

P.- 34.258

Nº 73.993
U.S. Serial Nº 523.016



336063

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 25 de Enero de 1.967, con el número 336.063

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

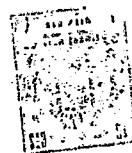
a nombre de ELI LILLY AND COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 740 South Alabama Street, Indianapolis, Indiana, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION HERBICIDA"

Este invento se refiere a ciertos nuevos compuestos útiles como herbicidas. Estos compuestos son:
5-metilsulfonil-2-trifluorometil bencimidazol, 4-nitro-2,6-bis (trifluorometil)bencimidazol y 4-nitro-6-metil sulfonil-2-trifluorometil bencimidazol. Los anteriores

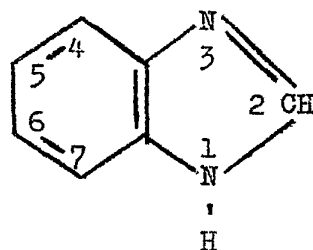
5
22.2.67.

330083



compuestos son denominados de acuerdo con el sistema convencional de numeración de los bencimidazoles. La fórmula del bencimidazol es la siguiente:

5



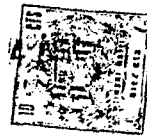
10

De acuerdo con este sistema, un único sustituyente sobre uno de los dos átomos de carbono adyacentes a la porción de anillo de bencimidazol será denominado un sustituyente-4, y un único sustituyente sobre uno de los dos átomos de carbono alejados de la porción de anillo de bencimidazol será denominado un sustituyente-5. Tal como resultará evidente para los técnicos en la materia, sin embargo, el anillo imidazol existe como una mezcla en equilibrio de dos formas tautómeras, ya que el hidrógeno del anillo de imidazol puede desplazarse desde uno de los átomos de nitrógeno al otro. Por ejemplo, el 4-nitro-2,6-bis trifluorometil bencimidazol podría ser también denominado 7-nitro-2,5-bis trifluorometil bencimidazol, y el compuesto, tal como existe realmente, es una mezcla de estos dos tautómeros. Por esto, se deberá sobreentender que se pretende que la estructura tautómera alternada esté descrita en cada caso por el sistema de nomenclatura o de nominación utilizado en esta memoria.

25

30
22.2.67.

Quando se emplea como herbicida uno de los anteriores compuestos, es aplicado usualmente en una formulación apropiada en la dosis de 0,56 a 8,96 kg/hectarea



a una zona en la que se ha de sembrar una planta de cosecha tal como maíz, algodón o soja, cuya zona contiene, además, semillas de malas hierbas que pertenecen a las especies de malas hierbas monocotiledóneas y dicotiledóneas; es decir, el bencimidazol herbicida es aplicado antes del brote a plantas de cosecha y a malas hierbas. Para ser aplicado a una zona particular, el trifluorometilbencimidazol puede ser formulado como un polvo humectable, como una emulsión líquida, o en forma sólida como una dispersión sobre un vehículo sólido.

En una demostración típica de la utilización de uno de los compuestos que entran dentro del alcance del invento como herbicidas antes del brote, se formuló 4-nitro-2,6-bis(trifluorometil)bencimidazol en forma de un polvo humectable al 25%, siendo los otros ingredientes de la formulación: caolín, un agente tensioactivo tal como la sal de sodio de un ácido naftaleno sulfónico, y un dispersante, tal como la sal de sodio de lignina sulfonada. Este polvo humectable fue disuelto en 500 ml de agua, y la solución resultante fue colocada en el depósito de concentrado de un pulverizador. Se utilizó una cantidad de 4-nitro-2,6-bis(trifluorometil)bencimidazol suficiente para dar una dosis de aplicación de 8,96 kg/hectárea, y fue aplicado a un campo de soja justamente antes de la plantación de la soja.

El 4-nitro-2,6-bis(trifluorometil)bencimidazol tenía una actividad sorprendentemente alta como herbicida de antes del brote. Por ejemplo, en ensayos de invernadero, el compuesto ha demostrado aptitud para eliminar todas las especies de hierbas y de malas hierbas de hoja ancha

30
22.2.67.



en brote desde campos sembrados con estas especies en dosis de aplicación tan pequeñas como 1,12 kg/hectárea y contra hierbas del género "Brassica" y "Chenopodium" en dosis de aplicación tan pequeñas como 0,28 a 0,56 kg/hectárea. Además, dosis de aplicación de 2,24 kg/hectárea no afectan al crecimiento de las plantas de cosecha, maíz, algodón y soja, en ninguna extensión apreciable.

Similarmente, el 5-metilsulfonil-2-trifluorometil bencimidazol muestra buena actividad herbicida contra hierbas del género "Digitaria", "Chenopodium" "Setaria" o "Alopecurus" y "Cissampelos" en dosis tan pequeñas como de 0,56 kg por hectárea, cuando se aplica antes del brote a plantas de cosecha y malas hierbas, sin daño apreciable para las plantas de cosecha. El 4-nitro-6-metil-sulfonil-2-trifluorometil bencimidazol muestra una acción herbicida de antes del brote enteramente similar.

Los anteriores compuestos se emplean de manera acostumbrada como herbicidas en la forma de una dispersión. Dicha dispersión puede ser aplicada en forma líquida por pulverización, o en forma sólida utilizando un aplicador de fertilizantes o similares. Se pueden preparar formulaciones apropiadas para pulverización como concentrados emulsificables o polvos humectables.

Formulaciones útiles típicas incluyen las siguientes:

(1) Formulación líquida

60 mg de metil sulfonil-2-trifluorometil bencimidazol;
1,25 mg de etanol; 12,5 ml de agua; 0,0125 ml de dispersante.

Dispersantes útiles para la anterior formulación

22.2.67.



ción incluyen una mezcla de la sal de calcio de ácido dodecil benceno sulfónico, y un éter de polioxietileno de nonilfenol que contiene 9 radicales de óxido de etileno en la cadena de polioxietileno, o un monooleato de polioxietileno-sorbitano.

5

(2) Formulación sólida.

25 g de 4-nitro-2,6-bis(trifluorometil)benzimidazol; 70,5 g de caolín; 1,5 g de lignin-sulfonato de sodio y 3 g de un éter de polioxietileno y nonilfenol, que contiene 9 radicales de óxido de etileno en la cadena de polioxietileno.

10

Además de su actividad selectiva antes del brote, los compuestos del invento son también útiles como herbicidas universales o de todo uso después del brote, mostrando una marcada aptitud para eliminar virtualmente hierbas y plantas de cosecha en dosis de aplicación que varían entre 2,24 y 8,96 kg/hectárea, dependiendo de los compuestos particulares. A causa de la extremadamente alta actividad después del brote de los anteriores compuestos, y la correspondiente ausencia de actividad herbicida contra las plantas de cosecha antes del brote, es posible desde luego emplear los compuestos en procedimientos que implican aplicarlos antes del brote con relación a las plantas de cosecha pero después del brote con relación a las malas hierbas. Tal como se sobreentenderá por los técnicos en la materia, sin embargo, las oportunidades para dicho tipo selectivo de aplicación están limitadas estrictamente, comparado con aplicaciones antes del brote tanto con relación a malas hierbas como a plantas de cosecha.

15

20

25

30
22.2.67.

336063



Los compuestos utilizados en este invento son preparados por el método de Philips, J. Chem. Soc. 1928, 2393. De acuerdo con este procedimiento, se condensa una ortofenilenediamina apropiadamente sustituida y un ácido orgánico, en presencia de un ácido fuerte, usualmente ácido clorhídrico, para producir el compuesto deseado. Ya que el ácido perfluoroacético tiene una acidez equivalente a la de un ácido mineral fuerte, la síntesis del 2-trifluorometil bencimidazol y de los 2-perfluoroalcohol bencimidazoles afines, se puede lograr sin la adición de ningún ácido mineral.

EJEMPLO I

4-nitro-2,6-bis(trifluorometil)bencimidazol

Una solución de 40,5 g de 2,6-dinitro-4-trifluorometil-1-clorobenceno en 300 ml de benceno fue mezclada con 250 ml de hidróxido de amonio 14 N. La mezcla de reacción fue agitada a la temperatura ambiente durante aproximadamente 1,5 horas, en cuyo momento se añadieron otros 100 ml de hidróxido de amonio 14 N, y se continuó la agitación durante 2 horas adicionales. La capa orgánica fue separada, fue lavada con agua y fue secada. La eliminación de los disolventes en vacío produjo 2,6-dinitro-4-trifluorometil anilina, que fundía a aproximadamente 142-144°C, después de recristalización a partir de una mezcla disolvente de hexano-benceno.

Se disolvieron 24 g de 2,6-dinitro-4-trifluorometil anilina en 300 ml de etanol. Se calentó la solución hasta aproximadamente 35°C, y se añadieron 110 ml de una solución de polisulfuro de amonio al 20% que contenía

30
22.2.67.



5% de azufre libre. La temperatura de la mezcla de reacción se elevó espontáneamente hasta aproximadamente 60°C, a cuya temperatura fue mantenida calentando durante aproximadamente 10 minutos. La mezcla de reacción fue enfriada hasta aproximadamente 40°C y fue vertida en agua. La mezcla resultante fue filtrada. Se añadió benceno en exceso al filtrado, el cual fue después evaporado hasta sequedad en vacío, utilizando el azeótropo de agua-benceno. La recristalización del sólido resultante produjo 3-nitro-5-trifluorometil-o-fenileno diamina purificada, que fundía a aproximadamente 121-123°C.

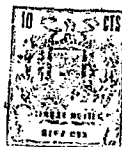
3 g de 3-nitro-5-trifluorometil ortofenileno-diamina fueron puestos a reflujo con 10 ml de ácido trifluoroacético en 25 ml de agua durante aproximadamente 4 horas. La mezcla de reacción fue vertida en agua y fue agitada hasta que comenzaron a formarse cristales. El 4-nitro-2,6-bis(trifluorometil)bencimidazol fue aislado y purificado por procedimientos conocidos en la técnica, y fundía aproximadamente a 95-97°C después de recristalización a partir de una mezcla disolvente de benceno-hexano.

EJEMPLO II

5-metil-sulfonil-2-trifluorometil bencimidazol

100 gramos de 4-clorofenil-metil-sulfona fueron disueltos en 500 ml de ácido sulfúrico 18 M, enfriados a 0°C. Se añadieron lentamente 80 g de nitrato de potasio. La mezcla de reacción fue calentada hasta 100°C durante 1 hora, y después fue vertida sobre hielo. Precipitó la 4-cloro-3-nitrofenil metil sulfona así preparada, fue separada por filtración y cristalizada a partir de

22.2.67.



benceno, p. de f. = 122-124°C. La 4-cloro-3-nitrofenil metil sulfona fue hecha reaccionar después con hidróxido de amonio alcohólico para producir 4-amino-3-nitrofenil metil sulfona, que fundía a 198-200°C, después de recristalización a partir de una mezcla disolvente de etanol-acetona.

La 4-amino-3-nitrofenil-metil-sulfona fue reducida con hidrógeno utilizando níquel Raney como catalizador en una mezcla disolvente de etanol y dimetil-formamida anhídros. El compuesto resultante, 4-metil sulfonil-ortofenilen-diamina, fue aislado y purificado mediante procedimientos normales. p. de f. = 155-157°C. De acuerdo con el procedimiento del Ejemplo I, se hizo reaccionar 4-metil sulfonil-ortofenileno-diamina con ácido trifluoroacético, para producir 5-metil sulfonil-2-trifluorometil bencimidazol, que fundía a 140-143°C.

EJEMPLO III

4-nitro-6-metilsulfonil-2-trifluorometilbencimidazol

La 4-clorofenil-metil-sulfona fue nitrada en una mezcla de ácido sulfúrico fumante al 30% y ácido nítrico al 90%, a 150°C, para producir 4-cloro-3,5-dinitrofenil-sulfona. Este compuesto fue hecho reaccionar con hidróxido de amonio alcohólico para producir 4-amino-3,5-dinitrofenil-metil-sulfona. De acuerdo con el procedimiento del Ejemplo I, se redujo la 4-amino-3,5-dinitrofenil metil sulfona con polisulfuro de amonio, para producir 5-metil sulfonil-3-nitro-ortofenileno-diamina, que fundía a aproximadamente 256-258°C. De acuerdo con el procedimiento del Ejemplo I, la 5-metil sulfonil-3-nitro-ortofenile-

30
22.2.67.



no diamina reaccionó con ácido trifluoroacético para formar 4-nitro-6-metil sulfonil-2-trifluorometil bencimidazol, que fundía a aproximadamente 250-252°C, después de recristalización a partir de metanol-agua.

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 26 de Enero de 1.966, bajo el número 523.016, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

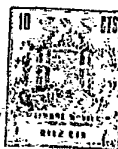
10 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15 1.- Un procedimiento para preparar una composición herbicida, caracterizado por mezclar 4-nitro-2,6-bis(trifluorometil) bencimidazol, 5-metil-sulfonil -2-trifluorometil bencimidazol o 4-nitro-6-metil sulfonil-2-trifluorometil bencimidazol con un aditamento.

20 2.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el 4-nitro-2,6-bis(trifluorometil)bencimidazol, 5-metilsulfonil-2-trifluorometil bencimidazol o el 4-nitro-6-metilsulfonil-2-trifluorometilbencimidazol, es mezclado con un vehículo, un agente tensioactivo o un dispersante, o una mezcla de los mismos.

24

22.2.67.



3.- Un procedimiento para preparar bencimidazoles activos como herbicidas, del grupo que consiste en 4-nitro-2,6-bis(trifluorometil)bencimidazol, 5-metil sulfonil-2-trifluorometil bencimidazol o 4-nitro-6-metilsulfonil-2-trifluorometil bencimidazol, caracterizado por hervir a reflujo ácido trifluoroacético acuoso con 3-nitro-5-trifluorometil-ortofenileno diamina, 4-metilsulfonil-ortofenileno diamina o 5-metil sulfonil-3-nitro-ortofenileno diamina.

4.- Un procedimiento para preparar una composición herbicida.

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

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

Madrid,

P. A.

[Handwritten signature]
Alfredo...
Ingeniero...

G.D.S.
22.2.67.

336063