

27 DIC



No. 336.834

336834

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INTRODUCCION

Solicitante: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY.

Domicilio: Wilmington, Delaware 19898, EE. UU.

Enunciado: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES DE ACIDOS AMINOBENZIMIDAZOLCARBOXILICOS, SUS SALES Y QUELATOS".

IG.

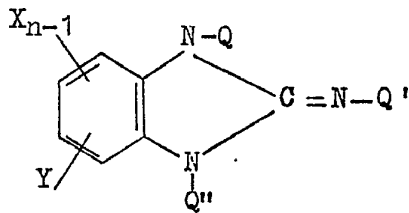


336334

1 Este invento se refiere a ésteres de ácidos aminobencimidazolcarboxílicos y a sus sales y quelatos.

Se ha hallado que los compuestos representados por la fórmula siguiente poseen una notable actividad fungicida:

Fórmula I



10

donde X está seleccionado entre el grupo formado por hidrógeno, halógeno, nitro, grupos alquilo de 1 a 6 átomos de carbono y grupos alcoxi de 1 a 6 átomos de carbono; n es un número entero positivo menor de 5, es decir, 1, 2, 3 o 4; Y está seleccionado entre el grupo formado por hidrógeno, cloro, metilo y etilo; los radicales Q pueden ser iguales o diferentes y están seleccionados entre el grupo formado por hidrógeno, -COOR, -COOR' y -COOR'' y M, con la condición de que solamente uno de los radicales Q sea M y de que por lo menos dos radicales Q sean grupos alcoxycarbonilo; M es un catión que forma una sal o quelato con los ésteres; R, R' y R'' son radicales alifáticos iguales o diferentes que contienen de 1 a 5 átomos de carbono.

25

Preferiblemente M está seleccionado entre el gru



336834

1 po formado por iones metálicos sencillos, iones metáli-
cos complejados capaces de coordinación adicional y ba-
ses nitrogenadas con una constante de basicidad mayor
de 10^{-5} . Los iones metálicos sencillos adecuados son
5 ferroso, férrico, manganeso, cinc, níquel, cromo, co-
balto, cuproso, cúprico, calcio, bario, aluminio, mag-
nesio, plata, sodio y potasio. Los iones metálicos com-
plejados capaces de coordinación adicional comprenden
especies tales como iones metálicos parcialmente hidra-
10 tados, por ejemplo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]^{++}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2]^{++}$,
 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2]^{++}$; iones metálicos básicos, por ejemplo
 $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$, $[\text{Cr}(\text{OH})]^{++}$,
 $[\text{Al}(\text{OH})]^{++}$, $[\text{Zn}(\text{OH})]^+$;
iones metálicos que contienen otros grupos coordinados,
15 por ejemplo $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{++}$, $[\text{Co}(\text{etilendiamina})]^{+++}$,
 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$
y combinaciones de los anteriores, por ejemplo
 $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^+$, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]^+$,
 $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{++}$
20 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{dimetilformamida})]^{++}$. Las bases nitrogenadas
con una constante de basicidad mayor de 10^{-5} son amonia-
co, amonio alquilsustituído, etilendiamina, piperidina,
bencilamina, etc. Debe entenderse que las especies des-
critas más arriba están formuladas en la forma en que
25 existen (como producto) en la combinación con los éste

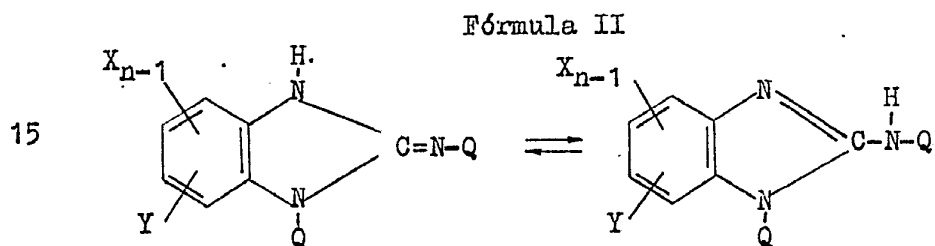


336834

1 res del ácido aminobencimidazolcarboxílico y no son ne
cesariamente las especies utilizadas en la preparación
de los productos.

5 R, un radical hidrocarbonado alifático de menos
de 6 átomos de carbono, puede ser un alquilo tal como
metilo, etilo, β -cloroetilo, hidroxietilo, propilo, bu
tilo, isopropilo, amilo y n-hexilo. Alternativamente,
R puede ser un alqueniilo como vinilo, alilo y butenilo
o alquinilo como propargilo

10 Debe entenderse que la estructura anterior puede
existir en dos formas tautómeras cuando por lo menos
un radical Q es hidrógeno.



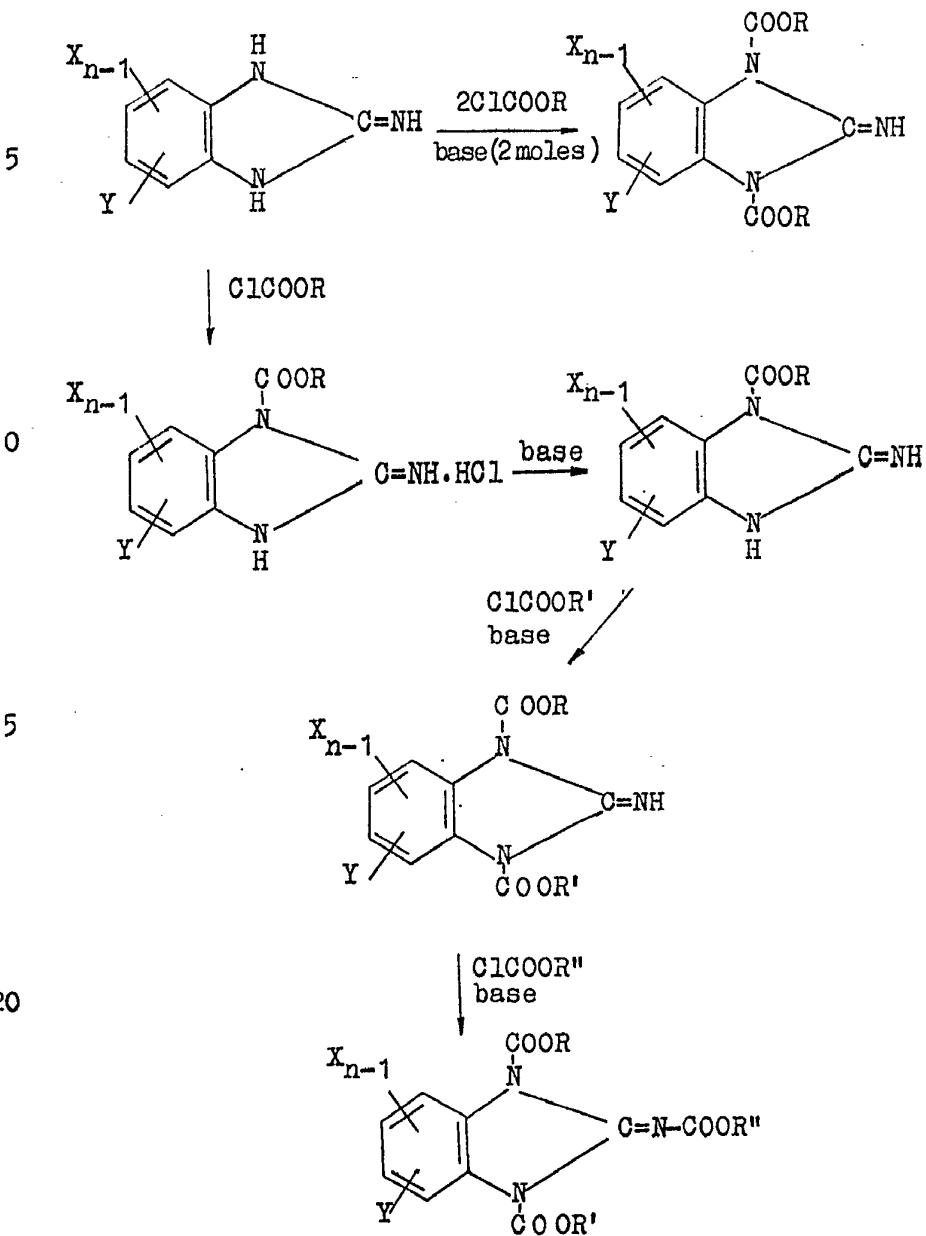
Los compuestos del presente invento pueden ser
preparados por diversos caminos. Por ejemplo, los diés
20 teres y triésteres 1,3 sustituidos de Fórmula I pueden ser
preparados haciendo reaccionar un 2-aminobencimidazol,
un cloroformato de alquilo y un aceptor de ácido de
acuerdo con la siguiente secuencia de reacciones (Es -
25 quema I):



336834

1

Esquema I





336834

1 En este esquema X, Y, n, R, R' y R'' son los descritos
en la Fórmula I.

Las reacciones del Esquema I pueden llevarse a
cabo en un gran número de distintos disolventes tales
5 como agua, acetona, metanol, etanol, cloroformo, dioxano,
dimetilformamida y otros muchos. También pueden
utilizarse mezclas de estos disolventes, por ejemplo
acetona acuosa o una mezcla de cloroformo y agua. Es-
tas mezclas son particularmente adecuadas en los ca-
10 sos en que la base utilizada es soluble solamente en
agua.

Las bases adecuadas son hidróxido sódico, aceta-
to sódico, carbonato sódico, carbonato potásico, bi-
carbonato sódico, trimetilamina, trietilamina, piridi-
15 na y otras muchas. Estas bases pueden ser utilizadas
como tales o en forma de solución en un disolvente ade-
cuado.

La temperatura de reacción en general no es crí-
tica y puede ser cualquiera comprendida entre el punto
20 de congelación y el punto de ebullición de la mezcla
reaccionante, siempre que este punto de ebullición se
encuentre por debajo de la temperatura de descomposi-
ción de las sustancias reaccionantes y de los produc-
tos. Como es sabido, los cloroformatos de alquilo tie-
25 nen tendencia a descomponerse en ciertos disolventes,



336834

1 como dimetilformamida, a la temperatura ambiente y por
encima de esta temperatura. Por consiguiente, cuando
se utiliza dimetilformamida, enfriando a una temperatu
ra próxima a 10°C o más baja se contribuye a evitar
5 pérdidas indebidas de cloroformato de alquilo. Análoga
mente, los cloroformatos de alquilo son relativamente
inestables en agua caliente, particularmente en condi-
ciones básicas.

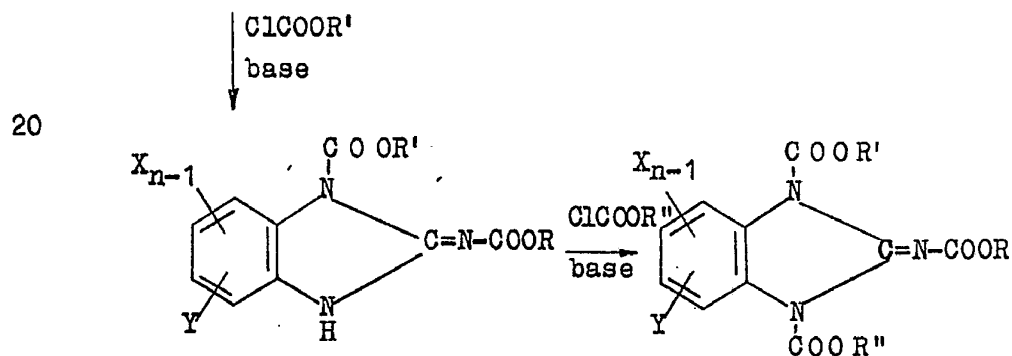
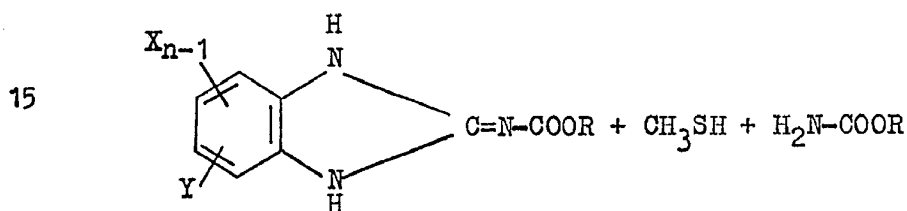
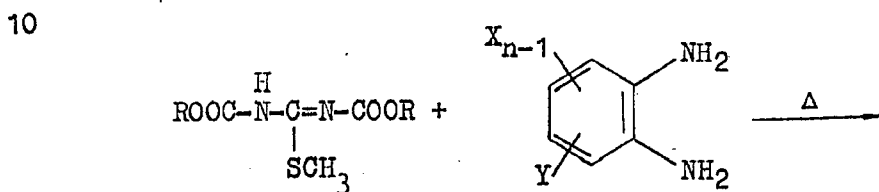
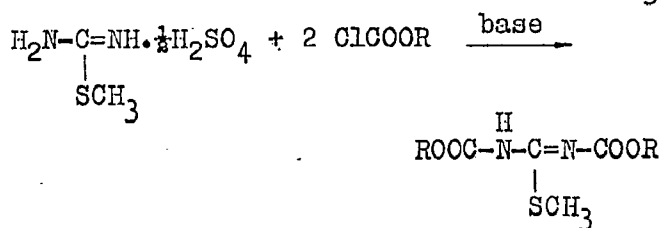
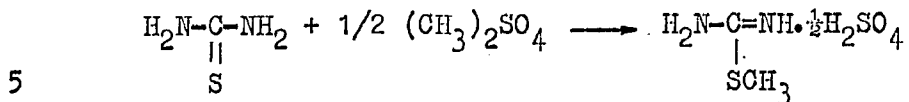
Como ilustra el Esquema I, los compuestos de es-
ta invención, en la mayor parte de los casos, pueden
10 prepararse en ausencia o en presencia de una base. En
el primer caso, siempre que es químicamente posible, se
obtienen los hidroccloruros de los productos, que pue-
den ser neutralizados a continuación; en el último ca-
15 so se forman los ésteres libres. También es posible
añadir simultáneamente el cloroformato de alquilo y la
base, como tales o en solución o suspensión, sobre una
solución o suspensión agitada del 2-aminobencimidazol
apropiado. Debido a la facilidad y rapidez con que tie-
20 nen lugar estas reacciones, pueden llevarse a cabo en
forma continua, en un reactor de tubo, mediante la adi-
ción simultánea de cloroformato de alquilo y base.

Los diésteres 1,2-sustituídos, así como los tri-
ésteres de Fórmula I, se preparan adecuadamente siguien-
do un camino en el que se utilizan los monoésteres 2-
25

336834

1 sustituidos como productos intermedios clave. Este ca
 mino es ilustrado por el Esquema II:

Esquema II



25



336834

1 En este esquema, X, Y, n, R, R' y R" son los mismos
que en la Fórmula I.

Las condiciones de reacción utilizadas en la
preparación de una variedad de compuestos de esta in
5 vención están descritas en los ejemplos que siguen.

La preparación de los diésteres 1,2-sustituídos
de esta invención a partir de los monoésteres 2-sus-
tituídos puede realizarse en diferentes disolventes,
tales como acetona o cloroformo. En general, puede
10 utilizarse cualquier disolvente en el que el monoés-
ter sea suficientemente soluble para entrar en reac-
ción y que no descomponga o reaccione con ninguno de
los materiales de partida ni con el producto en las
condiciones particulares de reacción utilizadas. Por
15 ejemplo, si se utiliza un alcohol como metanol o eta-
nol, debe tenerse cuidado de mantener la temperatura
de la mezcla de reacción suficientemente baja para
evitar la reacción del cloroformato de alquilo con el
disolvente. Si, por ejemplo, se utiliza como disolven-
20 te tetracloruro de carbono, es conveniente elevar al-
go la temperatura de la mezcla de reacción, por ejem-
plo a 60°C, puesto que generalmente los monoésteres
tienen una solubilidad muy baja en este disolvente.
La temperatura de la mezcla de reacción puede ser cual-
25 quiera comprendida entre el punto de congelación y el



336834

1 punto de ebullición de la mezcla reaccionante, siem-
pre que no se elijan unas condiciones perjudiciales
para los materiales de partida o el producto. Desde
el punto de vista económico y de facilidad de traba-
5 jo es conveniente realizar esta reacción en las pro-
ximidades de la temperatura ambiente.

La reacción puede llevarse a cabo en ausencia
o en presencia de un aceptor de ácido. Si se realiza
en ausencia de un aceptor de ácido, se obtiene el hi
10 drocloruro del producto que a continuación puede neu
tralizarse por adición de un aceptor de ácido, ya
sea directamente o después de aislar el producto. Des
de el punto de vista económico y de facilidad de tra-
bajo, es conveniente llevar a cabo la reacción en pre
15 sencia de una base, que puede añadirse como tal o en
forma de suspensión acuosa o solución. La base puede
añadirse al comienzo de la reacción o simultáneamen-
te con el cloroformato de alquilo. Debe ponerse cui-
dado en evitar condiciones en las que el producto di
20 sustituído esté en contacto con un exceso de acepto-
res de ácido fuertemente básicos, puesto que en estas
condiciones puede producirse la descomposición del di
éster con formación del material de partida 2-monosus-
tituido. Por lo tanto es conveniente (pero no necesari-
25 o) evitar el empleo de materiales fuertemente bási-



336834

1 cos tales como hidróxidos de metales alcalinos y amias terciarias.

5 Los quelatos metálicos representados por la Fórmula I se preparan fácilmente a partir de las correspondientes moléculas orgánicas disolviendo por separado en disolventes adecuados el éster apropiado y el catión deseado, y mezclando las soluciones en proporciones moleculares apropiadas y aislando el derivado metálico formado por filtración o evaporación. En ciertos casos, 10 ilustrados por los siguientes ejemplos, es conveniente preparar los quelatos de metales pesados por intermedio de las sales metálicas alcalinas de los ésteres en lugar de hacerlo directamente a partir de estos ésteres.

15 Como se ha mencionado anteriormente, se ha hallado que los compuestos de esta invención poseen notable actividad fungicida, controlando una amplia variedad de enfermedades de plantas, causadas por hongos sin perjudicar al huésped.

20 Igualmente, algunos de estos compuestos presentan actividad fungicida sistémica, un tipo único de actividad que hasta ahora no se había hallado en casi ningún otro compuesto. Debido a esta actividad sistémica, el control fungicida de una planta se prolonga comparado con el obtenido con los fungicidas no sistémicos. El resultado es que es necesario aplicar los compuestos fungi- 25



336834

1 cidas activos con mucha menos frecuencia. Este es el
resultado de la absorción del compuesto fungicida por
la planta y de la transmisión resultante del material
activo a zonas de nuevo desarrollo. De esta misma for
5 ma quedan protegidas las zonas de la planta que no se
han puesto en contacto con el compuesto fungicida a
causa de la falta de cubrimiento completo obtenido con
el equipo metálico.

Los compuestos de esta invención pueden ser uti
10 lizados como fungicidas por aplicación de uno o más
de los ingredientes activos al material orgánico que
ha de ser tratado para el control de los hongos, a una
dosis suficiente para ejercer una acción fungicida. Por
consiguiente, son utilizables para la protección de hi
15 dratos de carbono, proteínas y grasas. Son particular-
mente adecuados para el tratamiento de plantas tales
como hortalizas, plantas ornamentales y árboles fruta-
les. Algunos de estos compuestos son también eficaces
cuando se aplican directamente al suelo para controlar
20 los hongos patógenos de las plantas desarrollados en el
terreno. También pueden ser utilizados para tratar las
fibras y tejidos orgánicos, el cuero y diversos mate-
riales celulósicos tal como madera. Igualmente pueden
ser utilizados para tratar pinturas y aceites lubrican
25 tes.



336034

1 En la aplicación a plantas, el control de los hongos se obtiene en la mayoría de los casos pulverizando sobre las plantas el compuesto activo formando parte de una composición fungicida adecuada, a una concentración
5 comprendida entre 0,05 y 0,50 % de ingrediente activo en la solución de pulverización. La cantidad óptima dentro de estos límites depende en gran parte de variables conocidas, tal como el compuesto fungicida particular seleccionado, el método de aplicación y, en el caso de aplicación a la vegetación, el estado y condiciones de desarrollo de la vegetación al ser tratada y de las condiciones climatológicas.

Las composiciones fungicidas de la invención contienen, en cantidad suficiente para ejercer acción fungicida, uno o más de los compuestos activos anteriormente descritos en mezcla con un material que actúa de vehículo o un agente de acondicionamiento del tipo utilizado y comúnmente citado en la técnica como coadyuvante fungicida o modificador. Los coadyuvantes fungicidas corrientes
15 son sólidos inertes, diluyentes líquidos hidrocarbonados y agentes superficialmente activos. Proporcionan formulaciones adaptadas para una fácil y eficaz aplicación utilizando el equipo aplicador convencional. Generalmente del 1 al 95 % en peso, aproximadamente, de la composición
20 fungicida es ingrediente activo.



336034

1 Las composiciones sólidas se encuentran preferi-
blemente en forma de polvos. Se formulan como polvos
homogéneos que pueden ser utilizados como tales, diluí-
dos con sólidos inertes para formar polvos finamente
5 divididos o suspendidos en un medio líquido adecuado pa-
ra su aplicación por pulverización. Los polvos están
constituídos generalmente por un ingrediente activo en
mezcla con pequeñas cantidades de agente acondicionador.
Pueden utilizarse las arcillas naturales, ya sean absor-
10 bentes como la atapulgita o no absorbentes como el cao-
lín. También puede emplearse tierra de diatomáceas, ha-
rina de cáscara de nuez, polvo de tabaco, serrín de pi-
no gigante de California, sílice fina sintética y otros
vehículos sólidos inertes del tipo habitualmente emplea-
15 do en las composiciones fungicidas en polvo. Generalmen-
te el ingrediente activo constituye del 25 al 90 % apro-
ximadamente de estas composiciones en polvo. Para conver-
tir los polvos en polvo finamente dividido, se usa ha-
bitualmente talco, pirofilita, polvo de tabaco, cenizas
20 volcánicas y otros sólidos inertes densos de rápida sedi-
mentación.

Las composiciones líquidas conteniendo uno o más
de los ingredientes fungicidas activos se preparan mez-
clando el ingrediente activo con un medio diluyente lí-
25 quido adecuado. El ingrediente activo puede estar en so-



336834

1 lución o en suspensión en el medio líquido. Son ejemplos
típicos de los medios líquidos comúnmente empleados como
coadyuvantes fungicidas el agua, queroseno, disolvente
Stoddard, xileno, alcoholes, naftaleno alquilado y gli-
5 coles. El ingrediente activo generalmente constituye del
0,5 al 50 % aproximadamente de estas composiciones líqui-
das. Algunas de estas composiciones están diseñadas para
ser utilizadas como tales y otras para ser diluidas con
grandes cantidades de agua.

10 Las composiciones en forma de polvos mojables o
líquidos también incluyen en muchos casos uno o más agen-
tes superficialmente activos tales como agentes humectan-
tes, dispersantes o emulsionantes. Estos materiales ha-
cen que las composiciones se dispersen o emulsifiquen
15 fácilmente en agua para dar pulverizaciones acuosas.

Los agentes superficialmente activos empleados
pueden ser del tipo aniónico, catiónico o no iónico. Com-
prenden, por ejemplo, oleato sódico, aceites de petróleo
sulfonado, alquilarilsulfonatos, laurilsulfato sódico,
20 ésteres grasos modificados con óxido de polietileno,
ligninsulfonatos y otros agentes superficialmente acti-
vos. Una lista detallada de estos agentes está publicada
en un artículo de McCutcheon en "Soap and Chemical Spe-
cialties", volumen 31, números 7-10 (1955).

25 En algunos casos puede ser conveniente emplear



336834

1 los compuestos activos del presente invento en combina
ción con otros fungicidas para dar composiciones que
poseen una actividad fungicida de amplio espectro. En
estas mezclas, los materiales fungicidas activos pue-
5 den encontrarse presentes en cualquier proporción que se
desee, generalmente de 0,1 a 20 partes en peso aproxima-
damente de un compuesto representado por la Fórmula I
por cada parte en peso del material fungicida activo au-
xiliar. En algunos casos, puede ser conveniente emplear
10 incluso dos o más fungicidas auxiliares.

Ejemplos típicos de los fungicidas auxiliares
que pueden emplearse en combinación con los compuestos
del presente invento son los siguientes:

- N-triclorometiltio-4-ciclohexen-1,2-dicarboximida
- 15 Disulfuro de tetrametiltiuram
Etilen-bis-ditiocarbamato de manganeso
Dimetilditiocarbamato férrico
Etilen-bis-ditiocarbamato de cinc
Dimetilditiocarbamato de cinc (ziram)
- 20 Oxicloruro tetracúprico cálcico
Tetracloro-p-benzoquinona (chloranil)
2,3-dicloro-1,4-naftoquinona (dichlone)
2,4-dicloro-6-(o-cloroanilino)triazina (dyrene)
Monosulfuro de etilentiuram
- 25 Acetato de 2-heptadecilglioalidina (glyodin)



336834

1 Dimetilditiocarbamato férrico más 2-mercaptobenzotiazol
Dimetilditiocarbamato de manganeso más 2-mercaptobenzo-
tiazol

Sulfato de cobre dihidrazinio

5 8-quinolinolato de cobre

Cicloheximida

Para que el invento sea mejor comprendido se dan los siguientes ejemplos además de los ya indicados anteriormente:

10

EJEMPLO 1

Preparación de ácido 2-imino-1,3-benzimidazolindicarbóxi-
lico, éster dimetílico

Sobre una solución de 120 g (0,9 moles) de 2-amino-
benzimidazol en 1700 ml de acetona se añaden 90 g (un
15 exceso del 6 % sobre 0,9 moles) de cloroformato de metilo,
mientras se agita a lo largo de un periodo de 2 3/4 horas.
La temperatura se mantiene a 35° mediante calefacción ex-
terna. Después de agitar durante una hora más, la mezcla
se filtra con succión. El sólido se lava con acetona y se
20 seca. El sólido cristalino blanco pesa 197 g (97 %), p.f.
140-142° con descomposición.

Este material se disuelve en 750 ml de agua. Se
añade, con agitación, una solución acuosa al 10 % de hi-
dróxido sódico en chorro delgado hasta que se alcanza un
25 pH de 8,5. Se filtra la mezcla con succión y el sólido se



336834

1 lava con agua y se seca. El producto, que funde a 163-164° con descomposición, está constituido por el éster metílico del ácido 2-amino-1-bencimidazolcarboxílico puro.

5 Análisis: Calculado para $C_9H_9N_3O_2$: C, 56,5; H, 4,75; N, 22,0. Encontrado: C, 56,78; H, 4,98; N, 22,03.

Una mezcla de 7,3 g (0,0382 moles) del éster anterior, 120 ml de cloroformo, 3,3 g (0,039 moles) de bicarbonato sódico y 10 ml de agua se agita y se mantiene a 10°C mediante refrigeración externa. A continuación se añaden 4,0 g (un exceso del 10 % sobre 0,0382 moles) de cloroformato de metilo a lo largo de un periodo de 1 1/4 horas. La agitación se prosigue durante 1 hora. Se separan las dos fases transparentes y la capa de cloroformo se seca sobre sulfato sódico anhidro y se evapora a vacío. El residuo sólido pesa 9,0 g (95 %) y funde a 97-105°C. Después de recristalización en tetracloruro de carbono, el producto funde a 108,5-110°.

15 Análisis: Calculado para $C_{11}H_{11}N_3O_4$: C, 53,0; H, 4,45; N, 16,9. Encontrado: C, 53,18; H, 4,50; N, 16,81.

El espectro infrarrojo de este compuesto corrobora la estructura asignada y no contiene ningún pico -CO-NH.

25 El mismo producto se prepara directamente a partir de 2-aminobencimidazol de la siguiente forma:



336834

1 Sobre una mezcla agitada formada por 13,3 g (0,1 moles) de 2-aminobencimidazol, 250 ml de cloroformo, 18,5 g (0,22 moles) de bicarbonato sódico y 35 ml de agua, se añaden 20,8 g (0,22 moles) de cloroformato de metilo gota a gota, manteniendo la temperatura alrededor de 25°. Se continúa agitando durante un corto rato hasta que todos los sólidos han desaparecido. Se separa la capa de cloroformo, se lava con 50 ml de agua, se seca sobre sulfato sódico anhidro, se decolora con carbón activo Darco y se concentra en vacío a sequedad. El residuo sólido se lava con hexano, se filtra y se seca. Se obtiene un rendimiento del 91 % de material que no rebaja el punto de fusión del producto preparado más arriba.

5 Se prepara una suspensión en agua al 0,2 % en peso de este producto químico y se aplica al follaje de la planta tomatera. Cuando el depósito aplicado por pulverización se ha secado, se inocula el follaje con esporas del hongo de la roya temprana (alternaria solani). Después de un periodo de incubación adecuado se examina el follaje y se encuentra que solamente se ha producido el 4 % de enfermedad en el follaje tratado. Como contraste, en un follaje no tratado inoculado de forma similar la enfermedad es del 100 %.

25



336834

1

EJEMPLO 2

Preparación de ácido bencimidazol-2-carbámico, éster metílico y ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico

5

Se agita una mezcla de 76 g (1 mol) de tiourea y 37 ml de agua y se añaden 73 g de sulfato de dimetilo a lo largo de un periodo de 10 minutos. La temperatura asciende a 105°C. La solución se mantiene a reflujo durante un periodo de 1 hora. Se enfría la solución y se añaden 100 ml de alcohol. El sólido cristalino se recoge en un filtro y se seca. Se trata de sulfato de 2-metilseudo tiourea.

10

15

20

Una solución de 70 g (0,5 moles) de sulfato de 2-metiltioseudourea en 300 ml de agua se enfría en un baño de hielo. Mientras se agita se añaden simultáneamente 100 g (1,06 moles) de clorofornato de metilo y una solución de 70 g (1,75 moles) de hidróxido sódico en 200 ml de agua. La mezcla se extrae con cloroformo. El extracto se seca sobre sulfato sódico anhidro, se filtra y se concentra a vacío. El residuo sólido se recrystaliza en metanol y da éster dimetílico del ácido 2-metiltioseudourea-1,3-dicarboxílico puro que funde a 100-102°C.

25

Una mezcla de 18,5 g (0,09 moles) del derivado de pseudotiourea anterior, 9,7 g (0,09 moles) de o-fenilendiamina y 150 ml de agua se calienta a reflujo durante un



336234

- 1 periodo de 1 hora. El sólido que se separa se recoge en un filtro, se lava con agua y acetona y se seca. Se trata del éster metílico del ácido bencimidazol-2-carbámico. P.f. 338°C (desc.);rendimiento 16,5 g (96 %).
- 5 Sobre una mezcla formada por 9,55 g (0,05 moles) del éster anterior, 4,4 g (0,52 moles) de bicarbonato sódico y 20 ml de acetona se añaden 4,9 g (0,052 moles) de cloroformato de metilo a lo largo de un periodo de 10 minutos, mientras se agita a la temperatura ambiente. La
- 10 agitación se continua hasta que una muestra de la suspensión es completamente soluble en una mezcla de cloroformo y agua, lo que requiere de hora y media a dos horas. A continuación se añaden 100 ml de agua a la suspensión mientras se agita y al cabo de 15 minutos de agitación se
- 15 filtra la mezcla. El sólido se lava con agua y se seca. Pesa 12,0 g (96 %) y funde a 149-151°C con descomposición. Este material está constituido por el 98 % por lo menos del éster dimetílico del ácido 2-carboxiamino-1-benzimidazolcarboxílico. Las trazas de impurezas pueden ser eliminadas por recristalización en acetonitrilo.
- 20 Análisis: Calculado para $C_{11}H_{11}N_3O_4$: C, 53,0; H, 4,45; N, 16,9. Encontrado: C, 53,03; H, 4,23; N, 16,96.
- Se prepara una suspensión acuosa al 0,2 % en peso de este compuesto y se aplica al follaje de la planta to-
- 25 matera. Cuando el depósito aplicado por pulverización se



336834

1 ha secado, se inocula el follaje con esporas del hongo
de la roya temprana (alternaria solani). Después de un
periodo de incubación adecuado se examina el follaje y
se encuentra que solamente se ha producido el 4 % de
5 enfermedad en el follaje tratado y el 100 % de enferme-
dad en el follaje sin tratar. Una suspensión acuosa
que contiene 0,001 % en peso de este producto químico
se aplica sobre la superficie de una arena en la que
se está cultivando plantas de cebada. Las plantas se ex-
10 ponen entonces al hongo del mildew pulverulento (Ery-
siphe graminis). Después de un periodo adecuado de incu-
bación se examina el desarrollo de la enfermedad en las
plantas y se halla que no ha aparecido mildew pulveru-
lento en las plantas tratadas pero que el 100 % de las
15 plantas sin tratar han enfermado. Por lo tanto el pro-
ducto químico es también eficaz como fungicida sistémi-
co.

Este mismo ensayo se repite con plantas de pepino.
Se observa que se consigue el control completo del mil-
20 deu pulverulento del pepino (Erysiphe cichoraccarum).
Las plantas tratadas no presentan enfermedad mientras
que las plantas sin tratar presentan el 100 % de enferme-
dad.

Una suspensión acuosa que contiene 0,1 % del com-
25 puesto anterior se pulveriza sobre las primeras hojas



336034

1 de las plantas de pepino. A medida que se desarrolla el
nuevo cultivo se inocula repetidamente con esporas del
hongo del mildew pulverulento (Erysiphe cichoracearum).
Cuatro semanas después de la aplicación química, las ho
5 jas nuevas crecidas están todavía protegidas contra la
enfermedad. Al mismo tiempo, las plantas no tratadas
están prácticamente muertas por los efectos de la enfer
medad.

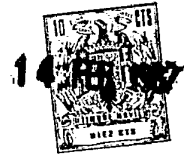
EJEMPLO 3

10 Preparación de ácido 2-carboxiimino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster trimetílico

Se disuelven 5 g (0,02 moles) de éster dimetílico
de ácido 2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico en 50
ml de cloroformo y se añaden 2,0 g (0,02 moles) de trie-
15 tilamina. Agitando a la temperatura ambiente se añaden
2,0 g (un exceso del 5 % sobre 0,02 moles) de cloroforma-
to de metilo, a lo largo de un periodo de 1 hora. La agi-
tación se prosigue durante un periodo de 1 hora. La mez-
cla de reacción se lava con agua, se seca y se evapora a
20 vacío. El jarabe obtenido consta esencialmente del com-
puesto deseado.

Este compuesto se formula como polvo mojable con
los siguientes ingredientes:

25



336834

	<u>Porcentaje</u>
1 Acido 2-carboxiimino-1,3-bencimidazolin- dicarboxílico, éster trimetílico	50
Acido alquilnaftalensulfónico, sal sódica	0,75
5 Metilcelulosa de baja viscosidad	0,25
Caolín	49

Este polvo mojable, cuando se dispersa en agua a una concentración de 2 libras por 100 galones de agua (907 g en 378,5 litros) y se pulveriza sobre el follaje del pepino a razón de 100 galones por acre (935 litros/Ha), evita el mildew pulverulento (Erysiphe cichoracearum).

EJEMPLO 4

15 Preparación de ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico, complejo monohidrato 1:1 de hidroxicobre II

Se disuelven por separado en metanol cantidades equimoleculares de ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico, acetato cúprico monohidrato y 2 equivalentes en moles de metilato sódico. La solución de metilato sódico se añade rápidamente sobre la solución de éster dimetílico del ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, se mezcla íntimamente y después se añade a velocidad moderada la solución de acetato cúprico. Inmediatamente se produce un precipitado verde

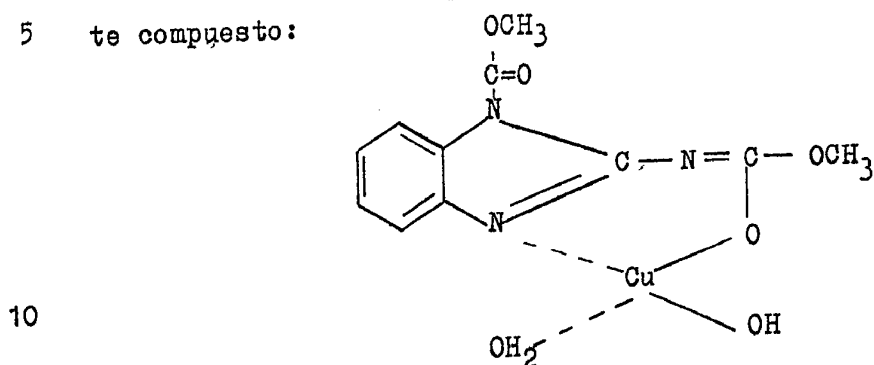
20

25



336834

1 intenso. Este precipitado se filtra y se lava primero
con metanol y después con agua. El compuesto se seca
al aire. Por análisis se determina que su composición
corresponde a $(C_{11}H_{10}N_3O_4) \cdot CuOH \cdot H_2O$. Estructura de es
5 te compuesto:



Este compuesto se formula como polvo mojable con
los siguientes ingredientes:

	<u>Porcentaje</u>
15 Acido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico, complejo monohidrato 1:1 de hidroxidocobre II	50
Acido alquilnaftalensulfónico, sal sódica	0,75
Ligninsulfonato sódico	1
20 Sílice de diatomáceas	48,25

Este polvo mojable, dispersado en agua a la concentración de 2 libras por 100 galones de agua (907 g en 378,5 litros) y pulverizado sobre perales a razón de 200 galones por acre (1870 litros/Ha), evita la roña
25 del peral (Venturia pyrina).

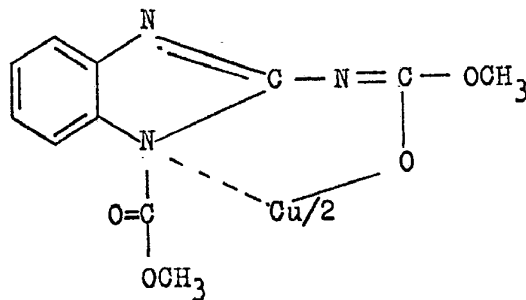


336834

EJEMPLO 5

1 Preparación de ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcar-
boxílico, éster dimetílico, complejo 2:1 de cobre II

5 Sobre un equivalente en moles de éster dimetílico
del ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, di-
suelto en la menor cantidad posible de dimetilformamida,
se añade con agitación medio equivalente en moles de ace-
tato cúprico monohidrato disuelto también en la menor
10 cantidad posible de dimetilformamida. La solución resul-
tante es de color verde brillante. Al continuar agitando
se forma un precipitado cristalino de color amarillo ver-
doso claro. Este precipitado se filtra y se lava con di-
metilformamida y después con metanol y se seca al aire.
Por análisis se determina que su composición corresponde
15 a $(C_{11}H_{10}N_3O_4)_2Cu$. Estructura de este compuesto:



Este compuesto se formula como polvo mojable con
los siguientes ingredientes:

25



336834

1

Porcentaje

Acido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarbo- xílico, éster dimetílico, complejo 2:1 de cobre II	75
5 Acido alquilnaftalensulfónico, sal sódica	1,75
Ligninsulfonato sódico	1
Sílice de diatomáceas	22,25

Este polvo mojable se dispersa en agua a la concen-
tración de 0,2 % de ingrediente activo. Esta composición
10 pulverizada sobre el follaje del rosal evita el mildew
pulverulento (Sphaerotheca humuli).

EJEMPLO 6

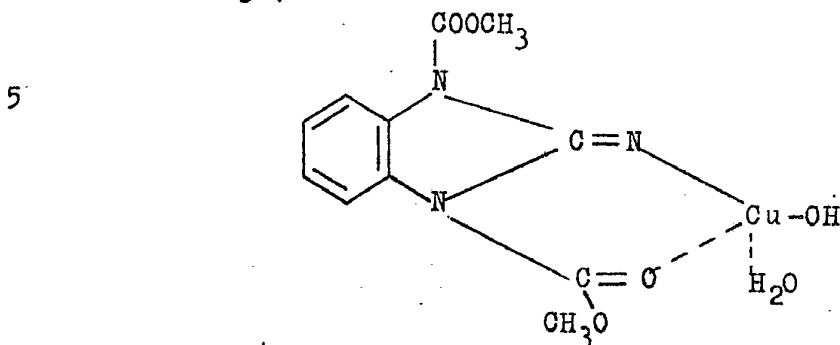
Preparación de ácido 2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxí-
lico, éster dimetílico, complejo monohidrato 1:1 de hi-
droxicobre II

15

Se disuelven por separado en metanol cantidades
equimoleculares de éster dimetílico del ácido 2-imino-
1,3-bencimidazolindicarboxílico, acetato cúprico monohi-
drato y 2 equivalentes en moles de metilato sódico. La
20 solución de metilato sódico se añade rápidamente sobre
la solución de éster dimetílico del ácido 2-imino-1,3-
bencimidazolindicarboxílico, se mezcla íntimamente y des-
pués se añade a velocidad moderada la solución de acetato
cúprico. Inmediatamente se produce un precipitado de co-
25 lor verde intenso que se filtra y se lava primero con



1 metanol y después con agua. El compuesto se seca al aire.
Por análisis se determina que su composición corresponde
a $(C_{11}H_{10}N_3O_4) \cdot CuOH \cdot H_2O$. Estructura de este compuesto:



Este compuesto se formula con los siguientes in-
gredientes:

	<u>Porcentaje</u>
Acido 2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxili- co, éster dimetílico, complejo monohidrato 1:1 de hidroxidocobre	50
Acido alquilnaftalensulfónico, sal sódica	0,75
Ligninsulfonato sódico	0,50
Sílice de diatomáceas	48,75

20 Esta composición se mezcla con agua a razón de
4 libras por 100 galones (1814 g en 378,5 litros) y se
pulveriza sobre manzanos a razón de 200 galones por acre
(1870 litros/Ha) evitando la roña del manzano (Venturia
inaequalis).

25

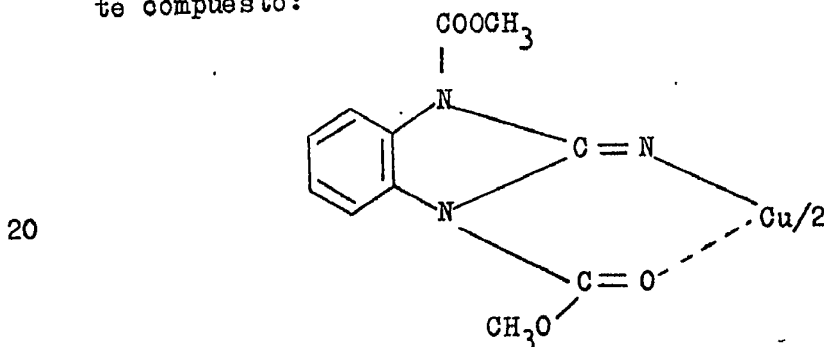
336834 -



EJEMPLO 7

Preparación de ácido 2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dimetílico, complejo 2:1 de cobre II

1
5 Sobre un equivalente en moles de éster dimetílico de ácido 2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, disuelto en la menor cantidad posible de dimetilformamida, se añade con agitación medio equivalente en moles de acetato cúprico monohidrato disuelto también en la menor cantidad posible de dimetilformamida. La solución resultante es de color verde brillante. Al continuar agitando se forma un precipitado cristalino de color amarillo verdoso claro. Este precipitado se filtra y se lava primero con dimetilformamida y después con metanol y se seca al aire. Por análisis del compuesto se determina que corresponde a la composición $(C_{11}H_{10}N_3O_4)_2Cu$. Estructura de este compuesto:



336834

Este compuesto se formula como sigue:



	<u>Porcentaje</u>
1	
Acido 2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxí- lico, éster dimetílico, complejo 2:1 de cobre II	30
5	
Atapulgita hidratada	1,5
Ligninsulfonato sódico	5
Agua	64,5

Los ingredientes se muelen juntos hasta que el tamaño de partícula del componente activo es notablemente inferior a 100 micras. La formulación se mezcla con agua para dar una concentración del 0,2 % de ingrediente activo. Cuando se pulveriza sobre manzanos a razón de 200 galones de mezcla por acre (1870 litros/Ha), esta composición controla la roña del manzano (Venturia inaequalis).

Los siguientes ejemplos ilustran además la preparación de los compuestos de la invención:

EJEMPLO 8

Preparación de ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico, derivado 2:1 de cobre solvato diamonio-monometanólico

Se hace burbujear amoniaco anhidro a través de una solución de 0,01 moles de éster dimetílico del ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico en metanol anhidro. Se suspende en metanol un gran exceso (0,03 moles).



1 de acetato de cobre monohidrato y se hace burbujear
amoniaco anhidro hasta que se disuelve el acetato de
cobre. Las dos soluciones se reunen en un matraz y se
pasa más amoniaco a través de la mezcla de color azul
5 intenso. Se tapa el matraz y se deja en reposo duran-
te la noche. Los cristales de color negro azulado que
se forman se recogen en un filtro y se lavan primero
con agua y después con éter y a continuación se secan.
El filtrado se diluye con un gran volumen de agua y
10 se deja en reposo durante 24 horas, dando una canti-
dad adicional de producto. Por análisis del produc-
to se determina que corresponde a la composición
 $(C_{11}H_{10}N_3O_4)_2Cu \cdot 2NH_3 \cdot CH_3OH$.

EJEMPLO 9

15 Preparación de ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcar-
boxílico, éster dimetílico, complejo dihidrato 2:1 de
níquel

Sobre una solución de 0,1 moles de éster dimetí-
lico del ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico
20 en acetato de etilo se añade una solución de 0,05 moles
de acetato de níquel tetrahidrato en etanol al 90 %.
Después de digestión y evaporación a volumen reducido,
se forma un precipitado que se filtra, se lava con agua
y se seca. Por análisis del producto se determina que
25 corresponde a la composición $(C_{11}H_{10}N_3O_4)_2Ni \cdot 2H_2O$.

336834



1

EJEMPLO 10

Preparación de ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico, derivado monohidrato 2:1 de magnesio

5 Sobre una solución de 0,1 moles de metóxido sódico en 100 ml de metanol anhidro se añade una solución de 0,1 moles de éster dimetílico del ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico en metanol anhidro. La solución así obtenida se añade en pequeñas porciones sobre una solución etanólica que contiene 0,05 moles de acetato de magnesio tetrahidrato. El precipitado resultante se filtra, se lava con metanol y agua y se seca. Por análisis del producto se determina que corresponde a la composición $(C_{11}H_{10}N_3O_4)_2Mg \cdot H_2O$.

10

15

EJEMPLO 11

Preparación de ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico, derivado dihidrato 1:1 de hidróxido cobalto

20

25

Sobre una solución de 0,2 moles de éster dimetílico del ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico en metanol anhidro se añade una solución de 0,04 moles de metóxido sódico en metanol anhidro. A continuación se añade una solución de 0,02 moles de acetato cobaltoso tetrahidrato en metanol. La mezcla, conteniendo el complejo de cobalto precipitado, se calienta y se agita du

336834



1 rante 15 minutos y después se filtra. El precipitado
se lava primero con metanol y después con agua y se
seca. Por análisis del producto se determina que co-
rresponde a la composición $(C_{11}H_{10}N_3O_4)CoOH \cdot 2H_2O$.

5

EJEMPLO 12

Preparación de ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcar-
boxílico, éster dimetílico, derivado solvatado de di-
anilina 1:1 de hidroxicobalto

10 El producto del Ejemplo 11 se tritura primero con
anilina y después se calienta a $115^{\circ}C$. Después de en-
frir, el precipitado se filtra, se lava con anilina y
se seca en corriente de aire. Por análisis del produc-
to se determina que corresponde a la composición
 $(C_{11}H_{10}N_3O_4)CoOH \cdot 2C_6H_7N$.

15

EJEMPLO 13

Preparación de ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarbo-
xílico, éster dimetílico, derivado 1:1 de hidroxicobalto

20 El producto del Ejemplo 11 se calienta en estufa
de vacío a $130^{\circ}C$ durante 18 horas. El compuesto pierde
la cantidad teórica de agua y cambia de color.

EJEMPLO 14

Preparación de ácido 1-etoxicarbonil-2-bencimidazolcar-
bámico, éster metílico

25 Sobre una pasta clara formada por 7,65 g (0,04 mo-
les) de éster metílico del ácido 2-bencimidazolcarbámico,



1 preparado como en el Ejemplo 2, 3,7 g (0,044 moles) de
bicarbonato sódico y 80 ml de cloroformo, se añaden
4,8 g (0,044 moles) de cloroformato de etilo a lo lar-
5 go de un periodo de 10 minutos, mientras se agita a la
temperatura ambiente. La agitación se prosigue hasta
que todo el sólido orgánico se ha disuelto. Esto requie
re un periodo de 6 horas. La mezcla se filtra para sepa
10 rar el sólido inorgánico y el filtrado se concentra a
vacío hasta formar un sólido constituido por el éster
metílico del ácido 1-etoxicarbonil-2-bencimidazolcarbá-
mico. Peso 10,5 g (100 %), p.f. 130-134° (desc.). Por
recristalización en tetracloruro de carbono se eleva el
punto de fusión a 137-140° (desc.).

Análisis: Calculado para $C_{12}H_{13}N_3O_4$: C, 54,75; H,
15 4,98. Encontrado: C, 54,51; H, 5,01.

Este compuesto se formula como sigue:

	<u>Porcentaje</u>
Acido 1-etoxicarbonil-2-bencimidazolcarbámi- co, éster metílico	75,0
20 Acido alquilnaftalensulfónico, sal sódica	1,0
Ligninsulfonato sódico	1,0
Sílice de diatomáceas	23,0

Este polvo mojable se dispersa en agua a una con-
centración de 0,04 % de ingrediente activo y se aplica
25 al follaje de unos perales jóvenes. Cuando el depósito

336834



1 aplicado por pulverización se ha secado, se inocula el
follaje con el hongo de la roña del peral (Venturia py-
rina). Después de un periodo de incubación adecuado se
5 examina el follaje y se encuentra que prácticamente no
contiene enfermedad. Los perales no tratados con este
compuesto, pero que por lo demás han recibido el mismo
trato que los árboles tratados, están completamente en-
fermos.

EJEMPLO 15

10 Preparación de ácido 1-metoxicarbonil-2-bencimidazol- carbámico, éster etílico

Una pasta clara formada por 4,1 g (0,02 moles) del
éster etílico del ácido 2-bencimidazolcarbámico [prepara-
do por el método de Murray y Dains, J. Am. Chem. Soc. 56,
15 145 (1934)], 1,85 g (0,022 moles) de bicarbonato sódico
y 40 ml de cloroformo se agita a la temperatura ambiente
y se añaden 2,1 g (0,022 moles) de cloroformato de meti-
lo a lo largo de un periodo de 10 minutos. La agitación
se prosigue hasta que el material orgánico de partida ha
20 pasado a la solución, lo que requiere un periodo de 3 ho-
ras. La mezcla se filtra para separar el material inorgá-
nico y el filtrado se concentra a vacío hasta dar un só-
lido que es el éster etílico del ácido 1-metoxicarbonil-
2-bencimidazolcarbámico. Pesa 5,3 g (100 %) y funde a
25 129-130,5°C. Por recristalización en tetracloruro de car-



1 bono no se altera el punto de fusión.

Análisis: Calculado para $C_{12}H_{13}N_3O_4$: C, 54,75; H, 4,98. Encontrado: C, 55,28; H, 4,97.

Este compuesto se formula como en el Ejemplo 14.

5 Se dispersa en agua a una concentración de 0,04 % de ingrediente activo y se aplica al follaje de manzanos jóvenes. Cuando el depósito aplicado por pulverización se ha secado se inocula el follaje con esporas del hongo de la roña del manzano (Venturia inaequalis). Después
10 de un periodo de incubación adecuado, se examina el follaje y se encuentra que prácticamente no contiene enfermedad. Los manzanos no tratados con este compuesto, pero que por lo demás ha recibido el mismo trato que los árboles tratados, están completamente enfermos.

15

EJEMPLO 16

Preparación de ácido 1-etoxicarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster etílico

Sobre una mezcla de 8,2 g (0,04 moles) de éster etílico del ácido 2-bencimidazolcarbámico, preparado en
20 la forma descrita anteriormente, 3,5 g (0,042 moles) de bicarbonato sódico y 16 ml de acetona, se añaden 4,6 g (0,042 moles) de cloroformato de etilo a lo largo de un periodo de 10 minutos, mientras se agita a la temperatura ambiente. La agitación se prosigue hasta que una muestra
25 tra de la pasta clara es completamente soluble en una



1 mezcla de cloroformo y agua. Esto requiere un periodo
de 2 horas. Se filtra la mezcla y el sólido se lava con
agua y se seca. Peso 11,1 g (100 %), p.f. 105-106°C.
Por recristalización en ciclohexano no se altera el pun
5 to de fusión. El compuesto es éster etílico del ácido
1-etoxicarbonil-2-bencimidazolcarbámico.

Análisis: Calculado para $C_{13}H_{15}N_3O_4$: C, 56,31; H,
5,45. Encontrado C, 56,33; H, 5,43.

Este compuesto se formula como en el Ejemplo 15.
10 Se dispersa en agua a una concentración de 0,2 % de in-
grediente activo y se aplica al follaje de las plantas
tomateras. Cuando el depósito aplicado por pulverización
se ha secado, se inocula el follaje con las esporas del
hongo de la roya temprana (Alternaria solani). Después
15 de un periodo de incubación adecuado se examina el folla-
je y se encuentra que prácticamente no existe enfermedad.
Las plantas de tomate no tratadas con este compuesto, pe-
ro que por lo demás han recibido el mismo trato que las
plantas tratadas, están completamente enfermas.

20 EJEMPLO 17

Preparación de ácido 1-etoxicarbonil-3-n-pentoxicarbonil-
2-bencimidazolcarbámico, éster metílico

Se hace reaccionar el éster metílico del ácido 1-
etoxicarbonil-2-bencimidazolcarbámico, preparado como en
25 el Ejemplo 14, con cantidades equimoleculares de clorofo~~r~~



1 mato de n-pentilo y trietilamina en la forma descrita
en el Ejemplo 3. El jarabe obtenido consiste esencial-
mente en el compuesto deseado.

5 Los compuestos de los Ejemplos 8-15 y 17 tienen
una actividad fungicida similar a la de los compues-
tos de los ejemplos precedentes.

Los siguientes compuestos del presente invento
se preparan exactamente de la misma forma que los de
los ejemplos precedentes indicados en la siguiente ta-
10 bla, sustituyendo las sustancias reaccionantes de los
Ejemplos anteriores por las cantidades indicadas de
las sustancias reaccionantes de los ejemplos presentes.
La tabla contiene no solamente las sustancias reaccio-
nantes y sus proporciones relativas sino también el pro-
15 ducto obtenido.

20

25

336834



-37- País

Ejemplo	Materiales de partida (moles)	Método del Ejemplo n.º	Producto
18	ácido 2-bencimidazolcarbámico, éster metílico (0,1)	cloroformato de alilo (0,1)	ácido 1-aliloxicarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
19	idem.	cloroformato de β-cloroetilo (0,1)	ácido 1-(β-cloroetiloxicarbonil)-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
20	ácido 5-cloro-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico (0,1)	cloroformato de amilo terciario (0,1)	mezcla de ácidos 5- y 6-cloro-1-tereo-amiloxicarbonil-2-bencimidazolcarbámico, ésteres metílicos
21	ácido 2-bencimidazolcarbámico, éster etílico (0,1)	cloroformato de isopropilo (0,1)	ácido 1-isopropiloxicarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster etílico
22	ácido 2-bencimidazolcarbámico, éster β-cloroetílico (0,1)	cloroformato de metalilo (0,1)	ácido 1-metaliloxicarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster etílico
23	ácido 5,6-dimetil-2-bencimidazolcarbámico, éster sec-butílico (0,1)	cloroformato de isobutilo (0,1)	ácido 5,6-dimetil-1-isobutoxicarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster sec-butílico
24	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarbámico, éster dimetílico (0,1)	MnCl ₂ (0,05)	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarbámico, éster dimetílico complejo de manganeso
25	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarbámico, éster dimetílico (0,1)	acetato de cinc (0,05)	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarbámico, éster dimetílico complejo de cinc
26	idem.	CaCl ₂ (0,05)	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarbámico, éster dimetílico complejo de calcio
27	idem.	FeCl ₂ (0,05)	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarbámico, éster dimetílico complejo ferroso
28	idem.	CoCl ₂ (0,05)	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarbámico, éster dimetílico complejo de cobalto
29	5-cloro-2-aminobencimidazol (0,1)	NaHCO ₃ (0,2) cloroformato de metilo (0,2)	ácido 5-cloro-2-imino-1,3-bencimidazolcarbámico, éster dimetílico
30	ácido 5-clorobencimidazol-2-carbámico, éster metílico (0,1)	NaHCO ₃ (0,1) cloroformato de metilo (0,1)	mezcla de ácidos 5- y 6-cloro-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarbámico, éster dimetílico
31	ácido 5-cloro-2-imino-1,3-bencimidazolcarbámico, éster dimetílico (0,1)	cloroformato de metilo (0,1) (C ₂ H ₅) ₃ N(0,1)	ácido 5-cloro-2-carboxiamino-1,3-bencimidazolcarbámico, éster trimetílico

336834

336834

1	Ejemplo nº	Materiales de partida (moles)		Método Ejemplo
	18	ácido 2-bencimidazolcarbámico, éster metílico (0,1)	cloroformato de alilo (0,1)	2
	19	idem.	cloroformato de β -cloroetilo - (0,1)	2
5	20	ácido 5-cloro-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico (0,1)	cloroformato de amilo terciario (0,1)	2
	21	ácido 2-bencimidazolcarbámico, éster etílico (0,1)	cloroformato de isopropilo (0,1)	2
10	22	ácido 2-bencimidazolcarbámico, éster β -cloroetílico (0,1)	cloroformato de metalilo (0,1)	2
	23	ácido 5,6-dimetil-2-bencimidazolcarbámico, éster sec-butílico (0,1)	cloroformato de isobutilo (0,1)	2
15	24	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico (0,1)	MnCl ₂ (0,05)	5
	25	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico (0,1)	acetato de cinc (0,05)	10
	26	idem.	CaCl ₂ (0,05)	5
20	27	idem.	FeCl ₂ (0,05)	5
	28	idem.	CoCl ₂ (0,05)	5
25	29	5-cloro-2-aminobencimidazol - (0,1)	NaHCO ₃ (0,2) cloroformato de metilo (0,2)	1
	30	ácido 5-clorobencimidazol-2-carbámico, éster metílico (0,1)	NaHCO ₃ (0,1) cloroformato de metilo (0,1)	2
30	31	ácido 5-cloro-2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dimetílico (0,1)	cloroformato de metilo (0,1) (C ₂ H ₅) ₃ N(0,1)	3

336834



	Método del Ejemplo nº	Producto
ato de l)	2	ácido 1-aliloxicarbonil-2-benci- midazolcarbámico, éster metílico
ato de tilo -	2	ácido 1-(β -cloroetiloxicarbonil) -2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
ato de ciarío	2	mezcla de ácidos 5- y 6-cloro- 1-terc-amiloxicarbonil-2-benci- midazolcarbámico, ésteres metí- licos
ato de o (0,1)	2	ácido 1-isopropiloxicarbonil-2- bencimidazolcarbámico, éster etí- lico
ato de (0,1)	2	ácido 1-metaliloxicarbonil-2-ben- cimiazol carbámico, éster etíli- co
ato de (0,1)	2	ácido 5,6-dimetil-1-isobutoxicar- bonil-2-bencimidazolcarbámico, - éster sec-butílico
5)	5	ácido 2-carboxiamino-1-bencimida- zolcarboxílico, éster dimetílico complejo de manganeso
e cinc	10	ácido 2-carboxiamino-1-bencimida- zolcarboxílico, éster dimetílico complejo de cinc
5)	5	ácido 2-carboxiamino-1-bencimida- zolcarboxílico, éster dimetílico complejo de calcio
5)	5	ácido 2-carboxiamino-1-bencimida- zolcarboxílico, éster dimetílico complejo ferroso
5)	5	ácido 2-carboxiamino-1-bencimida- zolcarboxílico, éster dimetílico complejo de cobalto
2) ato de ,2)	1	ácido 5-cloro-2-imino-1,3-benci- midazolindicarboxílico, éster di- metílico
1 ato de ,1)	2	mezcla de ácidos 5- y 6-cloro-2- -carboxiamino-1-bencimidazol-car- boxílico, éster dimetílico
ato de ,1) 0,1)	3	ácido 5-cloro-2-carboxiimino-1,3- -bencimidazolindicarboxílico, és- ter trimetílico

336834



- 110 - 1201

Ejemplo no	Materiales de partida (moles)	Método del Ejemplo no	Producto
1			
32	ácido 5-cloro-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico (0,1)	Cu(Ac) ₂ ·H ₂ O(0,1) NaOCH ₃ (0,2)	4 ácido 5-cloro-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico, complejo monohidratado 1:1 de hidroxicoBRE
5	ácido 5-cloro-2-imino-1,3-bencimidazolindiacarboxílico, éster dimetílico (0,1)	Cu(Ac) ₂ ·H ₂ O(0,1) NaOCH ₃ (0,2)	6 ácido 5-cloro-2-imino-1,3-bencimidazolindiacarboxílico, éster dimetílico, complejo monohidratado 1:1 de hidroxicoBRE
34	ácido 5-cloro-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico (0,1)	MnCl ₂ (0,05)	5 ácido 5-cloro-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico, complejo de manganeso
10	idem.	Zn(Ac) ₂ (0,05)	5 ácido 5-cloro-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico, complejo de cinc
36	idem.	Cu(Ac) ₂ ·H ₂ O(0,05)	5 ácido 5-cloro-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico, complejo 2:1 de cobre II
15	ácido 5-cloro-2-imino-1,3-bencimidazolindiacarboxílico, éster dimetílico (0,1)	Cu(Ac) ₂ ·H ₂ O(0,05)	7 ácido 5-cloro-2-imino-1,3-bencimidazolindiacarboxílico, éster dimetílico, complejo 2:1 de cobre II
5	5-nitro-2-aminobencimidazol (0,1)	NaHCO ₃ (0,2) clorofórmato de metilo (0,2)	1 ácido 5-nitro-2-imino-1,3-bencimidazolindiacarboxílico, éster dimetílico
20	ácido 5-nitrobencimidazol-2-carbámico, éster metílico (0,1)	NaHCO ₃ (0,1) clorofórmato de metilo (0,1)	2 mezcla de ácidos 5- y 6-nitro-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico
40	ácido 5-nitro-2-imino-1,3-bencimidazolindiacarboxílico, éster dimetílico (0,1)	clorofórmato de metilo (0,1) (C ₂ H ₅) ₃ N(0,1)	3 ácido 5-nitro-2-carboxiamino-1,3-bencimidazolindiacarboxílico, éster trimetílico
25	ácido 5-nitro-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico (0,1)	Cu(Ac) ₂ ·H ₂ O(0,1) NaOCH ₃ (0,2)	4 ácido 5-nitro-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico, complejo monohidratado 1:1 de hidroxicoBRE
30	ácido 5-nitro-2-imino-1,3-bencimidazolindiacarboxílico, éster dimetílico (0,1)	Cu(Ac) ₂ ·H ₂ O(0,1) NaOCH ₃ (0,2)	6 ácido 5-nitro-2-imino-1,3-bencimidazolindiacarboxílico, éster dimetílico, complejo monohidratado 1:1 de hidroxicoBRE
30	ácido 5-nitro-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico (0,1)	MnCl ₂ (0,05)	5 ácido 5-nitro-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico, complejo de manganeso

336834

336834

1	Ejemplo nº	Materiales de partida (moles)	Método Ejemplo
	32	ácido 5-cloro-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico (0,1) Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,1) NaOCH ₃ (0,2)	4
5	33	ácido 5-cloro-2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dimetílico (0,1) Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,1) NaOCH ₃ (0,2)	6
	34	ácido 5-cloro-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico (0,1) MnCl ₂ (0,05)	5
10	35	idem. Zn(Ac) ₂ (0,05)	5
	36	idem. Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,05)	5
15	37	ácido 5-cloro-2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dimetílico (0,1) Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,05)	7
	38	5-nitro-2-aminobencimidazol - (0,1) NaHCO ₃ (0,2) cloroformato de metilo (0,2)	1
20	39	ácido 5-nitrobencimidazol-2-carbámico, éster metílico (0,1) NaHCO ₃ (0,1) cloroformato de metilo (0,1)	2
	40	ácido 5-nitro-2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dimetílico (0,1) cloroformato de metilo (0,1) (C ₂ H ₅) ₃ N (0,1)	3
	41	ácido 5-nitro-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico (0,1) Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,1) NaOCH ₃ (0,2)	4
25	42	ácido 5-nitro-2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dimetílico (0,1) Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,1) NaOCH ₃ (0,2)	6
	43	ácido 5-nitro-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico (0,1) MnCl ₂ (0,05)	5

30

336834



<u>sales)</u>	<u>Método del Ejemplo nº</u>	<u>Producto</u>
Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,1) NaOCH ₃ (0,2)	4	ácido 5-cloro-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico, complejo monohidrato 1:1 de hidroxicobre
Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,1) NaOCH ₃ (0,2)	6	ácido 5-cloro-2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dimetílico, complejo monohidrato 1:1 de hidroxicobre
MnCl ₂ (0,05)	5	ácido 5-cloro-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico, complejo de manganeso
Zn(Ac) ₂ (0,05)	5	ácido 5-cloro-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico, complejo de cinc
Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,05)	5	ácido 5-cloro-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico, complejo 2:1 de cobre II
Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,05)	7	ácido 5-cloro-2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dimetílico, complejo 2:1 de cobre II
NaHCO ₃ (0,2 cloroformato de metilo (0,2)	1	ácido 5-nitro-2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dimetílico
NaHCO ₃ (0,1) cloroformato de metilo (0,1)	2	mezcla de ácidos 5- y 6-nitro-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico
cloroformato de metilo (0,1) (C ₂ H ₅) ₃ N (0,1)	3	ácido 5-nitro-2-carboxiamino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster trimetílico
Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,1) NaOCH ₃ (0,2)	4	ácido 5-nitro-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico, complejo monohidrato 1:1 de hidroxicobre
Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,1) NaOCH ₃ (0,2)	6	ácido 5-nitro-2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dimetílico, complejo monohidrato 1:1 de hidroxicobre
MnCl ₂ (0,05)	5	ácido 5-nitro-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico, complejo de manganeso

834

336834



-41- 123

Ejemplo no	Materiales de partida (moles)	Método del Ejemplo no	Producto
1			
44	ácido 5-nitro-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico (0,1)	Zn(Ac) ₂ (0,05)	ácido 5-nitro-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico, complejo de cinc
45	ídem.	Cu(Ac) ₂ ·H ₂ O(0,05)	ácido 5-nitro-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico, complejo 2:1 de cobre II
46	ácido 5-nitro-2-imino-1,3-bencimidazolindícarboxílico, éster dimetílico (0,1)	Cu(Ac) ₂ ·H ₂ O(0,05)	ácido 5-nitro-2-imino-1,3-bencimidazolindícarboxílico, éster dimetílico, complejo 2:1 de cobre II
47	5-metoxi-2-aminobencimidazol (0,1)	NaHCO ₃ (0,2) clorofornato de metilo (0,2)	ácido 5-metoxi-2-imino-1,3-bencimidazolindícarboxílico, éster dimetílico
48	ácido 5-metoxibencimidazol-2-carbámico, éster metílico (0,1)	NaHCO ₃ (0,1) clorofornato de metilo (0,1)	mezcla de ácidos 5- y 6-metoxi-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico
49	ácido 5-metoxi-2-imino-1,3-bencimidazolindícarboxílico, éster dimetílico (0,1)	clorofornato de metilo (0,1) (C ₂ H ₅) ₃ N(0,1)	ácido 5-metoxi-2-carboxiamino-1,3-bencimidazolindícarboxílico éster trimetílico
50	ácido 5-metoxi-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico (0,1)	Cu(Ac) ₂ ·H ₂ O(0,1) NaOCH ₃ (0,2)	ácido 5-metoxi-2-carboxiamino-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico, complejo monohidratado 1:1 de hidroxicoBRE
51	ácido 5-metoxi-2-imino-1,3-bencimidazolindícarboxílico, éster dimetílico (0,1)	Cu(Ac) ₂ ·H ₂ O(0,1) NaOCH ₃ (0,2)	ácido 5-metoxi-2-imino-1,3-bencimidazolindícarboxílico, éster dimetílico, complejo monohidratado 1:1 de hidroxicoBRE
52	ácido 5-metoxi-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico (0,1)	MnCl ₂ (0,05)	ácido 5-metoxi-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico, complejo de manganeso
53	ídem.	Zn(Ac) ₂ (0,05)	ácido 5-metoxi-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico, complejo de cinc
54	ácido 5-metoxi-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico (0,1)	Cu(Ac) ₂ ·H ₂ O(0,05)	ácido 5-metoxi-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico, complejo 2:1 de cobre II
55	ácido 5-metoxi-2-imino-1,3-bencimidazolindícarboxílico, éster dimetílico (0,1)	Cu(Ac) ₂ ·H ₂ O(0,05)	ácido 5-metoxi-2-imino-1,3-bencimidazolindícarboxílico, éster dimetílico, complejo 2:1 de cobre II

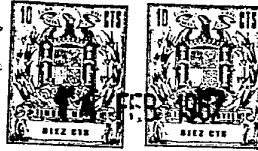
336834

330834

	Ejemplo nº	Materiales de partida (moles)	Método Ejempl
1	44	ácido 5-nitro-2-carboxiamino- 1-bencimidazolcarboxílico, é <u>s</u> ter dimetílico (0,1)	Zn(Ac) ₂ (0,05) 5
5	45	idem.	Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,05) 5
	46	ácido 5-nitro-2-imino-1,3-ben <u>u</u> cimidazolindicarboxílico, é <u>s</u> - ter dimetílico (0,1)	Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,05) 7
10	47	5-metoxi-2-aminobencimidazol (0,1)	NaHCO ₃ (0,2) cloroformato de metilo (0,2) 1
	48	ácido 5-metoxibencimidazol-2- carbámico, éster metílico (0,1)	NaHCO ₃ (0,1) cloroformato de metilo (0,1) 2
15	49	ácido 5-metoxi-2-imino-1,3- bencimidazolindicarboxílico, éster dimetílico (0,1)	cloroformato de metilo (0,1) (C ₂ H ₅) ₃ N(0,1) 3
	50	ácido 5-metoxi-2-carboxiamino- 1-bencimidazolcarboxílico, é <u>s</u> ter dimetílico (0,1)	Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,1) NaOCH ₃ (0,2) 4
20	51	ácido 5-metoxi-2-imino-1,3-ben <u>u</u> cimidazolindicarboxílico, é <u>s</u> - ter dimetílico (0,1)	Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,1) NaOCH ₃ (0,2) 6
	52	ácido 5-metoxi-2-carboxiamino- 1-bencimidazolcarboxílico, é <u>s</u> - ter dimetílico (0,1)	MnCl ₂ (0,05) 5
	53	idem.	Zn(Ac) ₂ (0,05) 5
25	54	ácido 5-metoxi-2-carboxiamino- 1-bencimidazolcarboxílico, é <u>s</u> - ter dimetílico (0,1)	Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,05) 5
30	55	ácido 5-metoxi-2-imino-1,3-ben <u>u</u> cimidazolindicarboxílico, é <u>s</u> - ter dimetílico (0,1)	Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,05) 7

336834

-41- 1700



)	Método del Ejemplo nº	Producto
)₂(0,05)	5	ácido 5-nitro-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico, complejo de cinc
)₂.H₂O(0,05)	5	ácido 5-nitro-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico, complejo 2:1 de cobre II
)₂.H₂O(0,05)	7	ácido 5-nitro-2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dimetílico, complejo 2:1 de cobre II
)₃(0,2) oformato de lo (0,2)	1	ácido 5-metoxi-2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dimetílico
)₃(0,1) oformato de lo (0,1)	2	mezcla de ácidos 5- y 6-metoxi-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico
oformato de lo (0,1))₃N(0,1)	3	ácido 5-metoxi-2-carboxiimino-1,3-bencimidazolindicarboxílico éster trimetílico
)₂.H₂O(0,1) H₃(0,2)	4	ácido 5-metoxi-2-carboxiamino-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico, complejo monohidrato 1:1 de hidroxicobre
)₂.H₂O(0,1) H₃(0,2)	6	ácido 5-metoxi-2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dimetílico, complejo monohidrato 1:1 de hidroxicobre
)₂(0,05)	5	ácido 5-metoxi-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico, complejo de manganeso
)₂(0,05)	5	ácido 5-metoxi-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico, complejo de cinc
)₂.H₂O(0,05)	5	ácido 5-metoxi-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico, complejo 2:1 de cobre II
)₂.H₂O(0,05)	7	ácido 5-metoxi-2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dimetílico, complejo 2:1 de cobre II

34

336834



Ejemplo no	Materiales de partida (moles)	Método del Ejemplo no	Producto
1			
56	4-metil-2-aminobencimidazol (0,1)	NaHCO ₃ (0,2) clorofornato de metilo (0,2)	ácido 4-metil-2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dimetílico
57	ácido 4-metil-bencimidazol-2-carbámico, éster metílico (0,1)	NaHCO ₃ (0,1) clorofornato de metilo (0,1)	ácido 4-metil-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico
58	ácido 4-metil-2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dimetílico (0,1)	clorofornato de metilo (0,1) (C ₂ H ₅) ₂ N(0,1)	ácido 4-metil-2-carboxiamino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster trimetílico
59	ácido 4-metil-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico (0,1)	Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,1) NaOH ₃ (0,2)	ácido 4-metil-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico, complejo monohidrato 1:1 de hidroxidocobre
60	ácido 4-metil-2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dimetílico (0,1)	Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,1) NaOCH ₃ (0,2)	ácido 4-metil-2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dimetílico, complejo monohidrato 1:1 de hidroxidocobre
61	ácido 4-metil-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico (0,1)	MnCl ₂ (0,05)	ácido 4-metil-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico, complejo de manganeso
62	idem.	Zn(Ac) ₂ (0,05)	ácido 4-metil-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico, complejo de cinc
63	idem.	Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,05)	ácido 4-metil-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico, complejo 2:1 de cobre II
64	ácido 4-metil-2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dimetílico (0,1)	Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,05)	ácido 4-metil-2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dimetílico, complejo 2:1 de cobre II.
65	ácido 5,6-dimetilbencimidazol-2-carbámico, éster metílico (0,1)	NaHCO ₃ (0,1) clorofornato de metilo (0,1)	ácido 5,6-dimetil-1-metoxycarboxil-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
66	ácido 5-metil-6-clorobencimidazol-2-carbámico, éster terc-butílico (0,1)	Clorofornato de alilo (0,1) NaHCO ₃ (0,1)	mezcla de ácido 5-metil-6-cloro-1-aliloxycarbamil-2-bencimidazolcarbámico, éster terc-butílico y ácido 5-cloro-6-metil-1-aliloxycarbamil-2-bencimidazolcarbámico, éster terc-butílico

336834

336834

1	Ejemplo nº	Materiales de partida (moles)		Métod. Ejemp.
	56	4-metil-2-aminobencimidazol - (0,1)	NaHCO ₃ (0,2) cloroformato de metilo (0,2)	1
5	57	ácido 4-metil-bencimidazol-2- carbámico, éster metílico (0,1)	NaHCO ₃ (0,1) cloroformato de metilo (0,1)	2
	58	ácido 4-metil-2-imino-1,3-ben- cimidazolindicarboxílico, és- ter dimetílico (0,1)	cloroformato de metilo (0,1) (C ₂ H ₅) ₃ N(0,1)	3
10	59	ácido 4-metil-2-carboxiamino-1- -bencimidazolcarboxílico, és- ter dimetílico (0,1)	Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,1) NaOCH ₃ (0,2)	4
	60	ácido 4-metil-2-imino-1,3-ben- cimidazolindicarboxílico, és- ter dimetílico (0,1)	Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,1) NaOCH ₃ (0,2)	6
15	61	ácido 4-metil-2-carboxiamino-1- -bencimidazolcarboxílico, és- ter dimetílico (0,1)	MnCl ₂ (0,05)	5
	62	idem.	Zn(Ac) ₂ (0,05)	5
	63	idem.	Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,05)	5
20	64	ácido 4-metil-2-imino-1,3-ben- cimidazolindicarboxílico, és- ter dimetílico (0,1)	Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,05)	
25	65	ácido 5,6-dimetilbencimidazol- 2-carbámico, éster metílico - (0,1)	NaHCO ₃ (0,1) cloroformato de metilo (0,1)	2
	66	ácido 5-metil-6-clorobencimida- zol-2-carbámico, éster terc-bu- tílico (0,1)	Cloroformato de alilo (0,1) NaHCO ₃ (0,1)	2

336834



<u>a (moles)</u>	<u>Método del Ejemplo nº</u>	<u>Producto</u>
NaHCO ₃ (0,2) cloroformato de metilo (0,2)	1	ácido 4-metil-2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dimetílico
NaHCO ₃ (0,1) cloroformato de metilo (0,1)	2	ácido 4-metil-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico
cloroformato de metilo (0,1) (C ₂ H ₅) ₃ N(0,1)	3	ácido 4-metil-2-carboxiimino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster trimetílico
Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,1) NaOCH ₃ (0,2)	4	ácido 4-metil-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico, complejo monohidrato 1:1 de hidroxicobre
Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,1) NaOCH ₃ (0,2)	6	ácido 4-metil-2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dimetílico, complejo monohidrato 1:1 de hidroxicobre
MnCl ₂ (0,05)	5	ácido 4-metil-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico, complejo de manganeso
Zn(Ac) ₂ (0,05)	5	ácido 4-metil-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico, complejo de cinc
Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,05)	5	ácido 4-metil-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico, complejo 2:1 de cobre II
Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,05)		ácido 4-metil-2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dimetílico, complejo 2:1 de cobre II.
NaHCO ₃ (0,1) cloroformato de metilo (0,1)	2	ácido 5,6-dimetil-1-metoxicarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
Cloroformato de alilo (0,1) NaHCO ₃ (0,1)	2	mezcla de ácido 5-metil-6-cloro-1-aliloxicarbamil-2-bencimidazolcarbámico, éster terc-butílico y ácido 5-cloro-6-metil-1-aliloxicarbamil-2-bencimidazolcarbámico, éster terc-butílico

834

336834



-H3- Rad

Ejemplo nº	Metales de partida (moles)	Método del Ejemplo nº	Producto
1			
67	ácido 4-metoxi-6-bromobencimidazol-2-carbámico, éster etílico (0,1) cloroformato de isopropilo (0,1) NaHCO ₃ (0,1)	2	mezcla de ácido 4-metoxi-6-bromo-1-isopropoxi-carbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster etílico y ácido 5-bromo-7-metoxi-1-isopropoxi-carbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster etílico
5			
68	ácido 5,6-dicloro-2-amino-1-bencimidazolcarbámico, éster metílico (0,1) NaHCO ₃ (0,1)	1	5,6-dicloro-2-imino-1-metoxi-carbonil-3-n-propoxi-carbonil-2-bencimidazolina
69	ácido 5,6-dicloro-bencimidazol-2-carbámico, éster alílico (0,1) cloroformato de terc-butilo (0,1) NaHCO ₃ (0,1)	2	ácido 5,6-dicloro-1-terc-butoxicarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster alílico
10			
70	5,6-dicloro-2-amino-1-metoxicarbonil-3-n-propoxi-carbonil-bencimidazolina (0,1) cloroformato de 3-bromopropilo (0,1) (O ₂ H ₅) ₃ N (0,1)	3	ácido 5,6-dicloro-1-metoxicarbonil-3-n-propoxi-carbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster 3-bromopropílico
71	ácido 5,6-dicloro-1-terc-butoxicarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster alílico (0,1) MnCl ₂ (0,05)	5	ácido 5,6-dicloro-1-terc-butoxicarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster alílico, complejo de manganeso
15			
72	idem. Zn(Ac) ₂ (0,05)	5	ácido 5,6-dicloro-terc-butoxicarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster alílico, complejo de cinc
73	ácido 5,6-dicloro-1-terc-butoxicarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster alílico (0,1) Cu(Ac) ₂ ·H ₂ O (0,05)	5	ácido 5,6-dicloro-1-terc-butoxicarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster alílico, complejo 2:1 de cobre II
20			
74	5,6-dicloro-2-imino-1-metoxicarbonil-3-n-propoxi-carbonil-bencimidazolina (0,1) Cu(Ac) ₂ ·H ₂ O (0,05)	7	5,6-dicloro-2-imino-metoxicarbonil-3-n-propoxi-carbonil-bencimidazolina, complejo 2:1 de cobre II
75	ácido 4,5-dicloro-6-nitrobencimidazol-2-carbámico, éster isopropílico (0,1) NaHCO ₃ (0,1)	2	mezcla de ácido 4,5-dicloro-6-nitro-1-aliloxi-carbamilbencimidazol-2-carbámico, éster isopropílico y ácido 6,7-dicloro-5-nitro-1-aliloxi-carbonilbencimidazol-2-carbámico, éster isopropílico
15			
76	4,5,6-tribromo-2-aminobencimidazol (0,1) NaHCO ₃ (0,2)	1	ácido 4,5,6-tribromo-2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dimetílico
25			
77	ácido 4,5,6-tribromo-bencimidazol-2-carbámico, éster metílico (0,1) NaHCO ₃ (0,1)	2	ácido 4,5,6-tribromo-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarbaxílico, éster dimetílico

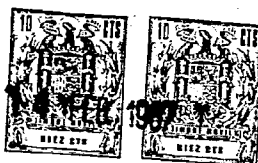
336834

33602

1	Ejemplo nº	Materiales de partida (moles)		Métod Ejemp
	67	ácido 4-metoxi-6-bromobencimi- dazol-2-carbámico, éster etíli- co (0,1)	cloroformato de isopropilo (0,1) NaHCO ₃ (0,1)	2
5	68	ácido 5,6-dicloro-2-amino-1- bencimidazolcarboxílico, éster metílico (0,1)	NaHCO ₃ (0,1) cloroformato de n-propilo (0,1)	1
	69	ácido 5,6-dicloro-bencimidazol- 2-carbámico, éster alílico (0,1)	cloroformato de terc-butilo (0,1) NaHCO ₃ (0,1)	2
10	70	5,6-dicloro-2-amino-1-metoxicar- bonil-3-n-propoxycarbonilbenci- midazolina (0,1)	cloroformato de 3-bromopropilo (0,1) (C ₂ H ₅) ₃ N (0,1)	3
	71	ácido 5,6-dicloro-1-terc-butoxi- -carbonil-2-bencimidazolcarbámi- co, éster alílico (0,1)	MnCl ₃ (0,05)	5
15	72	idem.	Zn(Ac) ₂ (0,05)	5
	73	ácido 5,6-dicloro-1-terc-butoxi- -carbonil-2-bencimidazolcarbámi- co, éster alílico (0,1)	Cu(Ac) ₂ ·H ₂ O(0,05)	5
20	74	5,6-dicloro-2-imino-1-metoxicar- bonil-3-n-propoxycarbonilbenci- midazolina (0,1)	Cu(Ac) ₂ ·H ₂ O(0,05)	7
	75	ácido 4,5-dicloro-6-nitrobenci- midazol-2-carbámico, éster iso- propílico (0,1)	NaHCO ₃ (0,1) cloroformato de alilo (0,1)	2
25	76	4,5,6-tribromo-2-aminobencimi- dazol (0,1)	NaHCO ₃ (0,2) cloroformato de metilo (0,2)	1
	77	ácido 4,5,6-tribromo-bencimida- zol-2-carbámico, éster metíli- co (0,1)	NaHCO ₃ (0,1) cloroformato de metilo (0,1)	2
30				

336834

-43- Bui



les)	Método del Ejemplo nº	Producto
loroformato de sopropilo (0,1) $\text{aHCO}_3(0,1)$	2	mezcla de ácido 4-metoxi-6-bro- mo-1-isopropoxi-carbonil-2-ben- cimidazolcarbámico, éster etí- lico y ácido 5-bromo-7-metoxi- 1-isopropoxi-carbonil-2-bencimi- dazolcarbámico, éster etílico
aHCO ₃ (0,1) loroformato de -propilo (0,1)	1	5,6-dicloro-2-imino-1-metoxi-- carbonil-3-n-propoxycarbonil-- bencimidazolina
loroformato de erc-butilo (0,1) $\text{aHCO}_3(0,1)$	2	ácido 5,6-dicloro-1-terc-buto- xicarbonil-2-bencimidazolcarbá- mico, éster alílico
loroformato de -bromopropilo (0,1) (C_2H_5) ₃ ^N (0,1)	3	ácido 5,6-dicloro-1-metoxicar- bonil-3-n-propoxycarbonil-2- bencimidazolincarbámico, éster 3-bromopropílico
$\text{aCl}_3(0,05)$	5	ácido 5,6-dicloro-1-terc-butoxi- carbonil-2-bencimidazolcarbámi- co, éster alílico, complejo de manganeso
$\text{a(Ac)}_2(0,05)$	5	ácido 5,6-dicloro-terc-butoxi- carbonil-2-bencimidazolcarbámi- co, éster alílico, complejo de cinc
$\text{a(Ac)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(0,05)$	5	ácido 5,6-dicloro-1-terc-buto- xi-carbonil-2-bencimidazolcar- bámico, éster alílico, comple- jo 2:1 de cobre II
$\text{a(Ac)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(0,05)$	7	5,6-dicloro-2-imino-metoxicar- bonil-3-n-propoxycarbonilbenci- midazolina, complejo 2:1 de co- bre II
aHCO ₃ (0,1) loroformato de lilo (0,1)	2	mezcla de ácido 4,5-dicloro-6- nitro-1-aliloxi-carbamilbenci- midazol-2-carbámico, éster iso- propílico y ácido 6,7-dicloro- 5-nitro-1-aliloxicarbonilbenci- midazol-2-carbámico, éster iso- propílico
aHCO ₃ (0,2) loroformato de etilo (0,2)	1	ácido 4,5,6-tribromo-2-imino- 1,3-bencimidazolin-dicarboxíli- co, éster dimetílico
aHCO ₃ (0,1) loroformato de etilo (0,1)	2	ácido 4,5,6-tribromo-2-carboxi- amino-1-bencimidazolcarboxíli- co, éster dimetílico

336071

-44- *β*

Ejemplo n.º	Materiales de partida (moles)	Método del Ejemplo n.º	Producto
78	ácido 4,5,6-tribromo-2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dimetílico (0,1)	clorofornato de metilo (0,1) (O ₂ H ₅) ₃ N (0,1)	ácido 4,5,6-tribromo-2-carboxi-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster trimetílico
79	ácido 4,5,6-tribromo-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico (0,1)	Cu(Ac) ₂ ·H ₂ O(0,1) NaOH ₃ (0,2)	ácido 4,5,6-tribromo-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico, complejo monohidrato 1:1 de hidroxidocobre
80	ácido 4,5,6-tribromo-2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico éster dimetílico (0,1)	Cu(Ac) ₂ ·H ₂ O(0,1) NaOH ₃ (0,2)	ácido 4,5,6-tribromo-2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dimetílico, complejo monohidrato 1:1 de hidroxidocobre
81	ácido 4,5,6-tribromo-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico (0,1)	MnCl ₂ (0,05)	ácido 4,5,6-tribromo-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico éster dimetílico, complejo de manganeso
82	idem.	Zn(Ac) ₂ (0,05)	ácido 4,5,6-tribromo-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico éster dimetílico, complejo de cinc
83	idem.	Cu(Ac) ₂ ·H ₂ O(0,05)	ácido 4,5,6-tribromo-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico éster dimetílico, complejo 2:1 de cobre II
84	ácido 4,5,6-tribromo-2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dimetílico (0,1)	Cu(Ac) ₂ ·H ₂ O(0,05)	ácido 4,5,6-tribromo-2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dimetílico, complejo 2:1 de cobre II
85	2-amino-bencimidazol (0,1)	NaHCO ₃ (0,2) clorofornato de β-cloroetilo (0,2)	ácido 2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, diéster β-cloroetílico
86	ácido bencimidazol-2-carboxámico, éster β-cloroetílico (0,1)	clorofornato de β-cloroetílico (0,1) NaHCO ₃ (0,1)	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, diéster β-cloroetílico
87	ácido 2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, diéster β-cloroetílico (0,1)	clorofornato de β-cloroetílico (0,1) (O ₂ H ₅) ₃ N (0,1)	ácido 2-carboxiamino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, triéster β-cloroetílico
88	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, diéster β-cloroetílico (0,1)	Cu(Ac) ₂ ·H ₂ O(0,1) NaOH ₃ (0,2)	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, diéster β-cloroetílico, complejo monohidrato 1:1 de hidroxidocobre
89	ácido 2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, diéster β-cloroetílico (0,1)	Cu(Ac) ₂ ·H ₂ O(0,1) NaOH ₃ (0,2)	ácido 2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, diéster β-cloroetílico, complejo monohidrato 1:1 de hidroxidocobre

330034

330034

Ejemplo nº	Materiales de partida (moles)	Méto Ejem
1	78 ácido 4,5,6-tribromo-2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dimetílico (0,1)	cloroformato de metilo (0,1) (C ₂ H ₅) ₃ N (0,1)
5	79 ácido 4,5,6-tribromo-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico (0,1)	Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,1) NaOCH ₃ (0,2)
	80 ácido 4,5,6-tribromo-2-imino-1,3-bencimidazoldicarboxílico éster dimetílico (0,1)	Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,1) NaOCH ₃ (0,2)
10	81 ácido 4,5,6-tribromo-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico (0,1)	MnCl ₂ (0,05)
	82 idem.	Zn(Ac) ₂ (0,05)
	83 idem.	Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,05)
15	84 ácido 4,5,6-tribromo-2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dimetílico (0,1)	Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,05)
20	85 2-amino-bencimidazol (0,1)	NaHCO ₃ (0,2) cloroformato de β-cloroetilo (0,2)
	86 ácido bencimidazol-2-carbámico, éster β-cloroetílico (0,1)	cloroformato de β-cloroetílico (0,1) NaHCO ₃ (0,1)
25	87 ácido 2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, diéster β-cloroetílico (0,1)	cloroformato de β-cloroetílico (0,1) (C ₂ H ₅) ₃ N (0,1)
	88 ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, diéster β-cloroetílico (0,1)	Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,1) NaOCH ₃ (0,2)
30	89 ácido 2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, diéster β-cloroetílico (0,1)	Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,1) NaOCH ₃ (0,2)

336834



(moles)	Método del Ejemplo nº	Producto
cloroformato de metilo (0,1) (C ₂ H ₅) ₃ N (0,1)	3	ácido 4,5,6-tribromo-2-carboxiimino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster trimetílico
Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,1) NaOCH ₃ (0,2)	4	ácido 4,5,6-tribromo-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico, complejo monohidrato 1:1 de hidroxícobre
Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,1) NaOCH ₃ (0,2)	6	ácido 4,5,6-tribromo-2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dimetílico, complejo monohidrato 1:1 de hidroxícobre
MnCl ₂ (0,05)	5	ácido 4,5,6-tribromo-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico éster dimetílico, complejo de manganeso
Zn(Ac) ₂ (0,05)	5	ácido 4,5,6-tribromo-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico éster dimetílico, complejo de cinc
Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,05)	5	ácido 4,5,6-tribromo-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico éster dimetílico, complejo 2:1 de cobre II
Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,05)	7	ácido 4,5,6-tribromo-2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dimetílico, complejo 2:1 de cobre II
NaHCO ₃ (0,2) cloroformato de β-cloroetilo (0,2)	1	ácido 2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, diéster β-cloroetílico
cloroformato de β-cloroetílico (0,1) NaHCO ₃ (0,1)	2	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, diéster β-cloroetílico
cloroformato de β-cloroetílico (0,1) (C ₂ H ₅) ₃ N (0,1)	3	ácido 2-carboximino-1,3-bencimidazoldicarboxílico, triéster β-cloroetílico
Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,1) NaOCH ₃ (0,2)	4	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, diéster β-cloroetílico, complejo monohidrato 1:1 de hidroxícobre
Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,1) NaOCH ₃ (0,2)		ácido 2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, diéster β-cloroetilo, complejo monohidrato 1:1 de hidroxícobre

334

336834



-45- An

Ejemplo No	Materiales de partida (moles)	Método del Ejemplo no	Producto
1			
5			
90	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, diéster β -cloroetílico (0,1)	MnCl ₂ (0,05)	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, diéster β -cloroetílico, complejo de manganeso
91	idem.	Zn(Ac) ₂ (0,05)	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, diéster β -cloroetílico, complejo de cinc
92	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, diéster β -cloroetílico (0,1)	Cu(Ac) ₂ · H ₂ O (0,05)	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, diéster β -cloroetílico, complejo 2:1 de cobre II
93	ácido 2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, diéster β -cloroetílico (0,1)	Cu(Ac) ₂ · H ₂ O (0,05)	ácido 2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, diéster β -cloroetílico, complejo 2:1 de cobre II
94	2-amino-bencimidazol (0,1)	NaHCO ₃ (0,2) clorofórmato de alilo (0,2)	ácido 2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dialílico
95	ácido bencimidazol-2-carbámico, éster alílico (0,1)	clorofórmato de alilo (0,1) NaHCO ₃ (0,1)	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dialílico
96	ácido 2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dialílico (0,1)	clorofórmato de alilo (0,1) (C ₂ H ₅) ₃ N (0,1)	ácido 2-carboxiamino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dialílico
97	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dialílico (0,1)	Cu(Ac) ₂ · H ₂ O (0,1) NaOCH ₃ (0,2)	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dialílico, complejo monohidratado 1:1 de hidroxicoBRE
98	ácido 2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dialílico (0,1)	Cu(Ac) ₂ · H ₂ O (0,1) NaOCH ₃ (0,2)	ácido 2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dialílico, complejo monohidratado 1:1 de hidroxicoBRE
99	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dialílico (0,1)	MnCl ₂ (0,05)	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dialílico, complejo de manganeso
100	idem.	Zn(Ac) ₂ (0,05)	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dialílico, complejo de cinc
101	idem.	Cu(Ac) ₂ · H ₂ O (0,05)	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dialílico, complejo 2:1 de cobre II

336834

336834

1	Ejemplo nº	Materiales de partida (moles)	Método Ejercicio
	90	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, diéster β -cloroetílico (0,1)	$MnCl_2(0,05)$
5	91	idem.	$Zn(Ac)_2(0,05)$
	92	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, diéster β -cloroetílico (0,1)	$Cu(Ac)_2 \cdot H_2O(0,05)$
10	93	ácido 2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, diéster β -cloroetílico (0,1)	$Cu(Ac)_2 \cdot H_2O(0,05)$
	94	2-amino-bencimidazol (0,1)	$NaHCO_3(0,2)$ cloroformato de alilo (0,2)
15	95	ácido bencimidazol-2-carbámico, éster alílico (0,1)	cloroformato de alilo (0,1) $NaHCO_3(0,1)$
	96	ácido 2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dialílico (0,1)	cloroformato de alilo (0,1) $(C_2H_5)_3N(0,1)$
	97	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dialílico (0,1)	$Cu(Ac)_2 \cdot H_2O(0,1)$ $NaOCH_3(0,2)$
20	98	ácido 2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dialílico (0,1)	$Cu(Ac)_2 \cdot H_2O(0,1)$ $NaOCH_3(0,2)$
	99	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dialílico (0,1)	$MnCl_2(0,05)$
25	100	idem.	$Zn(Ac)_2(0,05)$
	101	idem.	$Cu(Ac)_2 \cdot H_2O(0,05)$



(moles)	Método del Ejemplo nº	Producto
$MnCl_2(0,05)$	5	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, diéster β -cloroetílico, complejo de manganeso
$Zn(Ac)_2(0,05)$	5	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, diéster β -cloroetílico, complejo de cinc
$Cu(Ac)_2 \cdot H_2O(0,05)$	5	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, diéster β -cloroetílico, complejo 2:1 de cobre II
$Cu(Ac)_2 \cdot H_2O(0,05)$	7	ácido 2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, diéster β -cloroetílico, complejo 2:1 de cobre II
$NaHCO_3(0,2)$ cloroformato de alilo (0,2)	1	ácido 2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dialílico
cloroformato de alilo (0,1) $NaHCO_3(0,1)$	2	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dialílico
cloroformato de alilo (0,1) $(C_2H_5)_3N(0,1)$	3	ácido 2-carboximino-1,3-bencimidazoldicarboxílico, éster trialílico
$Cu(Ac)_2 \cdot H_2O(0,1)$ $NaOCH_3(0,2)$	4	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dialílico, complejo monohidrato 1:1 de hidroxicobre
$Cu(Ac)_2 \cdot H_2O(0,1)$ $NaOCH_3(0,2)$	6	ácido 2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dialílico, complejo monohidrato 1:1 de hidroxicobre
$MnCl_2(0,05)$	5	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dialílico, complejo de manganeso
$Zn(Ac)_2(0,05)$	5	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dialílico, complejo de cinc
$Cu(Ac)_2 \cdot H_2O(0,05)$	5	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dialílico, complejo 2:1 de cobre II

834

336834

1	Ejemplo nº	Materiales de partida (moles)	Método Ejempl
	102	ácido 2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dialílico (0,1)	Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,05) 7
5	103	2-amino-bencimidazol (0,1)	NaHCO ₃ (0,2) cloroformato de terc-amilo (0,2) 1
	104	ácido bencimidazol-2-carbámico éster amílico terciario (0,1)	cloroformato de terc-amilo (0,1) NaHCO ₃ (0,1) 2
	105	ácido 2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, diéster amílico terciario (0,1)	cloroformato de terc-amilo (0,1) (C ₂ H ₅) ₃ N (0,1) 3
10	106	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, diéster amílico terciario (0,1)	Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,1) NaOCH ₃ (0,2) 4
	107	ácido 2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, diéster amílico terciario (0,1)	Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,1) NaOCH ₃ (0,2) 6
15	108	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, diéster amílico terciario (0,1)	MnCl ₂ (0,05) 5
	109	idem.	Zn(Ac) ₂ (0,05) 5
20	110	idem.	Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,05) 5
	111	ácido 2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, diéster amílico terciario (0,1)	Cu(Ac) ₂ .H ₂ O(0,05) 7

336634

- 46 - (20)



(moles)	Método del Ejemplo nº	Producto
$\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} (0,05)$	7	ácido 2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dialílico, complejo 2:1 de cobre II
$\text{NaHCO}_3 (0,2)$ cloroformato de terc-amilo (0,2)	1	ácido 2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster amílico diterciario
cloroformato de terc-amilo (0,1) $\text{NaHCO}_3 (0,1)$	2	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster amílico diterciario.
cloroformato de terc-amilo (0,1) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} (0,1)$	3	ácido 2-carboximino-1,3-bencimidazoldicarboxílico, triéster amílico terciario
$\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} (0,1)$ $\text{NaOCH}_3 (0,2)$	4	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster amílico di-terciario, complejo monohidrato 1:1 de hidroxicobre
$\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} (0,1)$ $\text{NaOCH}_3 (0,2)$	6	ácido 2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster amílico diterciario, complejo monohidrato 1:1 de hidroxicobre
$\text{MnCl}_2 (0,05)$	5	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster amílico diterciario, complejo de manganeso
$\text{Zn}(\text{Ac})_2 (0,05)$	5	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster amílico, diterciario, complejo de cinc.
$\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} (0,05)$	5	ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster amílico diterciario, complejo 2:1 de cobre II
$\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} (0,05)$	7	ácido 2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster amílico diterciario, complejo 2:1 de cobre II

3634

336834



1 Los siguientes ejemplos indican además la formulación de composiciones fungicidas del presente invento y su empleo en el control de hongos:

EJEMPLO 112

	<u>Porcentaje</u>
5 Acido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster di-β-cloroetílico	25
Caolín	25
Pirofilita	50

10 El éster di-β-cloroetílico del ácido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico se mezcla primero con el diluyente minoritario y se micropulveriza y después se mezcla con el diluyente mayoritario y se vuelve a mezclar hasta homogeneidad completa.

15 Esta composición fungicida, aplicada al follaje del manzano a razón de 10 libras de ingrediente activo por acre (11,2 kg/Ha), evita el mildew pulverulento (Podosphaera leucotricha).

EJEMPLO 113

	<u>Porcentaje</u>
20 Acido 2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dialílico	20
Polvo de tabaco	80

25 Este polvo se formula en forma de polvo fino fungicida mezclando entre sí los ingredientes indicados y



1 pasándolos por un micropulverizador.

Esta composición fungicida, espolvoreada sobre el follaje de perales a razón de 10 libras de ingrediente activo por acre (11,2 kg/Ha), evita el mildew pulverulento del peral (Podospaera leucotricha).

EJEMPLO 114

	<u>Porcentaje</u>
Acido 5,6-dicloro-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico	75,0
10 Acido alquilnaftalensulfónico, sal sódica	1,0
Ligninsulfonato sódico	1,0
Sílice de diatomáceas	23,0

Este polvo mojable se dispersa en agua a una concentración de 0,2 % de ingrediente activo. Esta composición pulverizada sobre manzanos evita la roña del manzano (Venturia inaequalis).

EJEMPLO 115

	<u>Porcentaje</u>
Acido 5,6-dicloro-2-carboxiamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster dimetílico	20
20 Pirofilita	80

La composición anterior en forma de polvo finamente dividido, espolvoreada sobre manzanos a razón de 10 libras de ingrediente activo por acre (11,2 kg/Ha) evita la roña del manzano (Venturia inaequalis).



1

EJEMPLO 116

	<u>Porcentaje</u>
Acido 5,6-dicloro-2-imino-1,3-bencimidazolin- dicarboxílico, éster dimetílico	75,0
5 Laurilsulfato sódico	0,5
Metilcelulosa	0,25
Sílice de diatomáceas	24,25
Este polvo mojable, a una concentración de 0,2 % de ingrediente activo en agua, pulverizado sobre las vi- 10 des, evita el mildew pulverulento (<u>Uncinula necator</u>).	

EJEMPLO 117

El siguiente compuesto se formula en un polvo mo-
jable con los siguientes ingredientes:

	<u>Porcentaje</u>
15 Acido 4-metil-1-n-amiloxicarbonil-2-bencimida- zolcarbámico, éster terc-butílico	50,0
Acido alquilnaftalensulfónico, sal sódica	0,75
Metilcelulosa de baja viscosidad	0,25
Caolín	49,0
20 Este polvo mojable, dispersado en agua a una con- centración de 2 libras por 100 galones de agua (907 g en 378,5 litros) y pulverizado sobre el follaje del pe- pino a razón de 100 galones por acre (935 litros/Ha), evita el mildew pulverulento (<u>Erysiphe cichoracearum</u>).	

25



EJEMPLO 118

1

El compuesto siguiente se formula en forma de polvo fino, adecuado para la aplicación con el equipo de espolvoreo corriente, mezclando entre sí los ingredientes indicados y pasándolos a través de un micropulverizador.

5

	<u>Porcentaje</u>
Acido 2-imino-1,3-benzimidazolindicarboxílico, éster di- β -cloroetílico	25
10 Pirofilita	75

Esta composición fungicida, espolvoreada sobre plantas tomateras a razón de 3 libras de ingrediente activo por acre (3,36 kg/Ha), evita la infección por la roya temprana (Alternaria solani).

15

EJEMPLO 119

El siguiente polvo mojable, dispersado en agua a una concentración de 2 libras por 100 galones de agua (907 g en 378,5 litros) y pulverizado sobre el follaje del tomate a razón de 100 galones por acre (935 litros/Ha), evita la roya temprana (Alternaria solani).

20

	<u>Porcentaje</u>
Acido 2-imino-1,3-benzimidazolindicarboxílico, éster dialílico	80
Ester de ácido oleico de isotionato sódico	0,75
25 Metilcelulosa de baja viscosidad	0,25

338834



1 Sílice 19,0

EJEMPLO 120

5 El siguiente polvo mojable, dispersado en agua a razón de 2 libras por 100 galones de agua (907 g en 378,5 litros) y pulverizado sobre el follaje del tomate a razón de 100 galones por acre (935 litros/Ha), evita la roya temprana (Alternaria solani).

	<u>Porcentaje</u>
10 Acido 1-isopropoxicarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico	80,00
Ester de ácido oleico de isetionato sódico	0,75
Metilcelulosa de baja viscosidad	0,25
Sílice	19,00

EJEMPLO 121

15 El éster dimetílico del ácido 4,5,6-tribromo-2-imino-1,3-bencimidazolindicarboxílico, aplicado al follaje del tomate en forma de dispersión acuosa a una concentración de 0,2 %, evita la infección por el hongo de la roya temprana (Alternaria solani).

20 EJEMPLO 122

	<u>Porcentaje</u>
Acido 1-carboxiamino-2-bencimidazolcarbámico, éster dimetílico	31,58
Aceite de isoparafina (Soltrol 130)	40,42
25 Aceite mineral blanco de baja viscosidad	20,00

336834



1

Porcentaje

Mezcla de 3 partes de polioxietilen-amina
grasa y 1 parte de septaoleato de poli
oxietilensorbitol (Atlas G-2090) 8,00

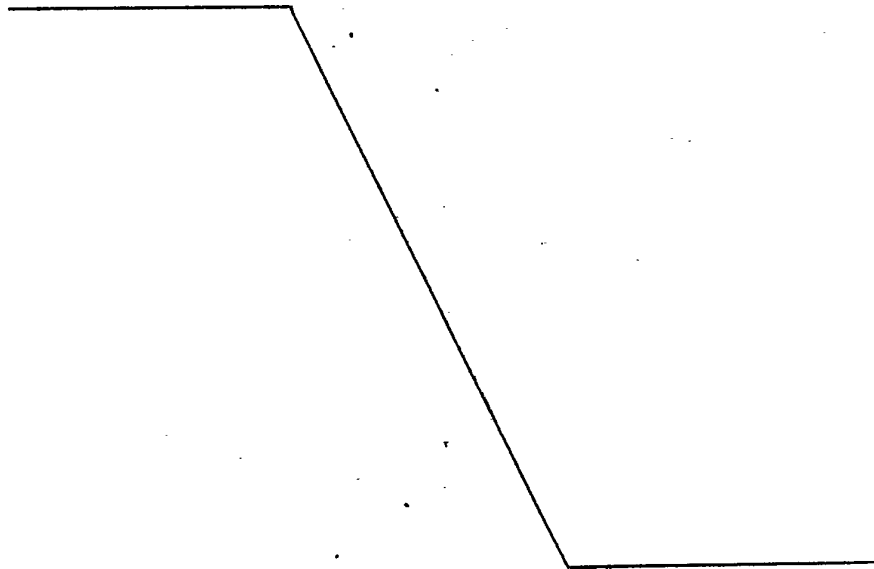
5

Los componentes se mezclan entre sí y se muelen en un molino de guijarros o de arena hasta que todo el ingrediente activo tiene un tamaño inferior a 5 micras prácticamente. La suspensión oleosa resultante se dispersa en agua y se pulveriza.

10

Una dispersión de esta formulación en agua al 0,2 % de ingrediente activo evita el hongo de la roña de la pera (Venturia pyrina) cuando se pulveriza sobre los perales.

15



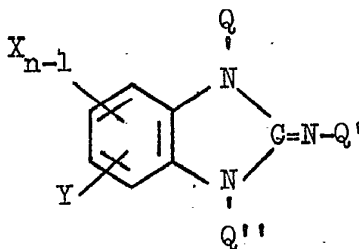


1

- REIVINDICACIONES -

1. Un procedimiento para preparar ésteres de ácidos aminobenzimidazolcarboxílicos, sus sales y quelatos, representados por un compuesto de fórmula:

5



10

donde X está seleccionado entre el grupo formado por hidrógeno, halógeno, nitro, grupos alquilo de 1 a 6 átomos de carbono y grupos alcoxi de 1 a 6 átomos de carbono; Y está seleccionado entre el grupo formado por hidrógeno, cloro, metilo y etilo; n es un número entero positivo menor de 5;

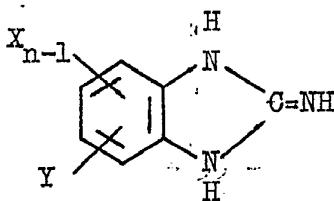
15

los radicales Q están seleccionados entre el grupo formado por hidrógeno, -COOR, -COOR', -COOR'' y M, con la condición de que no más de un radical Q sea M y de que por lo menos dos radicales Q sean grupos alcoxycarbonilos; M es un catión que forma una sal o quelato con la molécula

20

de éster; y R, R' y R'' son radicales seleccionados entre el grupo formado por metilo, etilo, β-cloroetilo, hidroxietilo, propilo, butilo, isopropilo, amilo, n-hexilo, alilo, vinilo, butenilo y propargilo, caracterizado porque un 2-aminobenzimidazol de fórmula

25



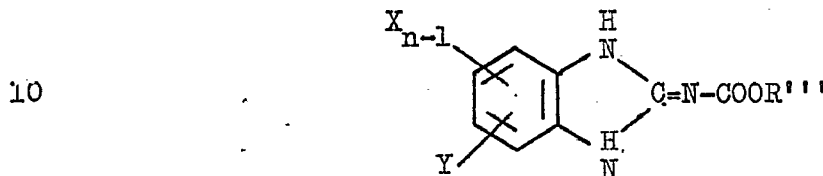
336834



1 donde X, Y y n son los definidos anteriormente, se hace reaccionar con uno o más cloroformatos de alquilo de fórmula



5 y un aceptor de ácido como se ilustra en el Esquema I, donde R''' es bien R, R' o R'' como se definen más arriba, o donde un aminobenzimidazol 2-sustituído de fórmula



se hace reaccionar con uno o más cloroformatos de alquilo de fórmula

15



y un aceptor de ácido tal como se ilustra en el Esquema II, donde X, Y y n son los definidos anteriormente y R''' es R, R' o R'' como se definen previamente, o cuando un Q es M; el éster apropiado se disuelve en un disolvente, el catión deseado se disuelve separadamente en un disolvente y se mezclan las soluciones y se aísla el derivado metálico.

20

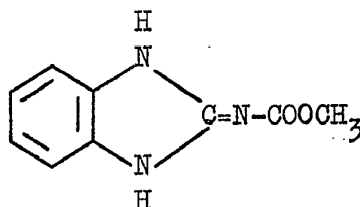
2. Un procedimiento para preparar ester metílico del ácido 1-metoxycarbonil-2-bencimidazolcarbámico, caracterizado porque

25

336834



1

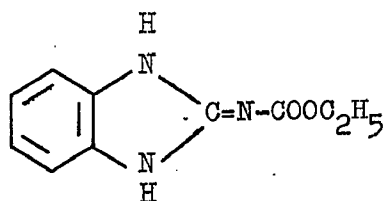


5

se hace reaccionar con cloroformiato de metilo y un aceptor de ácido.

3. Un procedimiento para preparar éster etílico del ácido 1-metoxicarbonil-2-benzimidazolcarbámico, éster etílico, caracterizado porque

10

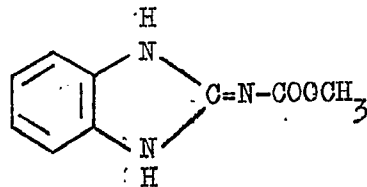


15

se hace reaccionar con cloroformiato de metilo y un aceptor de ácido.

4. Un procedimiento para preparar éster metílico del ácido 1-etoxicarbonil-2-benzimidazolcarbámico, caracterizado porque

20



25

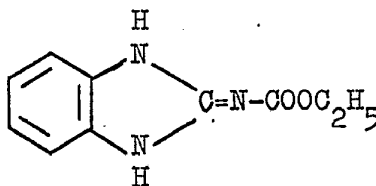
336834



2 / Dic 1967

1 se hace reaccionar con cloroformiato de etilo y un aceptor de ácido.

5 5. Un procedimiento para preparar éster etílico del ácido 1-etoxicarbonil-2-bencimidazolcarbámico, caracteriza- do porque



10 se hace reaccionar con cloroformiato de etilo y un aceptor de ácido.

15 6. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Introducción que se solicita : "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES DE ACIDOS AMINOBENZIMIDAZOLCARBOXILICOS, SUS SALES Y QUELATOS".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de cincuenta y seis páginas mecanografiadas.

20 Madrid, 14 de Febrero 1.967

BERNARDO UNGRIA

P.P.

336834

25