las sustancias activas pueden utilizarse en la protección de vegetales y para la protección de materiales queratínicos.

EJEMPLO 7

15. Producto para espolvorear

Para la obtención de un producto para espolvorear al 10% se mezclan intimamente  
10 partes de 2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-fenoxy-bencimidazol  
20. 5 partes de ácido silícico altamente dispersado, y  
85 partes de talco.

EJEMPLO 8

25. Polvo para rociar

Para la obtención de un polvo para rociar a) al 50%

335269



y b) al 10% se emplean las siguientes partes constituyentes:

- a) 50 partes de 2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-(3'-trifluormetil-4'-clorofenoxi)-bencimidazol
- 5 partes de sal disódica del metiltaururo oleílico
5. 2,5 partes de sal disódica del ácido dinaftalinmetan-disulfónico
- 25 partes de silicato de cal arcilloso
- 17,5 partes de caolín
- b) 10 partes de 2-trifluormetil-5-cloro-6-(4'-clorofeniltio)-bencimidazol
10. 3 partes de una mezcla de sales sódicas de sulfonatos de alcohol grasos saturados (alcoholes grasos =C<sub>8</sub> - C<sub>18</sub>)
- 5 partes de sal disódica del ácido dinaftalinmetan-disulfónico, y
15. 82 partes de caolín.

Las citadas cantidades de sustancia activa se mezclan íntimamente, en mezcladores adecuados, con las sustancias disolventes y se muelen en correspondientes molinos y cilindros. Se obtiene un polvo para rociar que, con agua, se puede rebajar a suspensiones de cada concentración deseada. Suspensiones de tal clase se emplean principalmente para la lucha contra insectos en la protección de vegetales.

335269



E J E M P L O 9

Concentrado de emulsión

Para la obtención de un concentrado de emulsión a) al

5. 50% y b) al 25% se mezclan entre sí las siguientes partes constituyentes:

- 10. a) 50 partes de 2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-(3', 4'-dicloro-fenoxi)-bencimidazol  
17,5 partes de 2-metoxietanol  
22,5 partes de xilol  
8 partes de condensado de éter nonilfenol-poliglicólico  
2 partes de sal cálcica del sulfonato de dodecil-benceno
- 15. b) 10 partes de 2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-(4'-bromofenoxi)-bencimidazol.  
25 partes de alcohol diacetónico  
2 partes de éter alquilarilpoliglicólico  
3 partes de un emulgador de combinación (nonilfenolpolioxi-etileno-sal cálcica del ácido dodecilbencensulfónico)
- 20. 60 partes de xilol.

Estos concentrados pueden rebajarse con agua a emulsiones de concentraciones discrecionalmente deseadas.

335269 -4 FEB 1960



EJEMPLO 10

Pasta

- Para la obtención de una pasta al 45% se utilizan las siguientes sustancias:
5. 45 partes de trifluormetil-4,6-dicloro-7-(4'-clorofenilsulfónil)-bencimidazol
  - 5 partes de silicato sódico-alumínico
  - 14 partes de éter cetilpoliglicólico
  10. (condensado de alcoholes grasos saturados  $C_8 - C_{18}$  con 8 moles de óxido etilénico)
  - 1 parte de éter oleilpoliglicólico  
(alcohol oleílico + 5 moles de condensado de óxido etilénico)
  - 2 partes de aceite para husos
  15. 10 partes de éter polietilenglicólico ("carbowax")
  - 23 partes de agua.

20. La sustancia activa se mezcla intimamente y se muele en instrumentos adecuados. Se obtiene una pasta de la que se puede obtener, al rebajar con agua, suspensiones de cada concentración deseada.

25. El producto de acuerdo con la invención para la lucha contra insectos roedores de la queratina y el empleo de estos productos para la protección de materiales queratínicos contra la roedura por parásitos queratínicos se aclara en los siguientes ejemplos. En ellos las partes significan partes en peso y las indicaciones de temperatura se refieren a grados celsius.



335269

E J E M P L O I

5. 0,5 partes de 2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-(3',4'-diclorofenoxi)-bencimidazol se disuelven, con ayuda de 10 partes de lejía sosa, 0,1 n y algo de etanol, en forma de la sal sódica. Esta solución se diluye en 3000 partes de agua y, en este baño, se tratan 100 partes de lana durante 15 minutos a 60°. Después se adicionan 5 partes de ácido acético al 10% y se continúa durante una hora más el tratamiento a 60°. Después la lana se enjuaga y se seca de forma corriente.

10. En el examen la lana se muestra como resistente contra el ataque de larvas de polilla, larvas de dormostos y larvas de escarabajos de alfombras.

E J E M P L O II

15. Primero se obtiene una solución al 20% de 2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-(4'-clorofenilsulfonil)-bencimidazol en éter glicolmonometílico. 10 partes en volumen de esta solución se diluyen con 200 partes en volumen de un disolvente adecuado para la limpieza en seco, por ejemplo de una fracción de bencina apropiada ("Diluan S"). En caso deseado pueden añadirse aditivos que favorecen la limpieza. Los artículos de lana, de forma corriente, se tratan ahora en este líquido para la limpieza y posteriormente se centrifugan sobre un contenido en disolvente de aproximadamente 100% del peso de la lana. Los artículos de lana se muestran

20. después de su secado, como sólidos frente a las polillas.

25.

De idéntica forma pueden utilizarse también baños igua-

335269 -4 ENE.



les, o baños compuestos de forma análoga, para la protección contra las polillas de artículos no tratados, artículos limpios o ya tratados de otra forma.

- También puede recurrirse a mezclas parecidas para rcciar
5. o para la humectación de la lana en todos sus estados de elaboración.

E J E M P L O III

10. Para la aplicación de 2-trifluormetil-4,6-dicloro-7-(2', 4', 5'-triclorofenoxi)-bencimidazol puede procederse por ejemplo de la siguiente manera:

15. 0,5 partes de substancia activa se disuelven en 10 partes de dimetilformamida y la solución se vierte en 3000 partes de agua, que contienen de 1 a 2 partes de un emulgador, por ejemplo aceite de ricino sulfonado.

En este baño se tratan 100 partes de lana a temperatura de ebullición durante 30 minutos. Después de enjuagar y secar la lana se muestra resistente a las polillas.

20. Naturalmente pueden adicionarse a los baños de los ejemplos I y II todavía ulteriores agentes auxiliares, así como colaborantes.

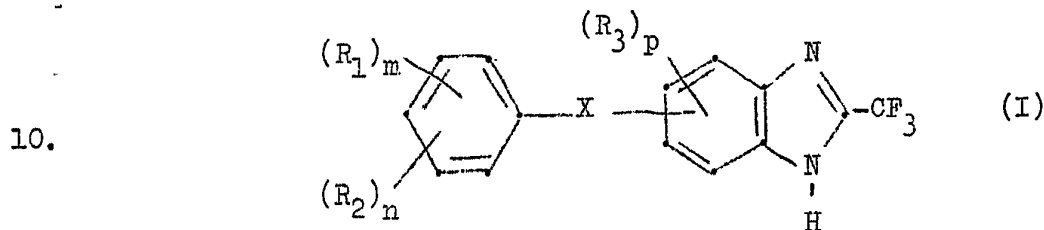
-----



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 103/66 del 5.1.66.

5. 1. Procedimiento para la preparación de nuevos 2-trifluorometil-bencimidazoles de la fórmula general I



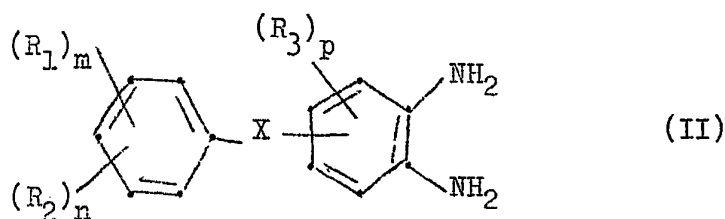
en la que

15.  $R_1$  significa un átomo de halógeno con un peso atómico por debajo de 100 o un radical halogenoalquílico,
- $R_2$  significa un átomo de halógeno con un peso atómico por debajo de 100, un radical alquílico con 1 a 4 átomos de carbono, un radical alquénílico con 2 a 4 átomos de carbono o un radical alquílico o alquénílico con 1 a 4 átomos de carbono enlazado sobre un átomo de oxígeno o de
- 20.

335269-4



- azufre, el grupo sulfinílico o sulfonílico,
- $R_3$  significa un átomo de halógeno con un peso atómico por debajo de 100,
- X significa un átomo de oxígeno o de azufre, el grupo sulfinílico o sulfonílico, y
5. m significa un número entero de 0 a 3
- n significa un número entero de 0 a 2,
- p significa un número entero de 1 a 3,
- caracterizado porque se hace reaccionar una 1,2-fenilendiamina
10. de la fórmula general II



15.

- en la que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , X,  $\underline{m}$ ,  $\underline{n}$  y  $\underline{p}$  tienen el mismo significado antes indicado,
- con un derivado funcional del ácido trifluoroacético y/o con el ácido trifluoroacético, y porque los compuestos así obtenidos
20. de la fórmula general I, en donde todavía está presente, a lo menos, un lugar sustituible en los dos núcleos fenílicos, se halogena, si se desea, con cloro o bromo, y porque, si se desea, los compuestos de la fórmula general I se transforman en sus sales con bases inorgánicas u orgánicas.

335269-4



2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza como derivado funcional del ácido trifluoroacético, el anhídrido del ácido trifluoroacético.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque una 1,2-fenilendiamina de la fórmula general II indicada en la reivindicación 1, se hace reaccionar con el anhídrido del ácido trifluoroacético en ácido trifluoroacético.

4. Procedimiento para la preparación de nuevos 2-trifluorometil-bencimidazoles.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 29 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 4 de Enero de 1967

p.a.

J AIME ISERN

Firmado: LUIS REY PADILLA