

Pat. Inv. No. 339.900

339900

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

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

Residencia: Wilmington, Delaware 19898, EE.UU.

Enunciado: " UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION
DE 2-AMINOBENCIMIDAZOLES SUSTITUIDOS ".

Prioridad: de la solicitud de patente estadounidense
se No. 548.034 del 6 de Mayo de 1.966.



1 Este invento se refiere a 2-aminobencimidazoles sus-
tituidos y a métodos de utilización de estos compuestos
para prevenir o mitigar los daños causados a las plantas
y materiales orgánicos inanimados por los hongos y áca-
5 ros.

La supervivencia del hombre ha dependido en gran me-
dida durante largo tiempo de su habilidad para proteger
las plantas y sus productos que satisfacen a sus necesida-
des básicas contra los diversos agentes de destrucción.

10 Con el rápido aumento de la población del mundo, resulta
imperativo realizar continuamente grandes mejoras en la
eficacia de los materiales y de los métodos empleados pa-
ra proporcionar esta protección. Estas mejoras pueden adop-
tar la forma de un control efectivo de más tipos de pes-
15 tes o la forma de una menor cantidad de material o de tra-
bajo. Los materiales y métodos de esta invención constitu-
yen notables avances en estos dos posibles campos de mejo-
ra, como se explicará con más detalle.

20 He descubierto que la aplicación de los compuestos
de esta invención por los métodos de la misma, sorprenden-
temente impiden por completo o reducen el daño causado a
las plantas y a los materiales orgánicos inanimados, por
los hongos y ácaros. Los micelios de los hongos son des-
truidos o se impide su posterior desarrollo mediante la
25 presencia de uno o más de los compuestos, es decir, los



1 compuestos son fungicidas o fungiestáticos. Además estos
compuestos impiden que las poblaciones de ácaros se ex-
tiendan o las reducen a un bajo nivel o incluso las eli-
minan impidiendo la incubación normal de sus huevos, es
5 decir, los compuestos son ácaro-ovicidas.

Los compuestos y métodos de esta invención también
hacen posible el control de los daños causados por los
hongos y los ácaros con una cantidad sorprendentemente
pequeña de producto químico y con un esfuerzo sorprenden-
10 temente bajo. Estas ventajas son debidas en gran parte
al hecho de que los compuestos, cuando se aplican apropia-
damente, pueden introducirse y moverse en el interior de
las plantas. Esto significa que puede protegerse una plan-
ta completa contra los ácaros y hongos con una simple
15 aplicación del producto químico a una parte solamente de
aquella, es decir, los compuestos son sistémicos. Además,
si se aplican los compuestos después de que ya se ha esta-
blecido en una planta el hongo causante de la enfermedad,
pueden introducirse en los tejidos y erradicar la infec-
20 ción, es decir, los compuestos son curativos. Por lo tan-
to en muchas circunstancias se elimina la necesidad de
realizar las aplicaciones antes de la incidencia efecti-
va de la enfermedad.

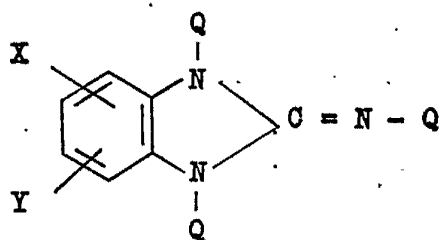
Se ha hallado que puede obtenerse la citada nota-
25 ble actividad fungicida y ácaro-ovicida aplicando a la



1. zona infestado por hongos o ácaros los compuestos re-
presentados por la siguiente fórmula:

Fórmula I

5



donde

10

X es hidrógeno, halógeno, alquilo de 1 a 4 átomos
de carbono, nitro o alcoxi de 1 a 4 átomos de car-
bono;

Y es hidrógeno, cloro o bromo;

15

uno de los radicales Q es $-\text{COOR}_1$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N} \begin{matrix} \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{matrix}$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_4$,
 $-\text{CDER}_1$ o $-\text{SZ}$;

los restantes radicales Q son iguales o diferentes

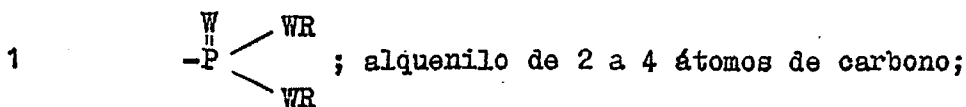
20

y son hidrógeno; $-\text{COOR}_1$; $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_4$; $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N} \begin{matrix} \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{matrix}$; $-\text{CDER}_1$;

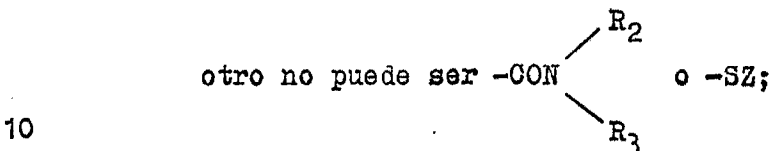
25

$-\text{SZ}$; alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; alquilo
de 1 a 4 átomos de carbono sustituido con halóge-
no, CN, hidroxilo, $-\text{OR}$ o $-\text{COOR}$; alquilsulfonilo
de 1 a 4 átomos de carbono; alquilsulfonilo de 1
a 4 átomos de carbono sustituido con cloro; ciano;

339900



o propargilo; con la condición de que cuando un radical Q es hidrógeno los otros dos no pueden ser ambos $-\text{COOR}_1$; cuando un radical Q es $-\text{COOR}_1$, los otros dos no pueden ser ambos $-\text{COOR}_1$ o hidrógeno; y cuando dos radicales Q son hidrógeno, el



- R es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;
- R_1 es alquilo de 1 a 18 átomos de carbono; alquilo de 1 a 18 átomos de carbono sustituido con cloro, bromo, flúor, hidroxilo o ciano; alquenilo de 3 a 18 átomos de carbono; bencilo; fenilo; fenilo sustituido con metilo, halometilo, nitro, cloro, flúor, $-\text{OR}$ o alquilsulfonilo de 1 a 4 átomos de carbono; o bencilo sustituido con metilo, halometilo, nitro, cloro, flúor, $-\text{OR}$ o alquilsulfonilo de 1 a 4 átomos de carbono;
- R_2 es hidrógeno; alquilo de 1 a 16 átomos de carbono; alquenilo de 2 a 6 átomos de carbono o alquilo de 2 a 6 átomos de carbono;
- R_3 es hidrógeno; alquilo de 1 a 18 átomos de carbono; alquilo de 1 a 18 átomos de carbono sustituido

339900

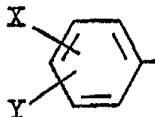


1 do con halógeno, alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono o alcoxicarbonilo de 2 a 4 átomos de carbono; alquenilo de 3 a 18 átomos de carbono; alquinilo de 3 a 18 átomos de carbono; cicloalquilo de 3 a 8
5 átomos de carbono; cicloalquilo de 3 a 8 átomos de carbono sustituido con metilo, metoxi o cloro; aralquilo de 5 a 8 átomos de carbono; cicloalquenilo de 4 a 8 átomos de carbono; (cicloalquil)alquilo de 4 a 9 átomos de carbono; (cicloalquil)alquilo de 4 a 9 átomos de carbono sustituido con metilo,
10 metoxi o cloro; (cicloalquenil)alquilo de 5 a 9 átomos de carbono; aralquilo de 5 a 8 átomos de carbono sustituido con alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, cloroalquilo de 1 a 4 átomos de carbono, fluor-
15 alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono, halógeno, ciano, carbometoxi, carboetoxi, alquilsulfonilo de 1 a 4 átomos de carbono o nitro; fenilo; fenilo sustituido con alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, cloroalquilo de 1
20 a 4 átomos de carbono, fluoralquilo de 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono, halógeno, ciano, carbometoxi, carboetoxi, alquilsulfonilo de 1 a 4 átomos de carbono o nitro; alquilsulfonilo de 1 a 18 átomos de carbono; fenil-
25 sulfonilo; fenilsulfonilo sustituido con alquilo



1 de 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono, halógeno, ciano, carbometoxi, carboetoxi o nitro; acilo de 1 a 18 átomos de carbono; acilo de 1 a 18 átomos de carbono sustituido
5 con halógeno o alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono; aroílo de 6 a 10 átomos de carbono; o aroílo de 6 a 10 átomos de carbono sustituido con alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, halógeno, nitro, alquilsulfonilo de 1 a 4 átomos de carbono o alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono; con la condición
10 de que R_2 y R_3 pueden estar unidos y formar un anillo de 2 a 8 átomos de carbono o un anillo de 4 átomos de carbono conteniendo 1 átomo de oxígeno en el anillo;

15 R_4 es alquilo de 1 a 18 átomos de carbono; alquilo de 1 a 18 átomos de carbono sustituido con halógeno, ciano, ceto, oxígeno, hidroxilo, alcoxicarbonilo de 2 a 5 átomos de carbono, -OR o cloro; cicloalquilo de 3 a 8 átomos de carbono; cicloalquilo de
20 3 a 8 átomos de carbono sustituido con metilo o metoxi; alquenilo de 2 a 6 átomos de carbono; alquinilo de 2 a 6 átomos de carbono; arilo de fórmula:



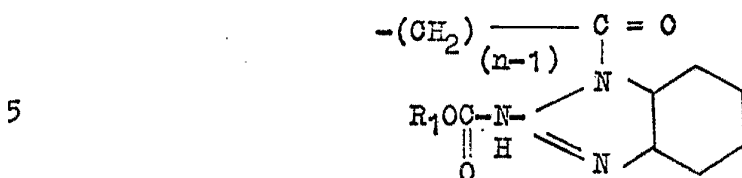
;alcoxicarbonilo de 2 a

25



1967

1 5 átomos de carbono; o un 2-bencimidazolcarbamato de fórmula:



donde n es un número entero de 1 a 5;

W es oxígeno o azufre;

10 D y E son oxígeno o azufre con la condición de que uno de ellos debe ser azufre; y

Z es alquilo de 1 ó 2 átomos de carbono; alquilo de 1 a 2 átomos de carbono sustituido con cloro o flúor; fenilo; fenilo sustituido con metilo, halo-
15 metilo, nitro, cloro, flúor, -OR o alquilsulfonilo de 1 a 4 átomos de carbono; bencilo; o bencilo sustituido con metilo, halometilo, nitro, cloro, flúor, -OR o alquilsulfonilo de 1 a 4 átomos de carbono; con la condición de que cuando R₁, R₂, R₃, R₄ o Z
20 forman parte de un grupo unido al nitrógeno situado en la posición 2 del núcleo de bencimidazol, no pueden totalizar más de 4 átomos de carbono en dicha posición.

25 Debe entenderse que la estructura anterior puede existir en dos formas tautómeras.

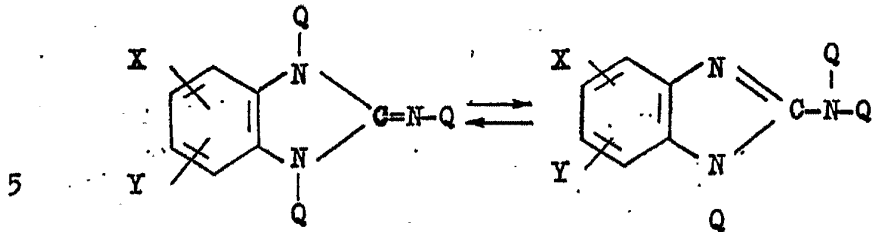
339900



ABR 1967

1

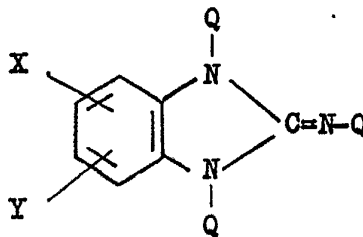
Fórmula II



En otro aspecto más, la invención se refiere a los nuevos compuestos siguientes y a su notable actividad como fungicida y ácaro-ovicida.

10

Fórmula III



donde

X es hidrógeno; halógeno; alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; nitro; o alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono;

20

Y es hidrógeno, cloro o bromo;

uno de los radicales Q es $-COOR_1$ o hidrógeno;

otro radical Q es $-CDER_2$;

y el otro radical Q es hidrógeno; $-COOR_1$; $-CDER_2$;

M; alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; alquilo

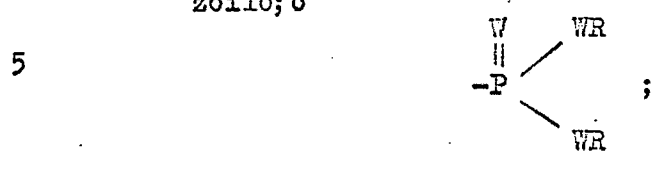
25

de 1 a 4 átomos de carbono sustituido con haló-

339900

27 ABR 1965

1 geno, CN, hidroxilo, -OR o -COOR; alilo; propargilo; ciano; alquilsulfonilo de 1 a 6 átomos de carbono; acilo de 1 a 4 átomos de carbono; benzilo; o



M es un catión que puede formar una sal o quelato con estos compuestos;

10 R es metilo o etilo;

R₁ y R₂ son iguales o diferentes y son alquilo de 1 a 18 átomos de carbono; alquilo de 1 a 18 átomos de carbono sustituido con cloro, bromo, flúor o ciano; alquenilo de 3 a 18 átomos de carbono; alquinilo de 3 a 18 átomos de carbono; bencilo; o fenilo; con la condición de que cuando -COOR₁ o -CDER₂ están unidos a través de un nitrógeno a la posición 2 del núcleo de bencimidazol, R₁ y R₂ no puede totalizar más de 4 átomos de carbono;

D y E son oxígeno o azufre, pero uno de ellos debe ser azufre; y

W es oxígeno o azufre.

25 En las fórmulas anteriores, M está seleccionado entre el grupo formado por iones metálicos sencillos

339900



1 y iones metálicos complejos capaces de coordina-
ción adicional. Entre los iones metálicos sencillos adecuados se incluyen los siguientes: ferroso, férrico, manganeso, cinc, níquel, cromo, cobal-
5 to, cuproso, cúprico, calcio, bario, aluminio, magnesio, plata, sodio y potasio. Los iones metálicos complejos capaces de coordinación adicional comprenden especies tales como iones metálicos parcialmente hidratados, por ejemplo, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]^{++}$,
10 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2]^{++}$, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2]^{++}$;
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, por ejemplo, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{++}$,
15 $[\text{Co}(\text{etilendiamina})]^{+++}$, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$;
y combinaciones de los anteriores, por ejemplo,
 $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^+$, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]^+$,
 $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{++}$,
 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{dimetilformamida})]^{++}$.

20 Debe entenderse que las especies descritas anteriormente están en la forma en la que existen (como producto) en combinación con los 2-aminobenzimidazoles y no son necesariamente las especies utilizadas en la preparación de los productos.
25

339900



1 Dentro de la anterior fórmula III son preferidos aquellos compuestos en los que X e Y son hidrógeno, un radical Q es hidrógeno, el radical Q que es $-COOR_1$ va unido al nitrógeno que se encuentra en posición 2; y R_1 y R_2 pueden ser iguales o diferentes y son metilo, etilo, propilo, isopropilo y sec-butilo.

Los compuestos en los que un radical Q es hidrógeno son particularmente preferidos, ya que estos compuestos son más estables en almacenamiento que los compuestos tri-sustituídos.

Son preferidos por su notable actividad fungicida y ácaro-ovicida los compuestos como:

- ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-tionobencimidazolcarboxílico, éster etílico
- 15 ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-tionobencimidazolcarboxílico, éster metílico
- ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-tionobencimidazolcarboxílico, éster butílico
- ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-tiolbencimidazolcarboxílico, éster metílico
- 20 ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-tiolbencimidazolcarboxílico, éster isopropílico
- ácido 2-(etoxicarbonilamino)-1-tionobencimidazolcarboxílico, éster metílico
- 25 ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-tionobencimidazolcarboxílico

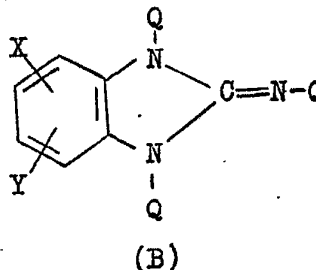
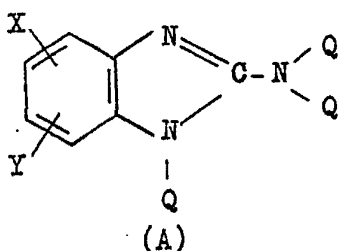
339900



- 1 co, éster propílico
ácido 2-(isopropoxycarbonilamino)-1-tionobencimidazolcarboxílico, éster metílico
ácido 2-(isopropoxycarbonilamino)-1-tiolbencimidazolcarboxílico, éster metílico
5 ácido 2-(metoxycarbonilamino)-1-tiolbencimidazolcarboxílico, éster propílico
ácido 2-(metoxycarbonilamino)-1-tionobencimidazolcarboxílico, éster butílico
10 ácido 2-(metoxycarbonilamino)-1-tiolbencimidazolcarboxílico, éster butílico

No se ha establecido completamente si los bencimidazoles trisustituídos de fórmula III tienen la estructura (A) o la estructura (B) dadas a continuación:

15



- 20 Para los fines de esta descripción, todos los compuestos trisustituídos se denominan como las bencimidazolinas 1,2,3-trisustituídas (estructura B), entendiéndose que el invento cubre los correspondientes isómeros de posición 1,N,N-trisustituídos puros y las mezclas de
25 estos isómeros que es posible que se produzcan.

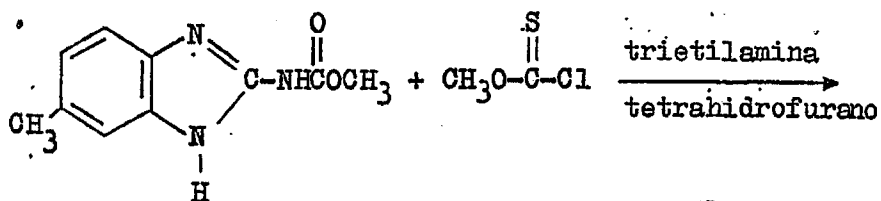
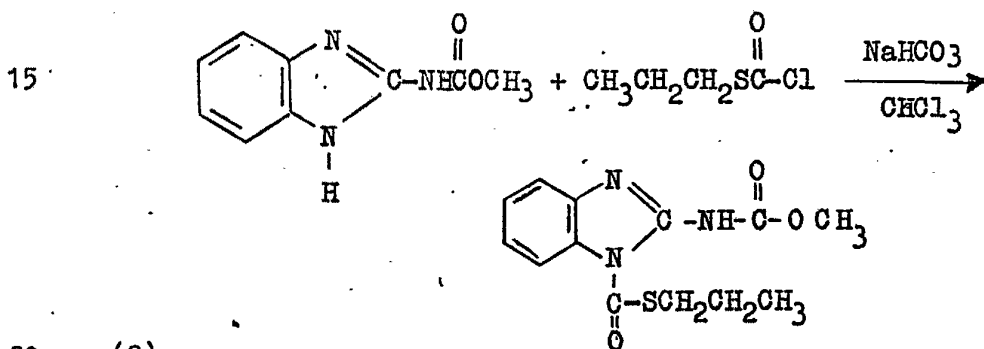
339900



1967

1 Los compuestos de fórmula III pueden prepararse ha
ciendo reaccionar un éster de ácido aminobencimidazolcar
boxílico con uno o dos equivalentes de un (1) clorotiol-
formiato de alquilo, (2) clorotionoformiato de alquilo,
5 (3) cloroditioformiato de alquilo o (4) disulfuro de car
bono, para formar los correspondientes aminobencimidazo
les disustituídos o trisustituídos en un disolvente iner
te tal como cloroformo, acetona o tetrahidrofurano. Como
medios de reacción se utilizan generalmente aceptores de
10 ácido adecuados, tales como bicarbonato sódico, trietil
amina y trimetilamina. Las reacciones son ilustradas en
los siguientes esquemas de síntesis.

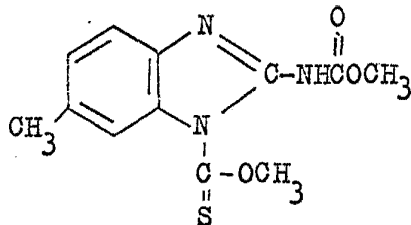
(1)



339900

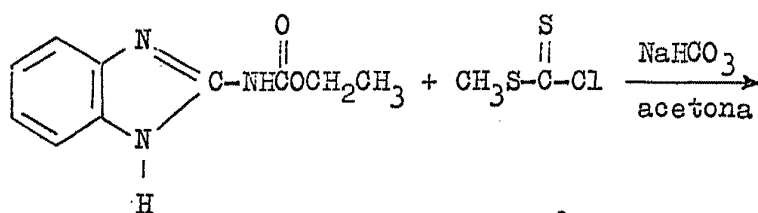


1

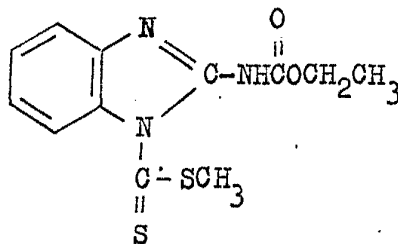


5

(3)

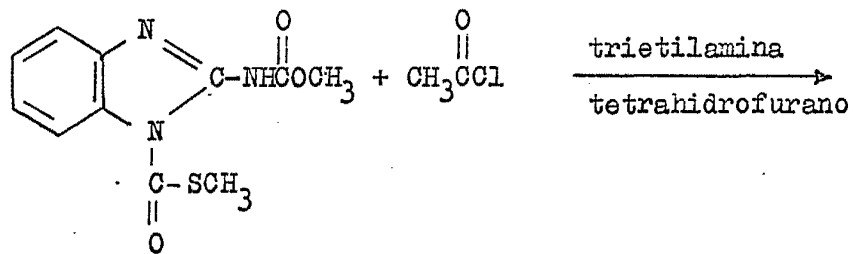


10

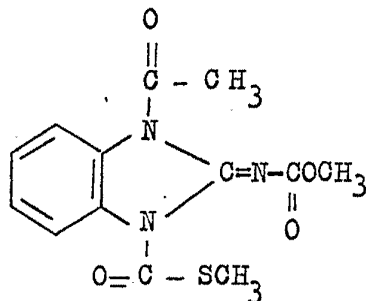


15

(4)



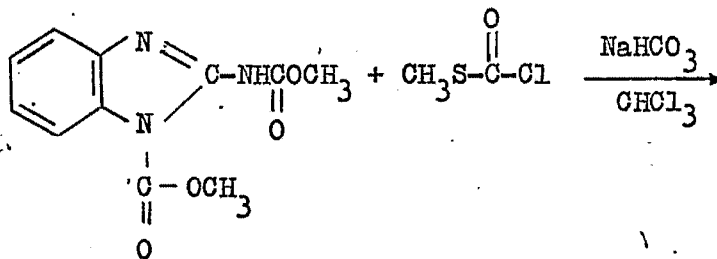
20



25

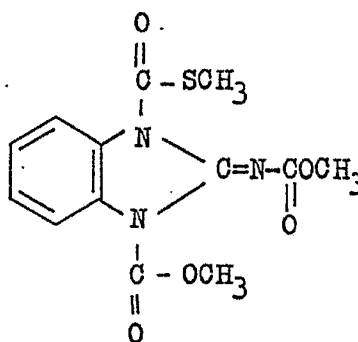


1 (5)



5

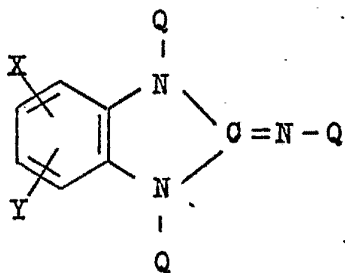
10



15 En otro aspecto adicional, el invento se refiere a los nuevos compuestos siguientes y a su notable actividad fungicida y ácaro-ovicida.

Fórmula IV

20



donde

25

X es hidrógeno, halógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, nitro o alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono;



1967

- 1 Y es hidrógeno, cloro o bromo;
 uno de los radicales Q es $-\text{COOR}_1$;
 otro de los radicales Q es $-\text{C}-\text{N}$ $\begin{matrix} \text{R}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \\ \text{R}_3 \end{matrix}$; y
- 5 y el otro radical Q es hidrógeno; $-\text{COOR}_1$; alquilo
 de 1 a 4 átomos de carbono; alquilo de 1 a 4
 átomos de carbono sustituido con halógeno, hidro
 xilo, CN, $-\text{OR}$ o $-\text{COOR}$; alquilsulfonilo de 1 a 6
 átomos de carbono; alquenilo de 3 a 4 átomos de
 10 carbono; propargilo; ciano;
- $\begin{matrix} \text{W} \\ \parallel \\ -\text{P} \\ \text{WR} \end{matrix}$; $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R}_4 \end{matrix}$; $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{N} \\ \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{matrix}$; y $-\text{CDER}_1$;
- R es metilo o etilo
- 15 R_1 es alquilo de 1 a 6 átomos de carbono; alquilo
 de 1 a 6 átomos de carbono sustituido con cloro,
 bromo, flúor o ciano; alquenilo de 3 a 6 átomos
 de carbono; alquinilo de 3 a 6 átomos de carbono;
 bencilo; o fenilo;
- 20 R_2 es hidrógeno; alquilo de 1 a 6 átomos de carbo-
 no; alquenilo de 2 a 6 átomos de carbono o alqui-
 nilo de 2 a 6 átomos de carbono;
- R_3 es hidrógeno; alquilo de 1 a 18 átomos de car-
 bono; alquilo de 1 a 18 átomos de carbono sus-
 tituido con halógeno, alcoxilo de 1 a 4 átomos
 25

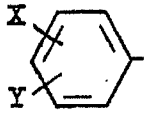


1967

1 de carbono o alcoxicarbónilo de 2 a 4 átomos de
carbono; alquenilo de 3 a 18 átomos de carbono;
alquinilo de 3 a 18 átomos de carbono; cicloal-
quilo de 3 a 8 átomos de carbono; cicloalquilo
5 de 3 a 8 átomos de carbono sustituido con metilo,
metoxi o cloro; aralquilo de 5 a 8 átomos de car-
bono; cicloalquenilo de 4 a 8 átomos de carbono;
(cicloalquil)alquilo de 4 a 9 átomos de carbono;
(cicloalquil)alquilo de 4 a 9 átomos de carbono
10 sustituido con metilo, metoxi o cloro; (cicloal-
quenil)alquilo de 5 a 9 átomos de carbono; aral-
quilo de 5 a 8 átomos de carbono sustituido con
alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, cloroalquilo
de 1 a 4 átomos de carbono, fluoralquilo de 1 a
15 4 átomos de carbono, alcoxilo de 1 a 4 átomos de
carbono, halógeno, ciano, carbometoxi, carboetoxi,
alquilsulfonilo de 1 a 4 átomos de carbono, o ni-
tro; fenilo; fenilo sustituido con alquilo de 1 a
4 átomos de carbono, cloroalquilo de 1 a 4 átomos
20 de carbono, fluoralquilo de 1 a 4 átomos de car-
bono; alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono, haló-
geno, ciano, carbometoxi, carboetoxi, alquilsulfo-
nilo de 1 a 4 átomos de carbono o nitro; alquil-
sulfonilo de 1 a 18 átomos de carbono; fenilsul-
25 fonilo; fenilsulfonilo sustituido con alquilo de

339900



- 1 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono, halógeno, ciano, carbometoxi, carboeto-
xi o nitro; acilo de 1 a 18 átomos de carbono; aci-
lo de 1 a 18 átomos de carbono sustituido con haló-
5 geno o alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono; aroílo de 6 a 10 átomos de carbono; o aroílo de 6 a 10 áto-
mos de carbono sustituido con alquilo de 1 a 4 áto-
mos de carbono, halógeno, nitro, alquilsulfonilo de
1 a 4 átomos de carbono o alcoxilo de 1 a 4 átomos
10 de carbono; con la condición de que R_2 y R_3 pueden estar unidos y formar un anillo de 2 a 8 átomos de carbono o un anillo de 4 átomos de carbono contien-
do 1 átomo de oxígeno en el anillo;
- R_4 es alquilo de 1 a 6 átomos de carbono; alquilo de 1
15 a 6 átomos de carbono sustituido con hidroxilo, -OR, ciano, cloro o bromo; alquinilo de 2 a 6 átomos de carbono; alquenilo de 2 a 6 átomos de carbono; ciclo-
alquilo de 3 a 8 átomos de carbono; y arilo del tipo
- 20  donde X e Y son los definidos anteriormente;
alcoxicarbonilo de 2 a 5 átomos de carbono;
- W es oxígeno o azufre; y
- D y E son oxígeno o azufre con la condición de que por
lo menos uno de ellos debe ser azufre; con la con-
25 dición de que cuando R_1 , R_2 , R_3 y R_4 forman parte



1 de un grupo unido al nitrógeno unido a la posición 2 del núcleo de bencimidazol, no pueden totalizar más de 4 átomos de carbono en esa posición.

5 Dentro de la fórmula IV son preferidos aquellos compuestos en los que R_1 es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, Q es hidrógeno, X e Y son hidrógeno y el radical Q que es $-COOR_1$ va unido al nitrógeno en la posición 2.

10 Son preferidos debido a su notable actividad como fungicidas y ácaro-ovicidas los compuestos como:

1-(metilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo

1-(etilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo

15 1-(propilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo

1-(butilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo

1-(sec-butilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo

1-(pentilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo

1-(hexilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo

20 1-(isopropilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo

1-(isobutilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo

1-(octilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo

1-(fenilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo

1-[(p-nitrofenil)carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de

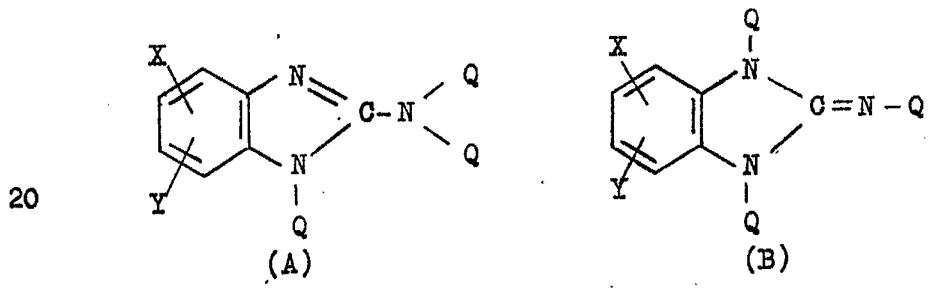
25 metilo

339900



- 1 1-[(p-toluoil)carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de metilo
- 1-[(p-metoxifenil)carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de metilo
- 5 1-[(3-cloro-4-metilfenil)carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de metilo
- 1-(hexilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de isopropilo
- 1-(etoxicarbonilmetilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
- 10 1-[(p-etoxicarbonilfenil)carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de metilo
- 1-(alilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de isopropilo
- 1-(dodecilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo

No se ha establecido completamente si los bencimidazoles trisustituídos de fórmula IV tienen la estructura (A) o la estructura (B) dadas a continuación:



Para los fines de esta descripción, todos los compuestos trisustituídos son denominados como las bencimidazolininas 1,2,3-trisustituídas (estructura B), entendiéndose que el invento cubre los correspondientes isómeros

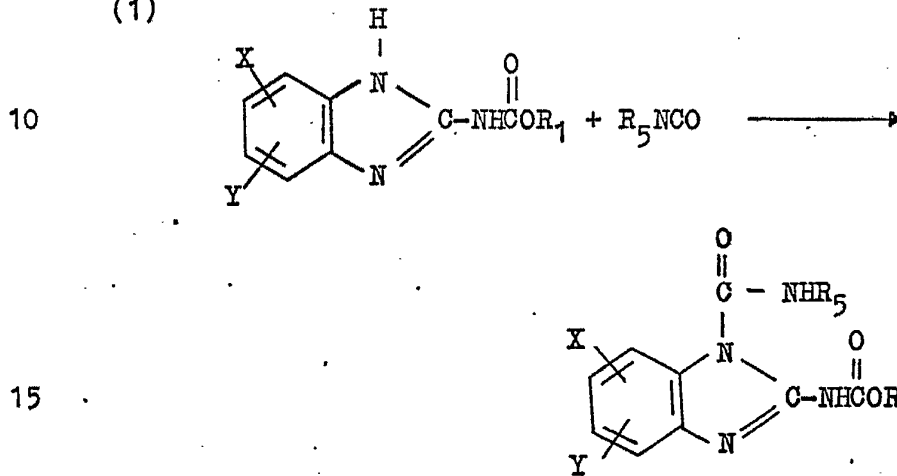
339900



1 de posición 1,N,N-trisustituídos puros y mezclas de isó-
meros de los mismos que es posible que se produzcan.

Los compuestos de fórmula IV pueden prepararse
por diversos caminos. Por ejemplo los 2-bencimidazolcar-
bamatos 1-carbamoil-sustituídos pueden prepararse hacien-
do reaccionar 2-bencimidazolcarbamatos con isocianatos,
de acuerdo con la siguiente reacción.

(1)



En este esquema, X, Y, y R₁ son los descritos en
la fórmula IV y R₅ es R₂ o R₃ descritos también en la
fórmula IV.

20 La reacción en la forma indicada en (1) más arriba
puede llevarse a cabo en diferentes disolventes inertes,
tales como cloroformo, tetracloruro de carbono, cloruro
de metileno, benceno o ciclohexano. También pueden em-
plearse mezclas de estos disolventes.

25 En general la temperatura de reacción no es crítica

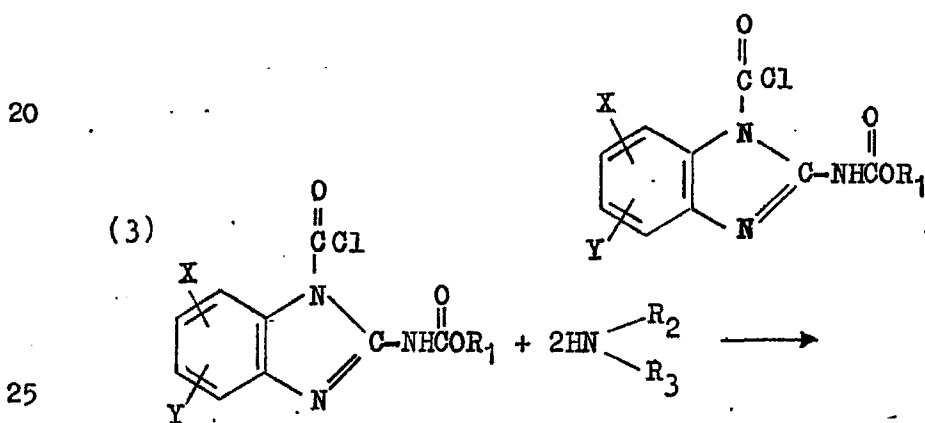
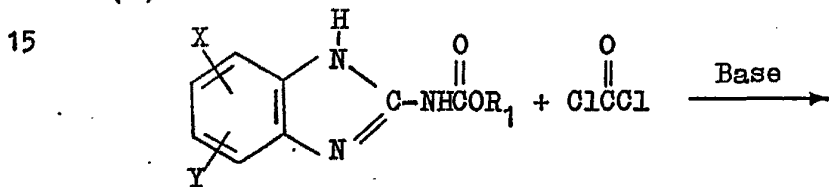
339900



ca y puede ser cualquier temperatura comprendida entre el punto de congelación y el punto de ebullición de la mezcla de reacción, con tal de que este punto de ebullición se encuentre por debajo de la temperatura de descomposición de las sustancias reaccionantes y de los productos. La temperatura ambiente es preferida.

Los 1-carbamoil-2-bencimidazolcarbamatos también pueden prepararse obteniendo primero el correspondiente 1-clorocarbonil-2-bencimidazolcarbamato a partir de 2-bencimidazolcarbamato, fosgeno y un aceptor de ácido, haciendo reaccionar después éste 1-clorocarbonil-2-bencimidazolcarbamato con amoníaco o aminas sustituidas según la siguiente secuencia de reacciones.

(2)

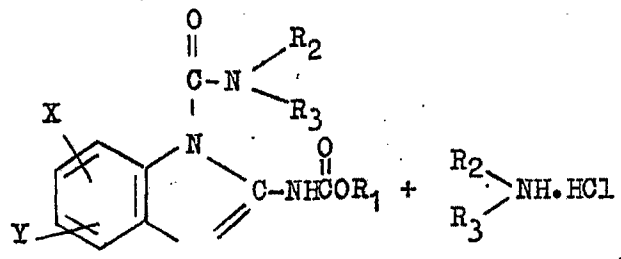


339900



1

5



En estos esquemas X, Y, R₁, R₂ y R₃ son los descritos en la fórmula IV.

10

Las reacciones establecidas en (2) y (3) pueden llevarse a cabo en disolventes tales como acetona, tetrahidrofurano, cloroformo, cloruro de metileno, benceno, ciclohexano y tetracloruro de carbono. También pueden ser utilizadas mezclas de estos disolventes.

15

Las bases adecuadas son hidróxido sódico, acetato sódico, carbonato sódico, carbonato potásico, bicarbonato sódico, trimetilamina, trietilamina, piridina y otras muchas. Estas bases pueden ser utilizadas como tales o en forma de solución en un disolvente adecuado.

20

En general la temperatura de reacción no es crítica como se ha indicado en el caso de la reacción (1) y puede ser cualquiera comprendida entre el punto de congelación y el punto de ebullición de la mezcla de reacción, siempre que este punto de ebullición se encuentre por debajo de la temperatura de descomposición de las sustancias reaccionantes y de los productos. En general la temperatura más conveniente es la ambiente y por

25

339900

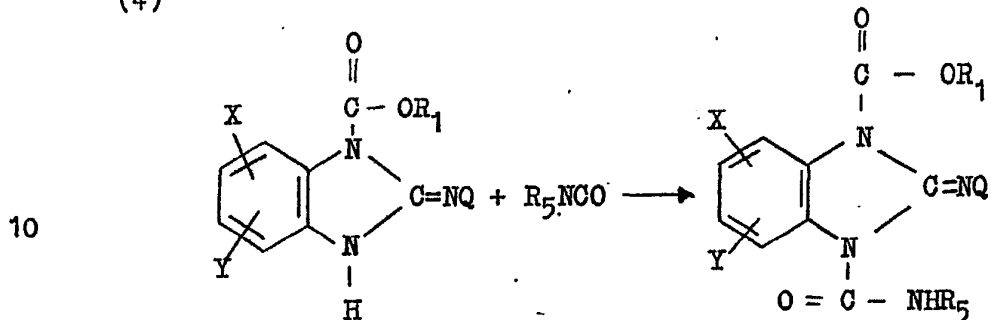


967

1 lo tanto es la preferida.

Los 1-bencimidazolincarboxilatos 2-imino-3-carba-
moil-sustituídos pueden prepararse haciendo reaccionar
los 2-imino-1-bencimidazolincarboxilatos con isociana-
5 tos según la siguiente reacción.

(4)



En este esquema X, Y, Q y R₁ son los descritos en
la fórmula IV y R₅ es R₂ o R₃ también descritos en la
15 fórmula IV.

Las condiciones de reacción de la reacción (4) son
las mismas que en la reacción (1).

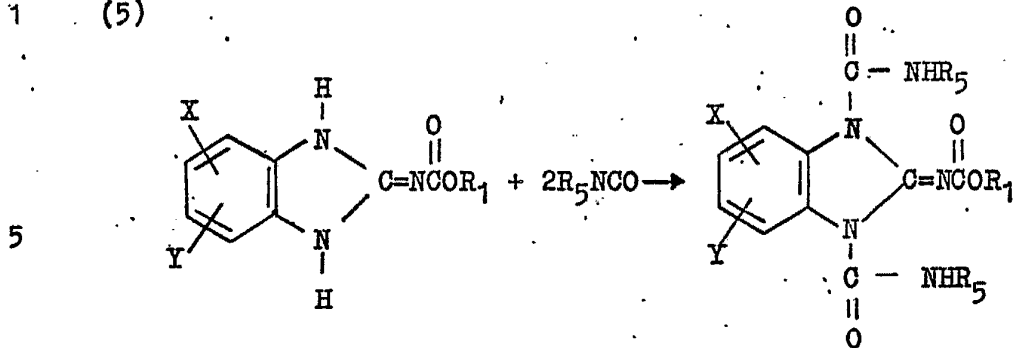
Los $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbamatos 1,3-biscarba-
moil-sustituídos pueden prepararse haciendo reaccionar
20 2-bencimidazolcarbamatos con dos equivalentes de un iso-
cianato, de acuerdo con la siguiente reacción.

25

339900



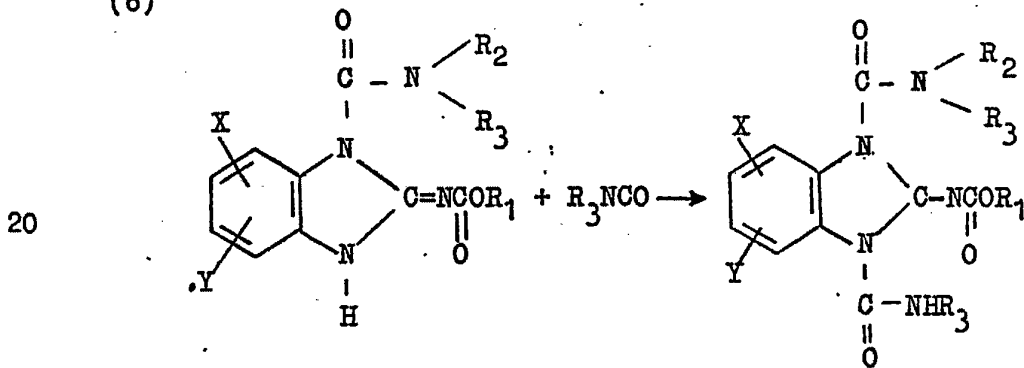
1 (5)



10 En este esquema X, Y, R₁, R₅ y las condiciones de reacción son iguales a los descritos para la reacción (4).

15 Los $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbamatos 1-carbamoil-sustituídos-3-carbamoil-sustituídos pueden prepararse haciendo reaccionar 2-bencimidazolcarbamatos 1-carbamoil-sustituídos con isocianatos, de acuerdo con la siguiente reacción.

(6)



25 En este esquema X, Y, R₁, R₂ y R₃ son los descritos en la fórmula IV.

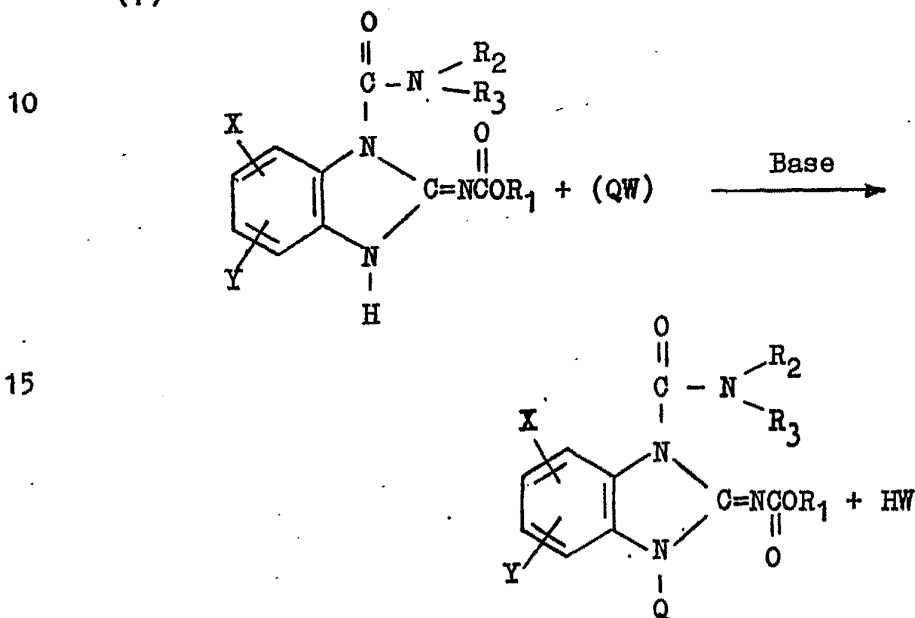
339900



1 Las condiciones de reacción de la reacción (6) son las mismas que en la reacción (4) anterior.

Los $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbamatos 1-carbamoil-sustituídos-3-sustituídos pueden prepararse haciendo re-
5 accionar 2-bencimidazolcarbamatos 1-carbamoil-sustituídos con reactivos electrofílicos (QW), de acuerdo con la siguiente reacción.

(7)



20 En este esquema X, Y, R₁, R₂, R₃ y Q son los descritos en la fórmula V y QW es un reactivo electrofílico.

Las condiciones de reacción de la reacción(7) son similares a las descritas para la reacción (4) anterior.

En otro aspecto adicional, la invención se refiere a los nuevos compuestos siguientes y a su notable

339900

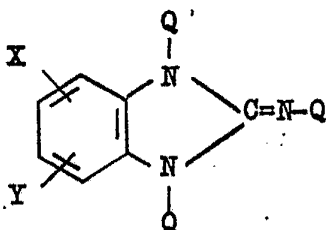


ABR. 1967

1 actividad fungicida y ácaro-ovicida.

Fórmula V

5



donde

10 X es hidrógeno; halógeno; alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; nitro; o alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono;

Y es hidrógeno, cloro o bromo;

uno de los radicales Q es -SZ;

otro de los radicales Q es -SZ; hidrógeno; -CDER₁;

15

ciano; $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{N} \\ \begin{matrix} \diagup \text{R}_2 \\ \diagdown \text{R}_3 \end{matrix} \end{matrix}$; $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{R}_4 \end{matrix}$; alquilsulfonilo de 1

a 4 átomos de carbono; $\begin{matrix} \text{W} \\ \parallel \\ \text{P} \\ \begin{matrix} \diagup \text{WR} \\ \diagdown \text{WR} \end{matrix} \end{matrix}$; alquilo de 1 a 4

20

átomos de carbono; alquilo de 1 a 4 átomos de carbono sustituido con hidróxilo, CN, halógeno, ciano, -COOR o -OR; alquenilo de 3 a 4 átomos de carbono; o propargilo;

el otro radical Q es $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{R}_4 \end{matrix}$ o $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{R}_4 \end{matrix}$;

25

R es metilo o etilo;

339900



1967

- 1 R_1 es alquilo de 1 a 6 átomos de carbono; alquilo de 1 a 6 átomos de carbono sustituido con cloro, bromo, flúor o ciano; alquenilo de 3 a 6 átomos de carbono; alquinilo de 3 a 6 átomos de carbono;
- 5 bencilo; o fenilo;
- R_2 es hidrógeno; alquilo de 1 a 6 átomos de carbono; alquenilo de 2 a 6 átomos de carbono; o alquini-
lo de 2 a 6 átomos de carbono;
- R_3 es hidrógeno; alquilo de 1 a 18 átomos de carbono;
- 10 alquilo de 1 a 18 átomos de carbono sustituido con halógeno, alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono o alcoxicarbonilo de 2 a 4 átomos de carbono; alquenilo de 3 a 18 átomos de carbono; alquinilo de 3 a 18 átomos de carbono; cicloalquilo de 3 a 8 átomos de carbono;
- 15 cicloalquilo de 3 a 8 átomos de carbono sustituido con metilo, metoxi o cloro; aralquilo de 5 a 8 átomos de carbono; cicloalqueni-
nilo de 4 a 8 átomos de carbono; (cicloalquil)al-
quilo de 4 a 9 átomos de carbono; (cicloalquil)al-
quilo de 4 a 9 átomos de carbono sustituido con
metilo, metoxi o cloro; (cicloalquenil)alquilo de
5 a 9 átomos de carbono; aralquilo de 5 a 8 áto-
mos de carbono sustituido con alquilo de 1 a 4
átomos de carbono, cloroalquilo de 1 a 4 átomos
de carbono, fluoralquilo de 1 a 4 átomos de carbo-
- 25

339900




- 1 no, alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono, halógeno, ciano, carbometoxi, carboetoxi, alquilsulfonilo de 1 a 4 átomos de carbono o nitro; fenilo; fenilò sustituido con alquilo de 1 a 4 átomos de
- 5 carbono, cloroalquilo de 1 a 4 átomos de carbono, fluoralquilo de 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono, halógeno, ciano, carbometoxi, carboetoxi, alquilsulfonilo de 1 a 4 átomos de carbono o nitro; alquilsulfonilo de
- 10 1 a 18 átomos de carbono; fenilsulfonilo; fenilsulfonilo sustituido con alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono, halógeno, ciano, carbometoxi, carboetoxi o nitro; acilo de 1 a 18 átomos de carbono; acilo de 1 a
- 15 18 átomos de carbono sustituido con halógeno o alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono; aroilo de 6 a 10 átomos de carbono; o aroilo de 6 a 10 átomos de carbono sustituido con alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, halógeno, nitro, alquilsulfonilo de 1 a 4 átomos de carbono o alcoxilo de 1 a
- 20 4 átomos de carbono; con la condición de que R_2 y R_3 pueden estar juntos y formar un anillo de 2 a 8 átomos de carbono o un anillo de 4 átomos de carbono que contenga 1 átomo de oxígeno en el
- 25 anillo; R_4 es alquenilo de 2 a 6 átomos de carbono.

339900

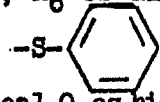


1 no; alquinilo de 2 a 6 átomos de carbono; cicloalqui
lo de 3 a 7 átomos de carbono; alquilo de 1 a 6 ato-
mos de carbono; o alquilo de 1 a 6 átomos de carbono
sustituído con hidroxilo, -OR, ciano, cloro o bromo;

5 y arilo del tipo  donde X e Y son los defi-
nidos anteriormente; alcóxicarbonilo de 2 a 5 átomos
de carbono;

D, E y W son oxígeno o azufre; y

10 Z es alquilo de 1 a 6 átomos de carbono; alquilo de 1 a
6 átomos de carbono sustituido con cloro o flúor; fe-
nilo; fenilo sustituido con nitro, cloro, flúor, -OR,
metilo, halometilo o alquilsulfonilo de 1 a 4 carbonos;
15 bencilo; o bencilo sustituido con nitro, cloro, flúor,
metilo, halometilo o alquilsulfonilo de 1 a 4 carbo-
nos; con la condición de que cuando R₁, R₂, R₃, R₄ o
Z son parte de un grupo unido al nitrógeno unido a la
posición 2 del núcleo de bencimidazol, no pueden tota-
lizar más de 4 átomos de carbono en esa posición.

20 Dentro de la fórmula V son preferidos los compues-
tos en los que X e Y son hidrógeno, un radical Q es hidró-
geno, otro radical Q es -COOR₆ y este último grupo se en-
cuentra en la posición 2-nitrógeno; R₆ es alquilo de 1 a 4
átomos de carbono y Z es -CCl₃ o  -NO₂.

25 Los compuestos donde un radical Q es hidrógeno son par-

339900

27



1 tiularmente preferidos debido a su mayor duración en almacenamiento.

Debido a su notable actividad fungicida y ácaro-ovicida y también debido a su estabilidad química son preferidos los compuestos como:

5 ácido 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico

ácido 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazolcarbámico, éster etílico

10 ácido 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazolcarbámico, éster n-propílico

ácido 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazolcarbámico, éster isobutílico

ácido 1-(2,4-dinitrofeniltio)-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico

15 ácido 1-(2,4-dinitrofeniltio)-2-bencimidazolcarbámico, éster isopropílico

ácido 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazolcarbámico, éster sec-butílico

20 ácido 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazolcarbámico, éster terc-butílico

ácido, 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazolcarbámico, éster isopropílico

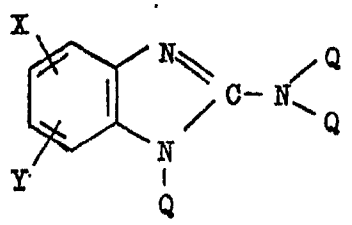
No se ha establecido completamente si los bencimidazoles trisustituídos de fórmula V tienen la estructura (A) o la estructura (B) que se dan a continuación.

25

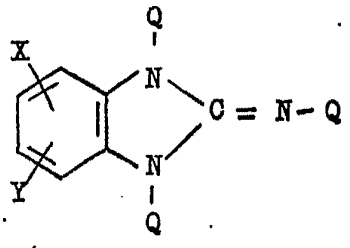
339900

27 APR 1967

1



(A)



(B)

5

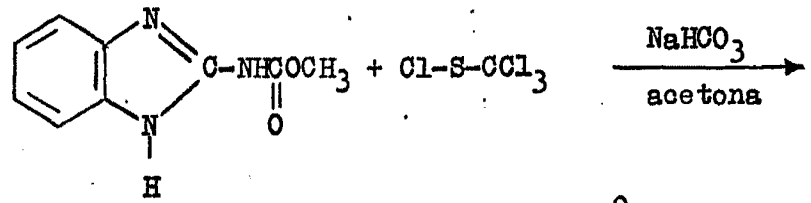
Para los fines de esta descripción todos los compuestos trisustituídos son denominados como las 1,2,3-benzimidazolinás (estructura B), entendiéndose que el invento cubre los correspondientes isómeros 1,N,N-trisustituídos puros y las mezclas de estos isómeros que es probable que se produzcan.

Los compuestos de fórmula V pueden prepararse haciendo reaccionar un éster de ácido aminobenzimidazolcarboxílico o amidobenzimidazol con uno o dos equivalentes de un cloruro de sulfenilo como indican los siguientes esquemas de reacción (1), (2), y (3):

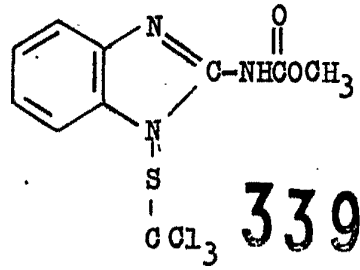
15

(1)

20



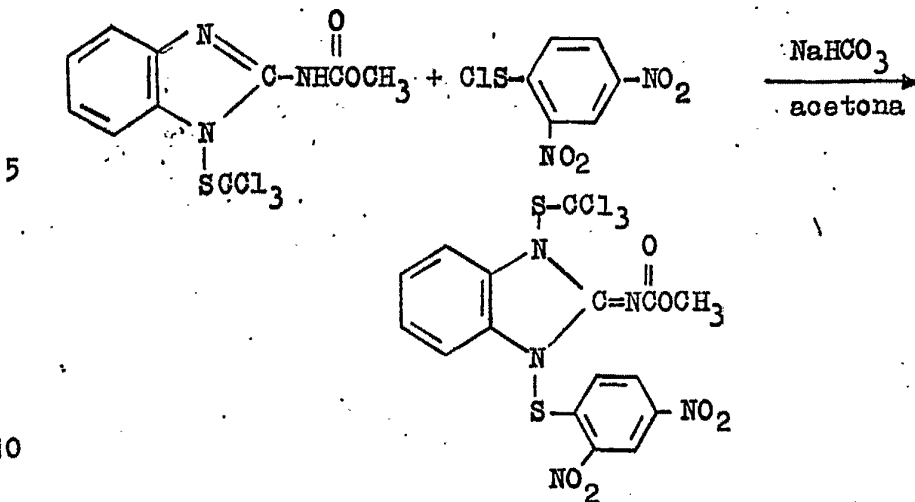
25



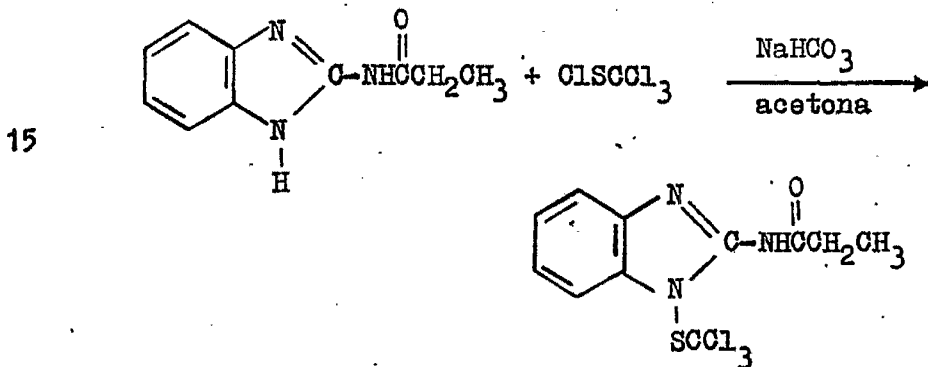
339900



1 (2)



15 (3)



25 En general las reacciones se llevan a cabo en un disolvente inerte tal como cloroformo, tetrahidrofurano o acetona, a la temperatura ambiente o a temperaturas ligeramente elevadas, en presencia de aceptores de ácido adecuados tales como bicarbonato sódico o trietil amina.

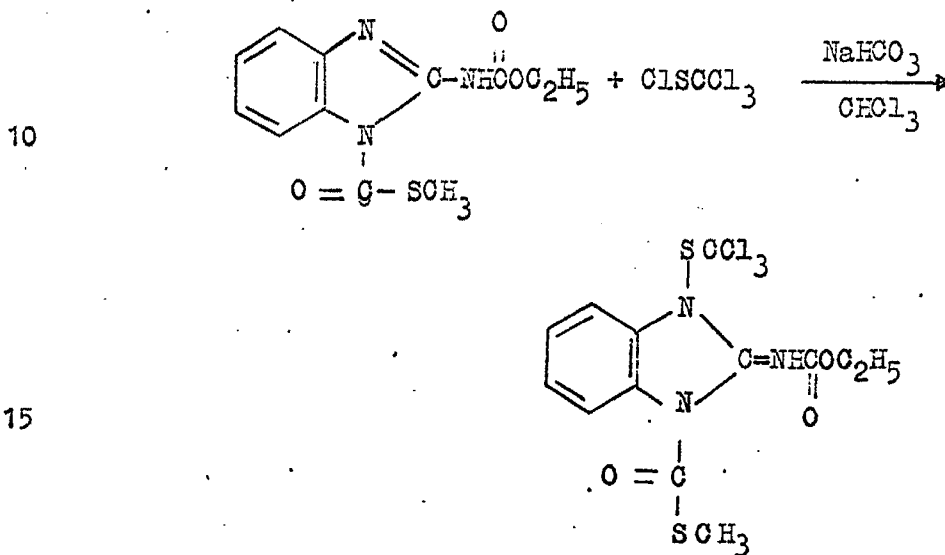
339900



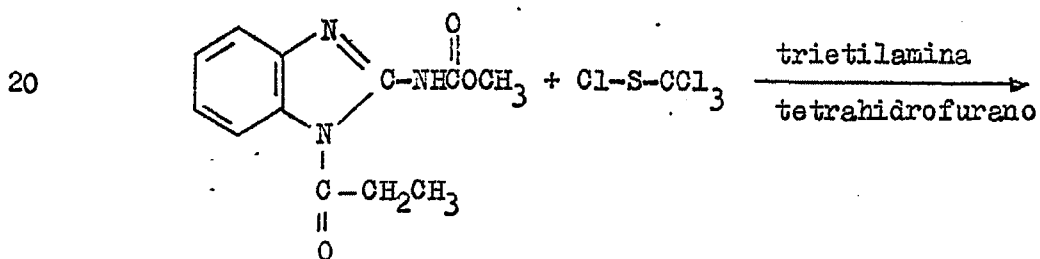
367

1 Otras bencimidazolinas trisustituídas de fórmula V
 pueden prepararse de forma similar tomando los aminoben-
 cimidazoles apropiadamente disustituídos y haciéndolos
 reaccionar con un equivalente de un cloruro de sulfenilo
 5 como se indica a continuación en las reacciones (4), (5)
 y (6).

(4)



(5)



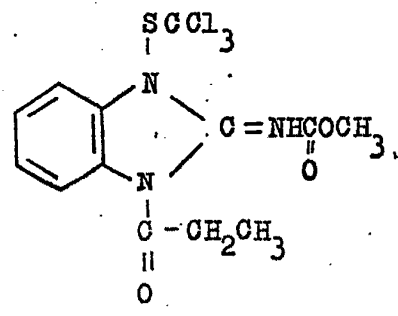
25

339900



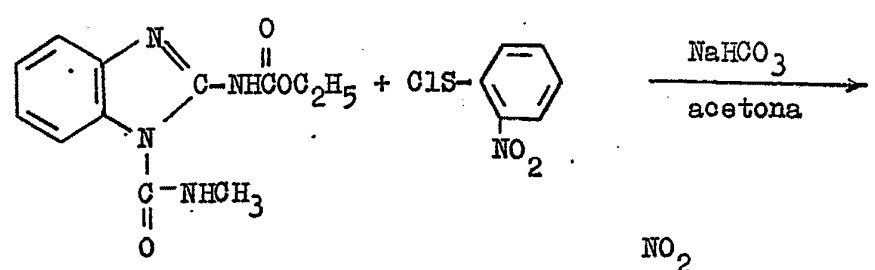
27

1



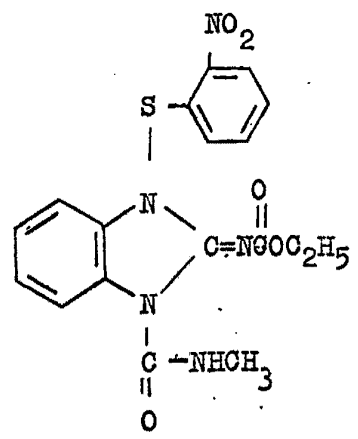
5

(6)



10

15



20

La sal de amina insoluble o el cloruro sódico que se forma durante la reacción se filtran o se separan lavando con agua y el filtrado se destila a presión reducida para eliminar el disolvente y dar bencimidazoles y bencimidazolinas disustituídos o trisustituídos de fórmula V, de calidad técnica.

25

339900

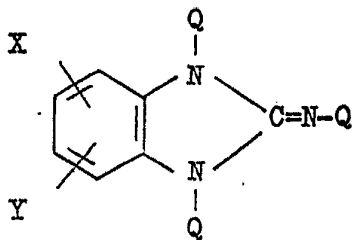


1967

1 En otro aspecto, el invento se refiere a la notable actividad fungicida obtenida por aplicación a la zona infestada con ácaros u hongos de los compuestos representados por la fórmula siguiente:

5

Fórmula VI



10

donde

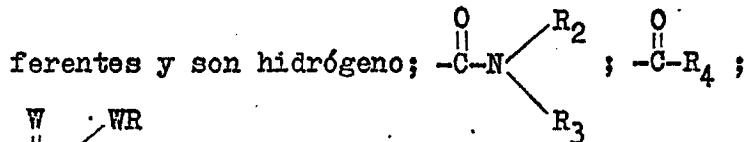
X es hidrógeno, halógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, nitro o alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono;

15

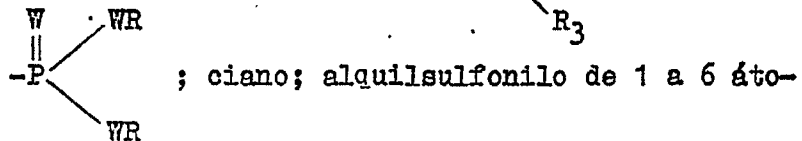
Y es hidrógeno, cloro o bromo;

uno de los radicales Q es $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_1$;

los radicales Q restantes pueden ser iguales o diferentes y son hidrógeno;



20



mos de carbono; o $-\text{CDER}_1$;

R es metilo o etilo;

25

R_1 es alquilo de 1 a 18 átomos de carbono; alquilo

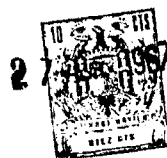
339900



1967

- 1 de 1 a 18 átomos de carbono sustituido con halógeno o ciano; alqueniilo de 3 a 18 átomos de carbono; alquinilo de 3 a 18 átomos de carbono; bencilo o fenilo;
- 5 R_2 es hidrógeno; alquilo de 1 a 6 átomos de carbono; alqueniilo de 2 a 6 átomos de carbono o alquinilo de 2 a 6 átomos de carbono;
- R_3 es hidrógeno; alquilo de 1 a 18 átomos de carbono; alquilo de 1 a 18 átomos de carbono sustituido con halógeno, alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono o alcoxicarbonilo de 2 a 4 átomos de carbono;
- 10 alqueniilo de 3 a 18 átomos de carbono; alquinilo de 3 a 18 átomos de carbono; cicloalquilo de 3 a 8 átomos de carbono; cicloalquilo de 3 a 8 átomos de carbono sustituido con metilo, metoxi o cloro; aralquilo de 5 a 8 átomos de carbono; cicloalqueniilo de 4 a 8 átomos de carbono; (cicloalquil)alquilo de 4 a 9 átomos de carbono; (cicloalquil)alquilo de 4 a 9 átomos de carbono sustituido con
- 15 metilo, metoxi o cloro; (cicloalqueniil)alquilo de 5 a 9 átomos de carbono; aralquilo de 5 a 8 átomos de carbono sustituido con alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, cloroalquilo de 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono,
- 20 halógeno, ciano, carbometoxi, carboetoxi, alquil-
- 25

339900



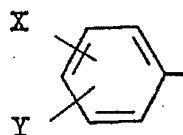
1 sulfonilo de 1 a 4 átomos de carbono o nitro;
fenilo; fenilo sustituido con alquilo de 1 a
4 átomos de carbono, cloroalquilo de 1 a 4 áto-
5 mos de carbono, fluoralquilo de 1 a 4 átomos
de carbono, alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbo-
no, halógeno, ciano, carbometoxi, carboetoxi,
alquilsulfonilo de 1 a 4 átomos de carbono o
nitro; alquilsulfonilo de 1 a 18 átomos de car-
bono; fenilsulfonilo; fenilsulfonilo sustitui-
10 do con alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, al-
coxilo de 1 a 4 átomos de carbono, halógeno,
ciano, carbometoxi, carboetoxi o nitro; acilo
de 1 a 18 átomos de carbono; acilo de 1 a 18
15 átomos de carbono sustituido con halógeno o
alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono; aroilo
de 6 a 10 átomos de carbono; o aroilo de 6 a
10 átomos de carbono sustituido con alquilo
de 1 a 4 átomos de carbono, halógeno, nitro,
alquilsulfonilo de 1 a 4 átomos de carbono
20 o alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono; con la
condición de que R_2 y R_3 pueden estar unidas
y ser un anillo de 2 a 8 átomos de carbono o
un anillo de 4 átomos de carbono que contiene
1 átomo de oxígeno en el anillo;
25 R_4 es alquilo de 1 a 6 átomos de carbono; alqui-

339900



1 lo de 1 a 6 átomos de carbono sustituido con
 halógeno o ciano; alquenilo de 2 a 6 átomos
 de carbono; alquinilo de 2 a 6 átomos de car-
 5 bono; cicloalquilo de 3 a 8 átomos de carbo-
 no; cicloalquilo de 3 a 8 átomos de carbono
 sustituido con metilo o metoxi; arilo de fór-
 mula:

10



15

donde X e Y son los definidos anteriormente;
 o alcoxicarbonilo de 2 a 5 átomos de carbo-
 no;

W es oxígeno o azufre;

20

D y E son oxígeno o azufre con la condición
 de que uno de ellos debe ser azufre; y con
 la condición de que cuando R_1 , R_2 , R_3 o R_4
 forman parte de un grupo unido al átomo de
 nitrógeno situado en la posición 2 del nú-
 cleo de bencimidazol, no pueden totalizar
 más de 4 átomos de carbono en esta posi-
 25 ción.

339900



1967

1 Dentro de la fórmula VI son preferidos aquellos
compuestos en los que X e Y son hidrógeno, uno de los
radicales Q es hidrógeno, el radical Q que es $\begin{array}{c} -C-R_4 \\ || \\ O \end{array}$

5 está situado sobre el nitrógeno en posición 2 y R_4
es alquilo de 1 a 3 átomos de carbono o ciclopro-
pilo.

 Los más preferidos son aquellos compuestos en
los que X e Y son hidrógeno, los dos radicales Q son
10 ambos hidrógeno, el radical Q que es $\begin{array}{c} -C-R_4 \\ || \\ O \end{array}$ está si-

tuado sobre el nitrógeno en posición 2 y R_4 es eti-
lo o ciclopropilo.

 Debido a su notable actividad fungicida y áca-
15 ro-ovicida son preferidos los compuestos tales como:

2-propionamidobencimidazol

2-ciclopropilcarboxamidobencimidazol

1-metilcarbamoil-2-propionamidobencimidazol

1-propionil-2-propionamidobencimidazol

20 1-ciclopropilcarbonil-2-propionamidobencimidazol

1-metilcarbamoil-2-ciclopropilcarboxamidobencimidazol

1-butylcarbamoil-2-propionamidobencimidazol

1-butylcarbamoil-2-ciclopropilcarboxamidobencimidazol

1-hexilcarbamoil-2-propionamidobencimidazol

25 1-ciclopropilcarbonil-2-ciclopropilcarboxamidobencimi-

339900

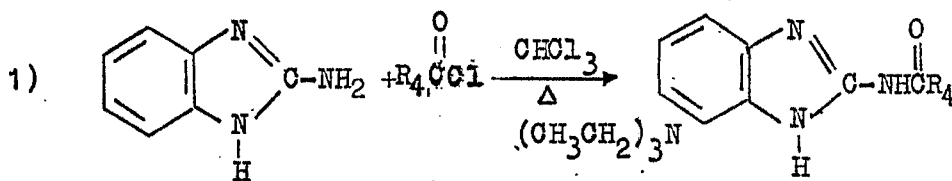


1967

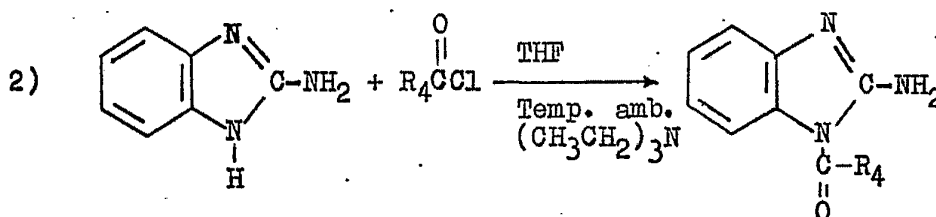
1 dazol 2-acetamidobencimidazol.

Para preparar los compuestos de fórmula VI pueden utilizarse los métodos siguientes:

5 A. 2-Aminobencimidazoles monosustituídos



10



15 donde R₄ es el mismo que en la fórmula VI.

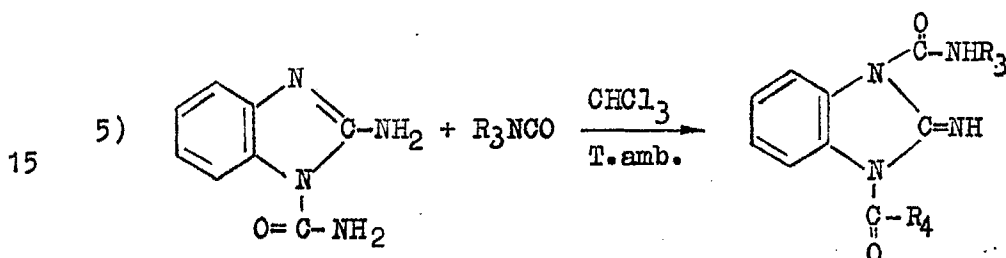
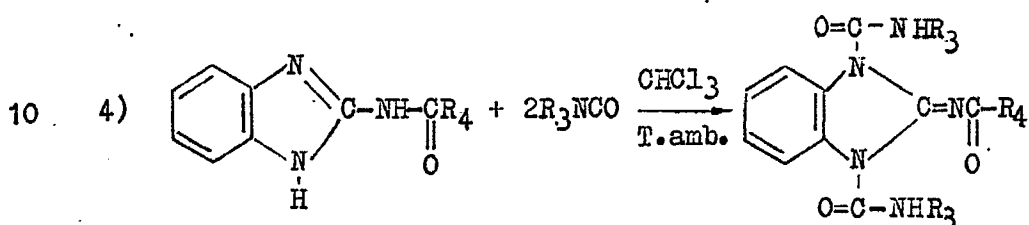
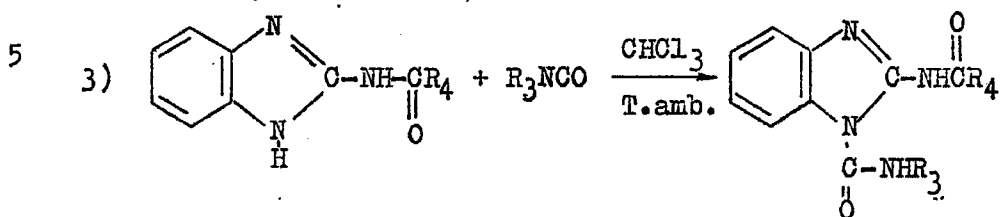
En general el 2-aminobencimidazol se hace reaccio-
nar con un cloruro de acilo en un disolvente inerte tal
como cloroformo, tetrahidrofurano, benceno o acetona y en
presencia de un aceptor de ácido tal como trietilamina,
20 trimetilamina, piridina y bicarbonato sódico. Cuando la
reacción se calienta a la temperatura de reflujo (por
ejemplo como en el disolvente cloroformo) durante un pe-
riodo de 6 horas, el producto predominante son los co-
rrespondientes aminobencimidazoles 2-sustituídos. Si la
25 reacción se realiza a la temperatura ambiente o más baja

339900



1 como anteriormente en (2), el producto principal son los correspondientes 1-amidoisómeros.

B. 2-Aminobencimidazoles disustituídos



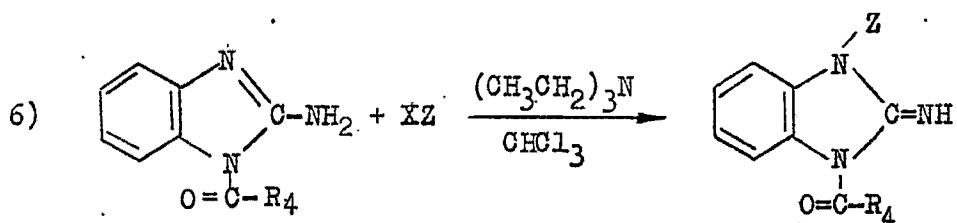
Los 2-amidobencimidazoles reaccionan con los isocia
natos en cloroformo u otros disolventes inertes tal como
20 benceno o tetrahidrofurano, para dar los 1-carbamoyl-sus
tituídos-2-amidobencimidazoles correspondientes, como
ilustra la reacción 3. Por otra parte, los 1-amidobencimi
dazoles reaccionan con los isocianatos para dar los 1-ami
do-3-carbamoyl-sustituídos-bencimidazoles correspondien
25 tes, como indica la reacción 5. Otros reactivos electrofi-

339900



1 licos tales como cloruros de acilo, tiolcloroformatos
de alquilo, tionocloroformatos de alquilo, ditiocloro-
formiato de alquilo, cloruro de ácido dialquilfosfono-
tiónico y cloruros de alquilsulfonilo y arilsulfonilo
5 (designados aquí como XZ), reaccionan de forma similar
con los 1-amidobencimidazoles en presencia de un acep-
tor de ácido, para dar las correspondientes bencimidazo-
linas 1,3-disustituídas, como muestra la siguiente reac-
ción 6.

10



15

Los 2-amidobencimidazoles de fórmula VI no son ba-
ses tan fuertes como los 1-amidobencimidazoles; por con-
siguiente en el disolvente cloroformo, por ejemplo, sola-
mente los isocianatos (como indican las reacciones 3 y 4),
cloruros de acilo, fosgeno y los cloroformatos reaccio-
nan en presencia de aceptores de ácido tales como trietil-
20 amina, piridina o bicarbonato sódico, para dar los corres-
pondientes 2-amidobencimidazoles 1-sustituídos.

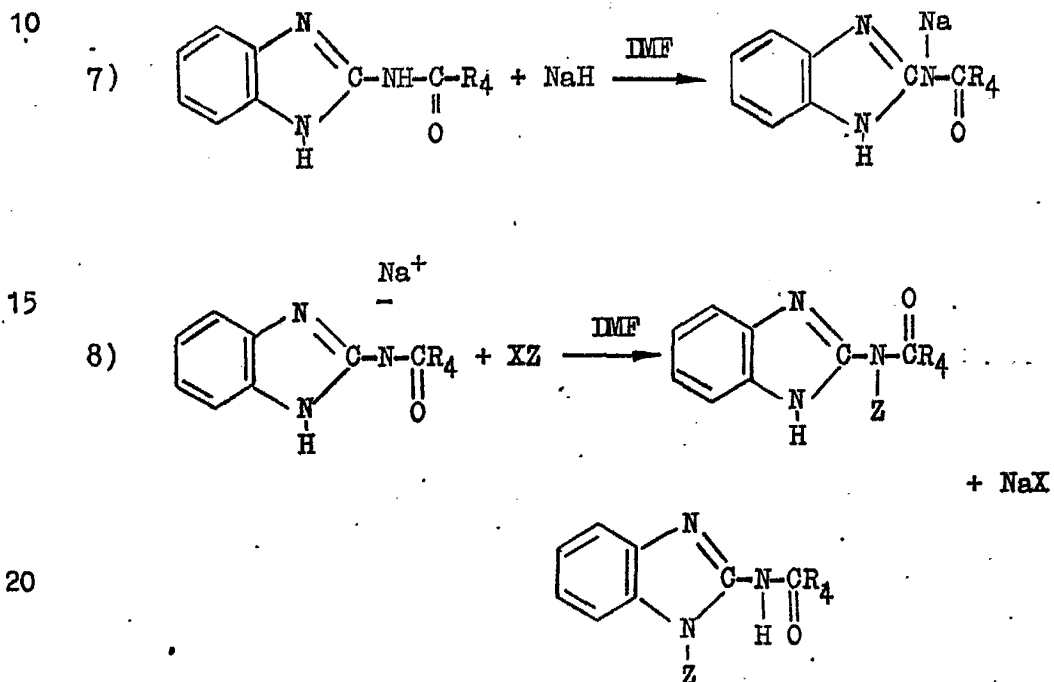
Otra reacción de los 2-amidobencimidazoles es la
formación de la sal sódica en dimetilformamida seca con
25 un reactivo tal como hidruro sódico (en condiciones an-

339900



27 APR 1967

1 hidras), véase reacción 7, seguido de reacción de la sal
sódica de 2-amidobencimidazol con los reactivos electro-
fílicos (XZ). Estos reactivos pueden ser cloruros de áci-
do dialquilsulfonotiónico, cloruros de alquilsulfonilo,
5 cloruros de acilo y cloroformiato, como muestra la reac-
ción 8 que se da a continuación. Esta reacción da los co-
respondientes productos disustituídos, donde los susti-
tuyentes se encuentran en las posiciones N,N- o 1,N-.



C. Amidobenzimidazoles trisustituídos

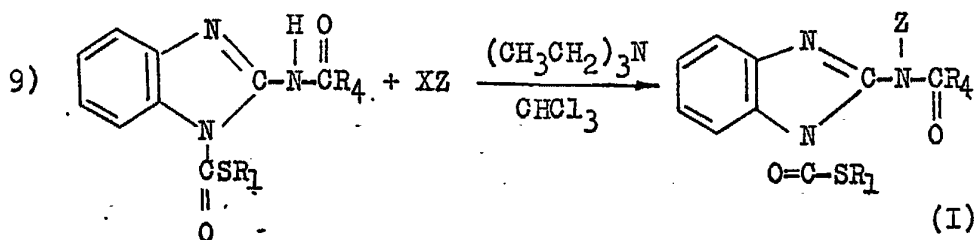
Los amidobenzimidazoles trisustituídos de fórmula
25 VI pueden prepararse haciendo reaccionar un amidobencimi-

339900

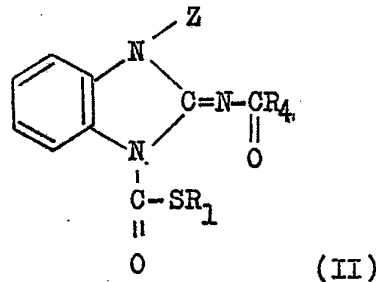


1 dazol disustituído apropiado con reactivos electrofili-
cos tales como fosgeno, cloruros de acilo o cloroformia-
tos de estructura $\text{Cl}-\overset{\text{D}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{ER}_1$ como ilustran las siguientes
reacciones:

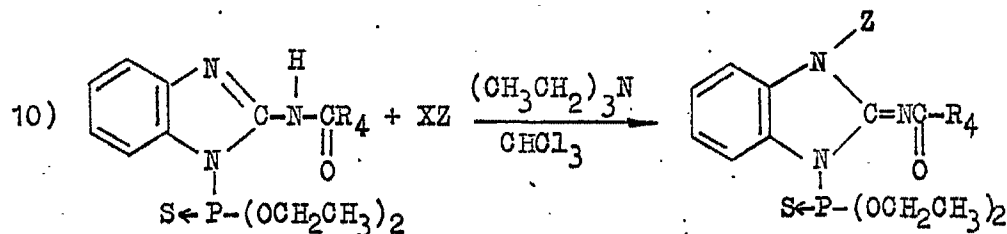
5



10



15



20

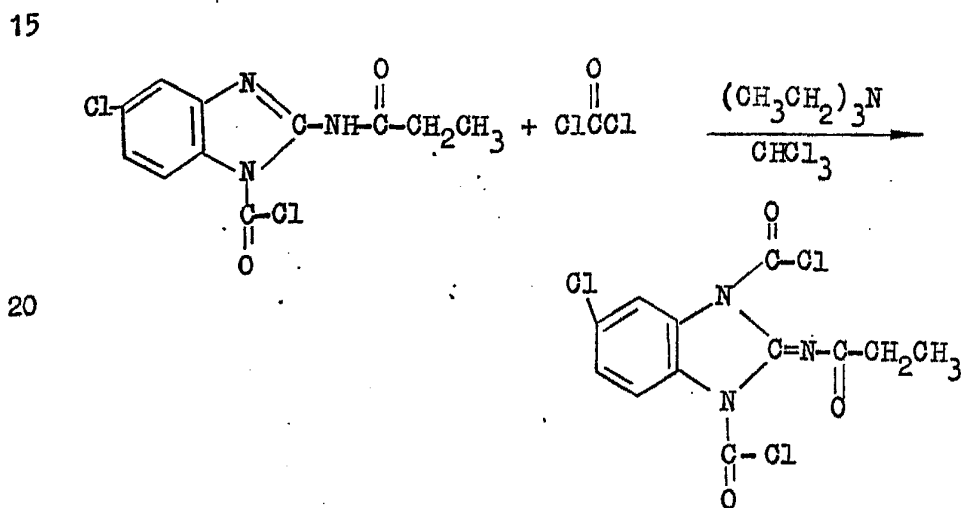
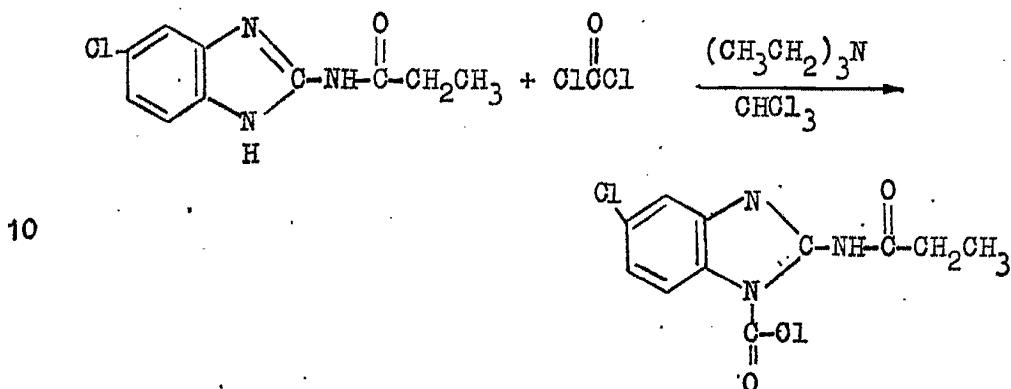
Para mayor claridad y brevedad, puesto que los com-
puestos trisustituídos pueden ser mezclas de bencimidazo-
les 1,N,N-trisustituídos y 1,N,3-trisustituídos, todos
estos compuestos serán denominados como las 1,N,3-bencimi-
dazolinás, entendiéndose que incluimos simultáneamente ca-
da compuesto 1,N,N-isómero correspondiente.

25

339900



1 Los amidobencimidazoles trisustituídos también pueden prepararse a partir de amidobencimidazoles (miembros monosustituídos de fórmula VI) por reacción con dos pesos equivalentes de reactivos electrofílicos como indica la reacción 4 a continuación.



25 De forma semejante reaccionan dos equivalentes de

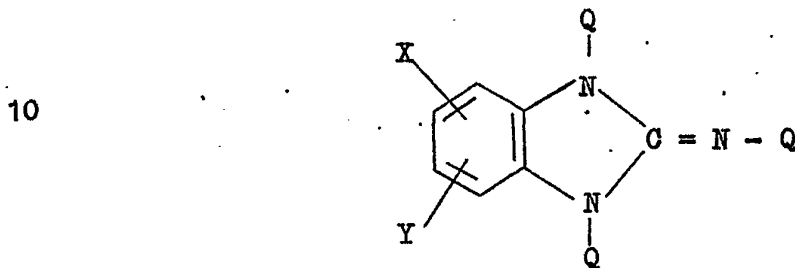
339900



1 cloruros de acilo para dar los correspondientes deriva-
dos trisustituídos.

Todavía en otro aspecto, el invento se refiere a
la notable actividad fungicida obtenida aplicando a la
5 zona infestada con ácaros u hongos los compuestos repre-
sentados por la fórmula siguiente:

Fórmula VII



donde

X es hidrógeno, halógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de
15 carbono, nitro o alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono;
Y es hidrógeno, cloro o bromo;
un radical Q es -COOR₁;

los restantes radicales Q son iguales o diferentes y
son hidrógeno, -COOR₁; alquilo de 1 a 4 átomos de
20 carbono; alquilo de 1 a 4 átomos de carbono susti-
tuído con halógeno, hidroxilo, -OR, CN o -COOR; ali-
lo; propargilo; $-\overset{Q}{C}-R_4$; ciano; alquilsulfonilo de
1 a 6 átomos de carbono; acetoacetilo; alcoxióxaxa

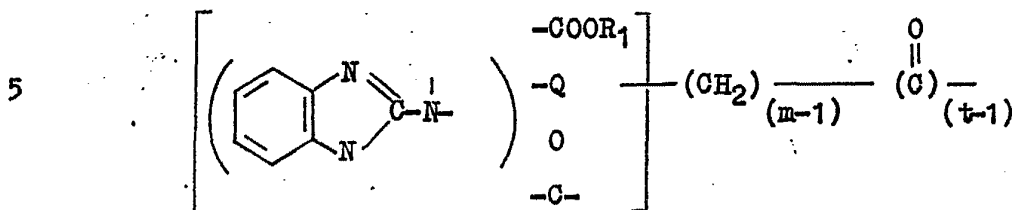
25 $-\overset{WR}{P} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} WR \\ WR \end{matrix}$; con la condición de que cuando un radical

339900



1957

1 Q es hidrógeno, los otros dos no pueden ser ambos
 -COOR₁, que los otros dos radicales Q no pueden ser
 ambos -COOR₁ o hidrógeno y que un Q puede ser

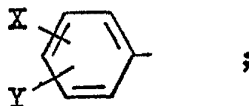


donde m es un número comprendido entre 1 y 5 y t
 es 1 ó 2;

10 R es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;

R₁ es alquilo de 1 a 6 átomos de carbono; alquilo de 1
 a 6 átomos de carbono sustituido con flúor, cloro,
 bromo o ciano; alqueno de 3 a 6 carbonos; alquini-
 lo de 3 a 6 carbonos; bencilo; o fenilo;

15 R₄ es cloro; alquilo de 1 a 18 átomos de carbono; alqui-
 lo de 1 a 18 átomos de carbono sustituido con ciano,
 cloro, bromo, -OR o hidroxilo; alqueno de 2 a 18
 átomos de carbono; alquino de 2 a 18 átomos de
 carbono; cicloalquilo de 3 a 8 átomos de carbono;
 20 cicloalquilo de 3 a 8 átomos de carbono sustituido
 con metilo o metoxi; o arilo del tipo




25 W es oxígeno o azufre; con la condición de que cuan-
 do R₁ o R₄ forman parte de un grupo unido al nitró

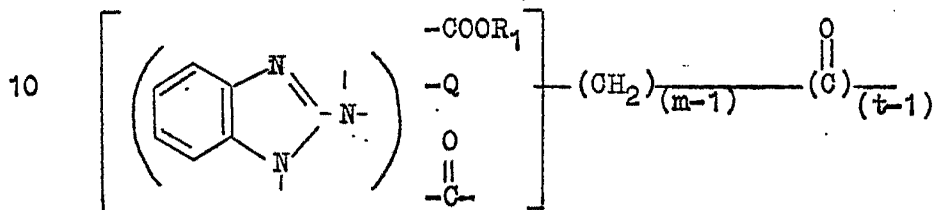


1 geno situado en la posición 2 del núcleo de bencimidazol, no pueden totalizar más de 4 átomos de carbono en esa posición.

5 En la fórmula anterior, cuando un radical Q es

arilo del tipo  , X e Y son los descritos anteriormente.

Además, cuando un radical Q es



R₁ y Q son los descritos previamente.

15 Dentro de la fórmula VII se prefieren aquellos compuestos en los que el radical Q que es -COOR₁ va unido al nitrógeno de la posición 2, un radical Q es hidrógeno, el otro radical Q es $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_4$, donde R₁ es alquilo de 1 a 3 átomos de carbono y R₄ es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono.

20 Debido a su notable actividad fungicida y ácaro-ovicida son preferidos los compuestos como:

ácido 1-metilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico

25 ácido 1-etilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico

339900



1967

- 1 ácido 1-butilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
- ácido 1-propilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
- 5 ácido 1-isopropilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
- ácido 1-sec-butilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
- ácido 1-terc-butilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
- 10 ácido 1-metilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster butílico
- ácido 1-metilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster isopropílico
- 15 ácido 1-etilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster isopropílico
- ácido 1-isopropilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster isopropílico
- ácido 1-etilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster terc-butílico
- 20

Los compuestos anteriores pueden prepararse mediante uno de los métodos siguientes:

A. A partir de ésteres de ácido 2-bencimidazolcarbámico

Los ésteres del ácido 2-bencimidazolcarbámico reaccionan con los reactivos electrofílicos tales como clo

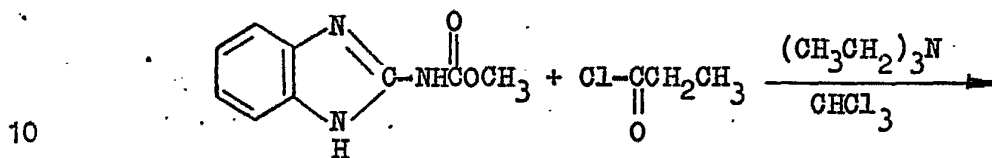
25

339900

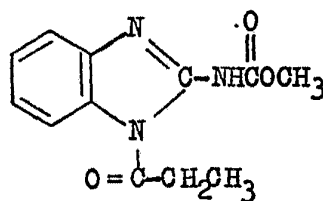


1 ruros de acilo, fosgeno y cloruros de alcoioxalilo en
disolventes inertes tales como cloroformo, benceno, te
trahidrofurano y acetona, en presencia de aceptores de
ácido tales como trietilamina, piridina o bicarbonato
5 sódico para formar los correspondientes bencimidazoles
1,2-disustituídos de fórmula VII, como por ejemplo:

1)



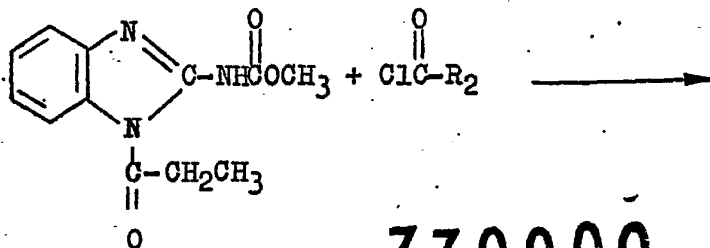
15



Con la adición de otro equivalente de un cloruro
de ácido y trietilamina prosigue la reacción para dar
bencimidazoles trisustituídos como se indica a continua
ción:

20

2)

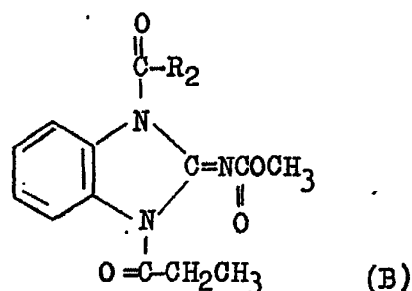
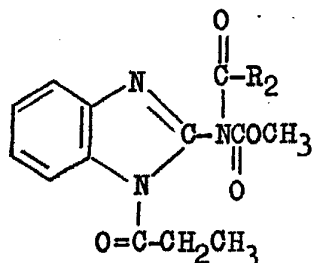


25

339900



1967



Obsérvese que los productos obtenidos en la reacción 2) anterior han sido descritos por las dos fórmulas, véanse los productos (A) y (B). Puesto que es difícil determinar la estructura exacta de tales productos y como los productos obtenidos bien pueden ser mezclas de (A) y (B), para mayor brevedad y claridad, todos los compuestos trisustituídos de este invento serán denominados como los (B) (1,2,3-bencimidazolinas), entendiéndose que pretendemos cubrir cada uno de los correspondientes isómeros 2-aminobencimidazoles 1,N,N-sustituídos.

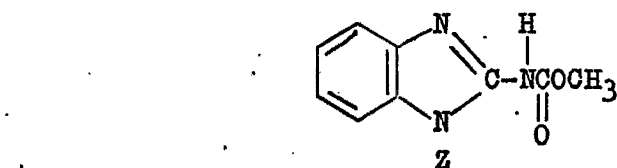
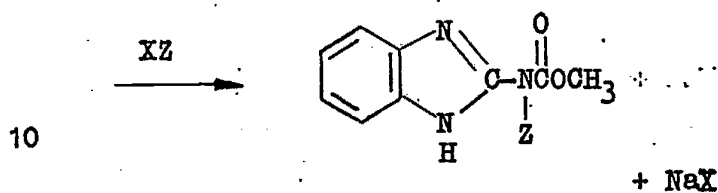
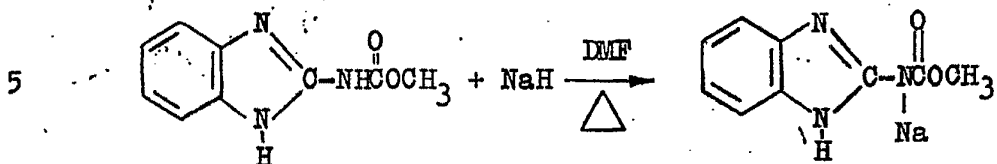
Los ésteres del ácido 2-bencimidazolcarbámico reaccionarán con hidruro sódico en dimetilformamida anhidra para formar las correspondientes sales sódicas. Estas sales reaccionan con la mayor parte de los reactivos electrofílicos (XZ), comprendidos los cloruros de acilo, fosgeno, cloruros de alcoxióxalilo, cloruro de cianógeno, cloruros de alquilsulfonilo o arilsulfonilo, cloruros de ácido O,O-dialquilsfosfonotiónico, cloruros de ácido O,O-dialquilsfosfónico y haluros de alquilo,

339900



1 como muestra la reacción general 3) dada a continua-
ción:

3)



20 En la reacción 3) anterior, los productos aisla-
dos también son en general mezclas compuestas de isó-
meros 1,N-disustituídos y N,N-disustituídos, que son
difíciles de separar. Para mayor brevedad y puesto que
25 ambos isómeros son reivindicados aquí, los correspon-
dientes productos disustituídos de la reacción 3) serán
denominados como los ésteres de ácido 2-benzimidazolcar-
bámico N-sustituído, donde N- significa ambas posi-
ciones 1 y N(2-aminobenzimidazol) del nitrógeno para
el reactivo Z entrante.

339900



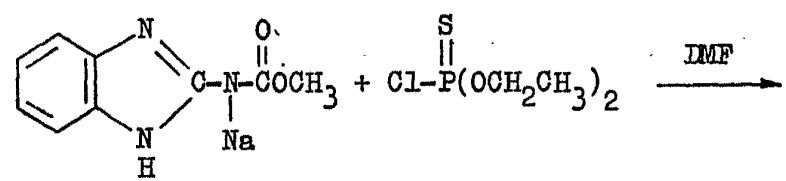
1967

1 A continuación se dan algunas reacciones específicas que ilustran más ampliamente la reacción general

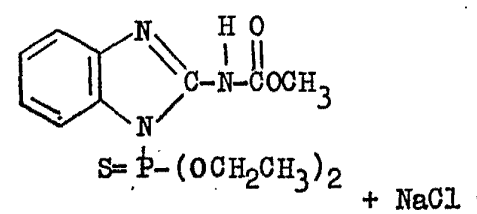
3).

4)

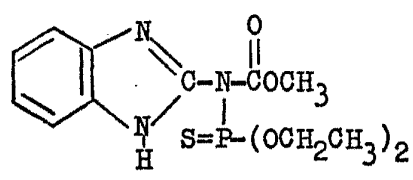
5



10

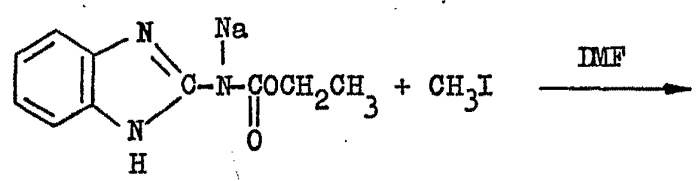


15

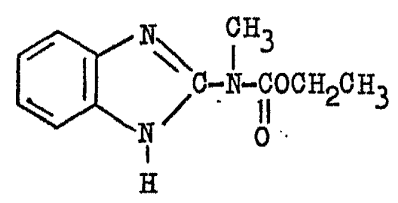


5)

20



25

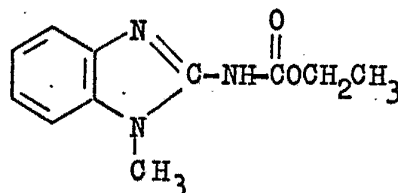




APR. 1967

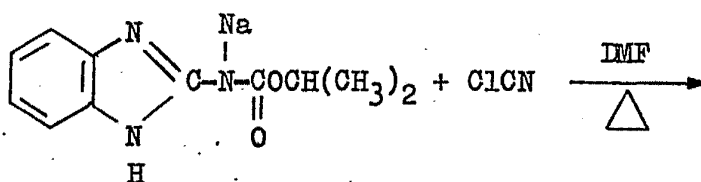
1

+ NaI

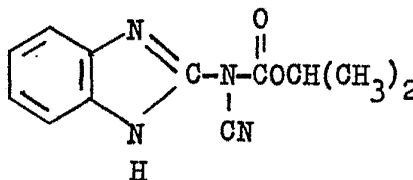


5

6)

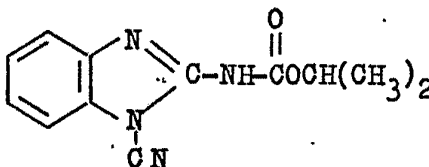


10



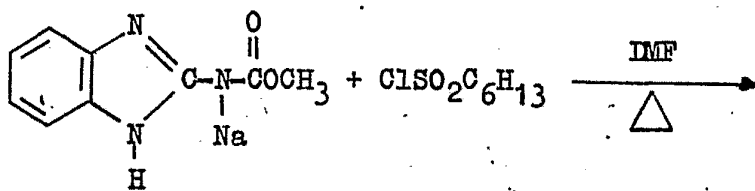
15

+ NaCl



20

7)

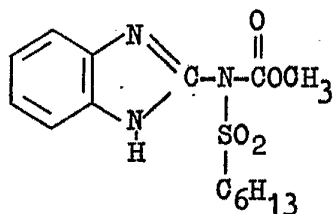


25

339900

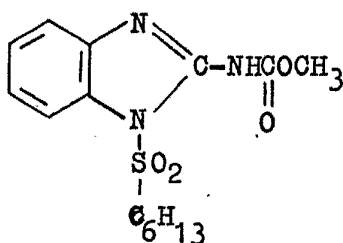


1



5

+ NaCl

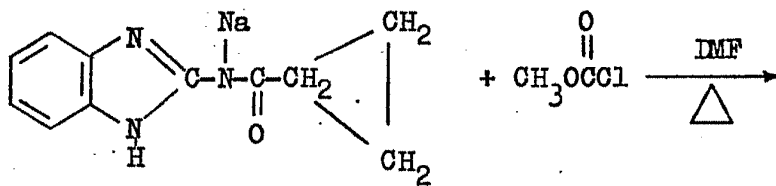


10

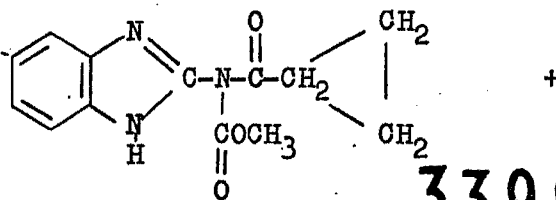
Los 2-(aminosustituídos)bencimidazoles también forman sales sódicas con el hidruro sódico como se ilustra en la reacción 3) anterior y generalmente estas sales pueden hacerse reaccionar con cloroformatos de alquilo como se indica a continuación:

15

8)



20

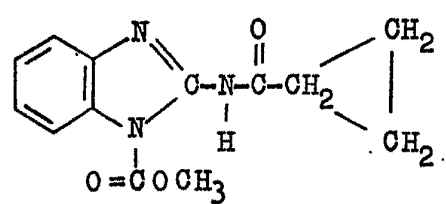


25

339900

27 APR 1967

1



5 Estas reacciones, 3 a 8, tienen lugar lentamente a la temperatura ambiente en condiciones anhidras. En la mayoría de los casos, calentando la reacción ésta se completará más rápidamente sin degradación del producto formado. Es conveniente que los reactivos interaccionen hasta que una porción ensayada de la mezcla de reacción indique un pH neutro.

10

B. A partir de 2-aminobencimidazoles 1-sustituídos

15

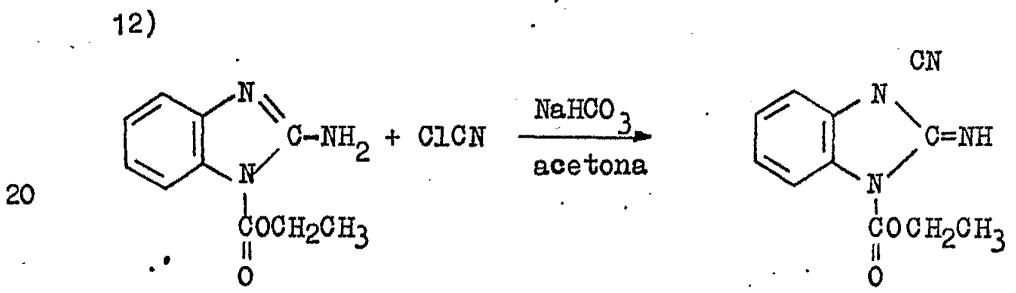
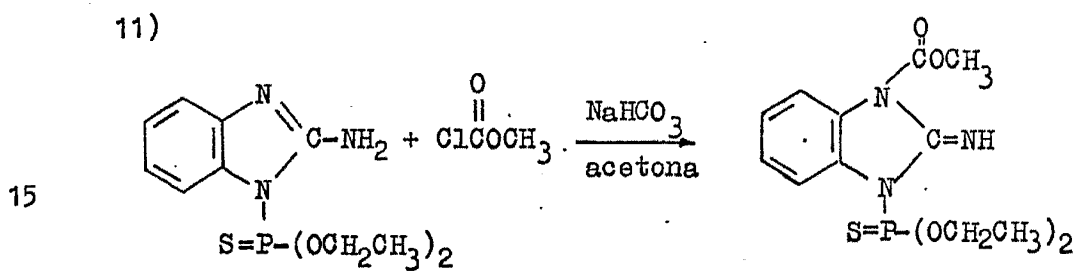
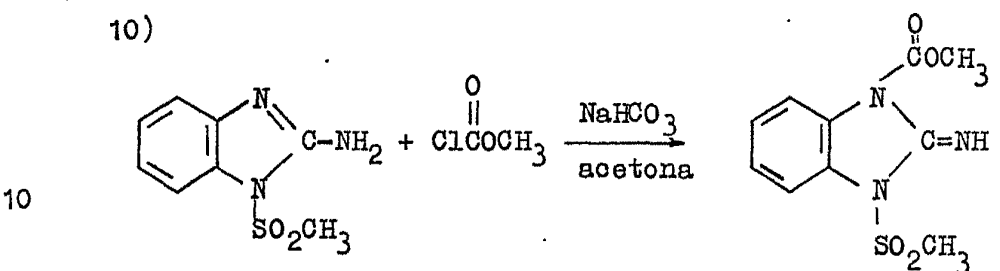
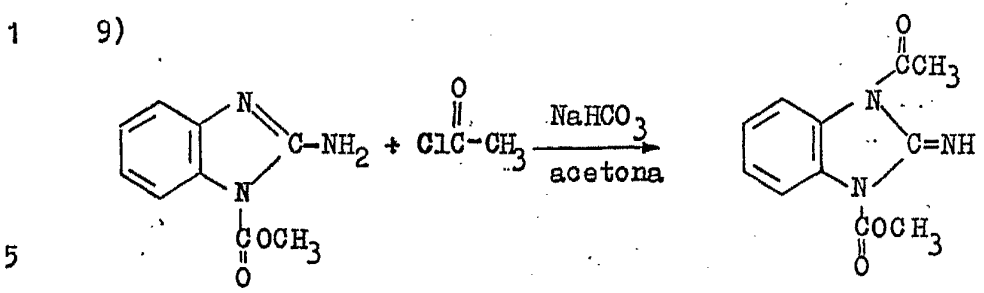
Los reactivos electrofílicos (XZ) como cloruros de acilo, cloroformatos de alquilo, cloruros de ácido dialquilfosfonotiónico, cloruro de cianógeno, cloruros de alquilsulfonilo y arilsulfonilo, cloruros de alcoxi-oxalilo y cloruros de ácido O,O-dialquilfosfónico reaccionan con los 2-aminobencimidazoles 1-sustituídos en acetona, en presencia de bicarbonato sódico, para dar las correspondientes bencimidazolininas 1,3-disustituídas de fórmula VII. A continuación se incluyen algunas ilustraciones específicas de esta reacción general:

20

25

339900

27 APR 1966



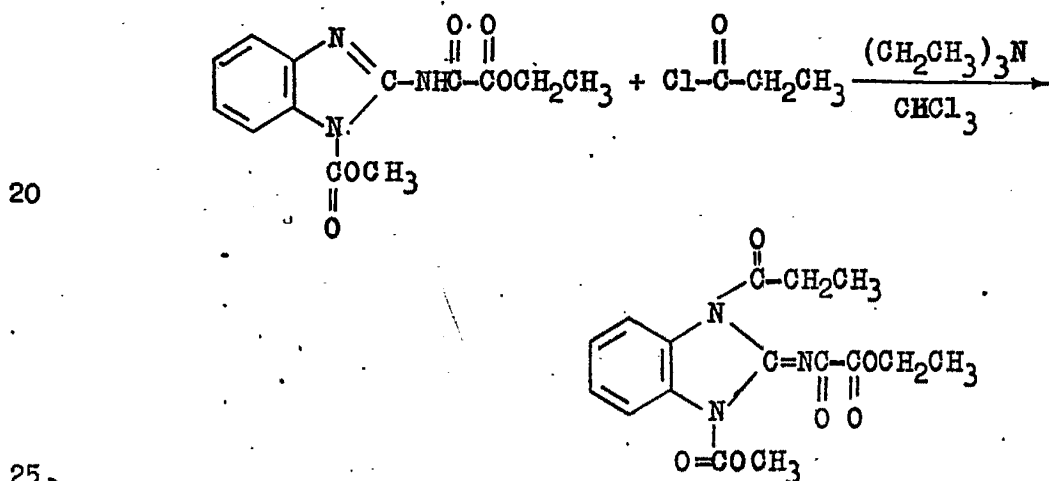
C. 2-Aminobencimidazolinis trisustituídas

25 Las 2-aminobencimidazolinis trisustituídas de fórmula VII son en general menos estables al calor, al



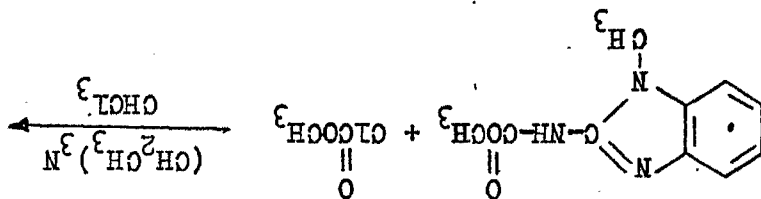
1 agua y a las bases que los 2-aminobencimidazoles di-
sustituídos. Por consiguiente, su preparación requiere
condiciones de reacción más suaves, tales como man-
tenimiento de la temperatura de reacción a la tempera-
5 tura ambiente o más baja. Deben evitarse las tempera-
turas elevadas si se desea obtener un rendimiento máxi-
mo de producto. En general, las bencimidazolininas tri-
sustituídas son solubles en la mayoría de los disolven-
tes orgánicos; las 2-iminobencimidazolininas y 2-aminoben-
10 cimidazoles disustituídos son algo menos solubles y los
2-aminobencimidazoles son los menos solubles de todos
ellos.

A continuación se incluyen varias ilustraciones
específicas para mostrar esquemáticamente como pueden
15 prepararse las 2-aminobencimidazolininas trisustituídas.
13)

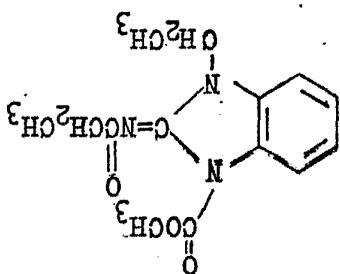


339900

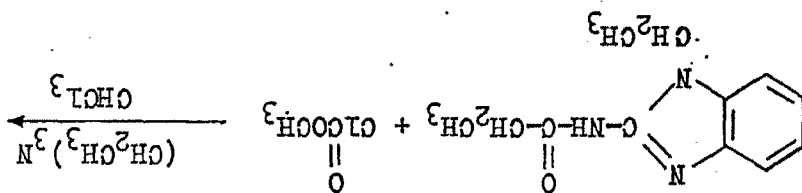
25



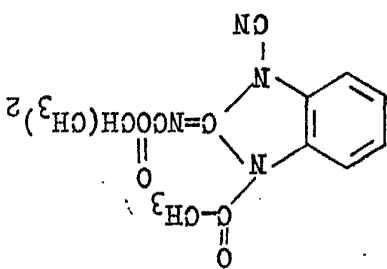
20



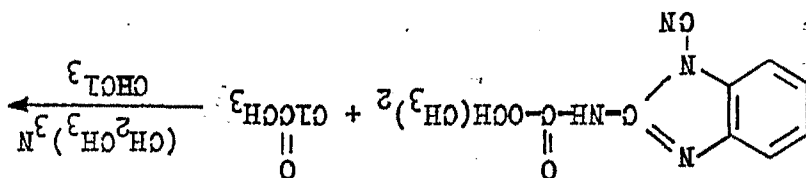
15



10



5

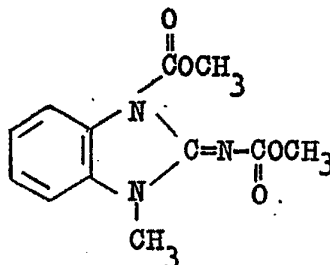


1





1967



10

Como se ha mencionado anteriormente, los productos obtenidos bien pueden ser mezclas de isómeros de posición. Para mayor brevedad, los denominaremos como bencimidazolas 1,2,3-trisustituídas, pero entendiéndose que pretendemos cubrir el correspondiente 1,N,N-isómero de posición del 2-aminobencimidazol.

15

Como se ha mencionado previamente, se ha hallado que los compuestos de esta invención poseen notable actividad fungicida y ácaro-ovicida cuando se emplean para prevenir o mitigar los daños causados a las plantas y a los materiales orgánicos inanimados. Un aspecto adicional de este invento incluye métodos que, cuando se utilizan en combinación con los compuestos de esta invención, tienen como resultado avances en el control de ácaros y hongos de gran importancia práctica. En los párrafos que siguen se describe con más detalle la utilidad de esta invención.

20

25

Los compuestos de la invención controlan una amplia variedad de enfermedades causadas por los hongos

339900



1 en el follaje, frutos, tallos y raíces de plantas en
desarrollo sin producir daños al huésped. Los frutos,
tubérculos, bulbos, raíces, semillas y otras partes
de la planta recolectadas para alimentos, piensos pa-
5 ra animales o para otros fines, son protegidos de los
daños causados por los hongos durante las operaciones
de transformación, distribución y almacenamiento. Las
semillas, tubérculos, esquejes y otros materiales de
propagación de la planta son protegidos contra el ata-
10 que de los hongos durante la manipulación y el almace-
namiento, así como en el terreno después de plantados.
La madera, los tejidos, el cartón de pasta de madera,
el papel y otros materiales industriales son protegi-
dos contra las manchas antiestéticas y el deterioro des-
15 tructivo causado por los hongos. Las malejas, zapatos,
cortinas para duchas, alfombras, alfombrillas, ropa de
vestir y otros artículos domésticos, públicos o indus-
triales útiles son protegidos contra la putrefacción,
manchas causadas por los hongos y desarrollo de mohos.
20 Las superficies pintadas son protegidas contra las man-
chas y decoloraciones mediante la incorporación de un com-
puesto de este invento a la formulación de pintura.

Los numerosos hongos contra los que son activos
los compuestos de esta invención pueden estar represen-
25 tados, aunque no limitados, por los siguientes: Venturia

339900



1967

- 1 inaequalis, que produce la roña del manzano; Podospaera
leucotricha, que produce el mildiu pulverulento del man-
zano; Uromices phaseoli que produce la roya de la judía;
Cercospora apii, que produce la roya temprana del apio;
- 5 Cercospora beticola, que produce la mancha de la hoja de
la remolacha azucarera; Cercospora musae, que produce la
enfermedad de Sigotoka del plátano; Piricularia sp. que
produce la mancha Johnson del plátano; Erisiphe cichora-
cearum, que produce el mildiu pulverulento del cantalupo y
- 10 otras cucurbitáceas cultivables; Penicillium digitatum que
produce el moho verde en cítricos; Sphaerotheca humuli que
produce el mildiu pulverulento del rosal; Diplocarpon rosae
que produce las manchas negras de las rosas; Uncinula ne-
cator, que produce el mildiu pulverulento de la vid; Cocco-
- 15 myces hiemalis, que produce la mancha de la hoja del cere-
zo; Cladosporium carpophilum, que produce la roña del melo-
cotonero; Erysiphe graminis hordei, que produce el mildiu
pulverulento de la cebada; Monolinia (Sclerotinia) laxa que
produce la podredumbre marrón del albaricoque; Monolinia
- 20 (Sclerotinia) fructicola que produce la podredumbre marrón
del melocotón; Piricularia oryzae, que produce el añublo del
arroz; Puccinia recondita, P. coronata y P. glumarum, que
producen las royas de las hojas del trigo, avena, y hierba
respectivamente; Puccinia graminis tritici que produce la
- 25 roya del tallo del trigo; Aspergillus niger que produce la

339900



1967

1 podredumbre de la cápsula del algodón así como la marchita
ción después de herir muchos tejidos de la planta; Aspergi
llus terreus que es corriente en los suelos y ataca a la
materia vegetal; diversas especies de Rhizoctonia, Fusarium,
5 y Verticillium presentes en los suelos y que atacan las ra-
ces u otras partes subterráneas de una variedad de plantas;
varias especies de Penicillium que se desarrollan en cosas
tales como tejidos, cartón de pasta de madera, artículos de
cuero y pintura; la especie Myrothecium que ataca artículos
10 tales como cortinas de duchas, alfombras, esteras y pre-
das de vestir.

La acción ácaro-ovicida de los compuestos de este inven-
to es útil para evitar el desarrollo de poblaciones daña-
nas de ácaros o para producir la reducción gradual de las
15 poblaciones existentes. El movimiento de ácaros se limita.
Así, el aumento de la población o la continuación de una
población elevada en un lugar particular depende en gran
parte de la incubación de los huevos puestos en ese lugar.

Los huevos de los ácaros no se incuban para produ-
20 cir crías vivas si estos huevos se tratan con uno de es-
tos compuestos o si han sido puestos en una superficie
que contiene uno de estos compuestos. Además, los hue-
vos no se incubarán si son puestos por un ácaro hembra
que ha estado en contacto con uno de estos compuestos o
25 si son puestos por un ácaro hembra que está ingiriendo



1 ha ingerido recientemente un alimento, tal como jugos de
plantas, que contiene uno de estos compuestos. Esta in-
terferencia con la incubación de los huevos impide que la
población aumente significativamente por encima de la
5 existente en el momento del tratamiento. Igualmente, es-
ta acción ovicida, junto con la elevada mortalidad natu-
ral de los adultos, puede eliminar en gran parte los áca-
ros de una zona ya infestada en un periodo de tiempo re-
lativamente corto. En tanto que los compuestos se encuen-
10 tren presentes sobre la superficie que ocupan los ácaros
o permanezcan en su provisión de alimentos, no pueden de-
sarrollarse nuevas poblaciones.

Mediante los compuestos y métodos de esta invención
se controlan muchas especies de ácaros que producen daños
15 a las frutas, cultivos, verduras y plantas ornamentales
en una gran variedad de circunstancias. El grado de uti-
lidad práctica del control de ácaros obtenido está repre-
sentado, aunque no se pretende que esté limitado, por la
siguiente lista de ácaros específicos susceptibles, junto
20 con los tipos de daños que pueden causar: Panonychus ulmi
(ácaro rojo europeo) y Tetranychus telarius (arañuela ro-
ja) denominados comunmente "arañas de los huertos"; estos
ácaros atacan un gran número de árboles frutales caducos
que comprenden manzanos, perales, cerezos, ciruelos y me-
25 locotoneros; Tetranychus atlanticus (ácaro atlántico de



1 la fresa), T. Cinnabarinus (araña carmesí) y T. pacifi-
cus (ácaro del Pacífico); estos ácaros atacan al algo-
dón y a un gran número de otras plantas cosechables;
5 Paratetranychus citri (ácaro rojo de cítricos) y otros
que atacan a los cítricos; Bryobia praetiosa (ácaro del tré-
bol) que ataca al trébol, alfalfa y otros cultivos; Ace-
ria neocynodomis que ataca a las hierbas y otras plantas;
Tyrophagus lintneri que es una peste grave de los alimen-
tos almacenados y de los champiñones cultivados y Lepi-
10 doglyphus destructor que daña las semillas de hierba
azul de Kentucky en almacenamiento.

Los compuestos de esta invención, cuando se aplican
por ciertos métodos de la misma, se introducen y mueven
libremente en el interior de las plantas, es decir, son
15 sistémicos. Por lo tanto, tanto los hongos como los áca-
ros pueden ser controlados en las plantas en partes muy
alejadas del punto de aplicación. Gracias a esta actividad,
los compuestos pueden ser aplicados a las semillas; así
el tratamiento de las semillas de pepino con unos pocos
20 gramos de un compuesto de esta invención por cada 50 kg
de semilla proporciona el control del mildiu pulverulen-
to (Erysiphe cichoracearum) y los ácaros en las plantas
resultantes, durante periodos de tiempo superiores a 40
días. Mediante aplicaciones al suelo se consigue también
25 controlar ciertas enfermedades del follaje y los ácaros



1 de las plantas que se desarrollan en el terreno tratado.
Los tratamientos por pulverización o espolvoreo del fo-
llaje de la planta comunican protección contra los hongos
y ácaros a otro follaje de la planta que realmente no se
5 ha pulverizado y al nuevo follaje que se desarrolla más
tarde.

Existen importantes ventajas prácticas asociadas
con el uso de un pesticida sistémico eficaz. Así una apli-
cación adecuada a las semillas en la forma descrita más
10 arriba, tiene por resultado importantes ahorros en los
gastos de aplicación y de productos químicos. Las apli-
caciones al terreno que protegen eficazmente a plantas
completas durante un periodo de tiempo prolongado también
representan ahorros similares. La distribución dentro de
15 la planta después de un tratamiento del follaje elimina
la necesidad de nuevos tratamientos frecuentes para pro-
teger el tejido en rápido desarrollo. Igualmente, los ma-
teriales dentro de la planta no están expuestos a ser
arrastrados por la lluvia. De forma semejante, el movi-
20 miento o traslado del producto químico dentro de la
planta puede proporcionar protección a aquellas partes
de la misma que pueden no haber sido cubiertas durante
la aplicación original de la pulverización. Esto es de
especial importancia en las plantas de desarrollo denso
25 que resisten a la intrusión de la pulverización y tam-

339900



1 bién en las plantas altas, tales como árboles de som
bra, donde la pulverización no puede alcanzar a la
parte superior.

5 Una valiosa característica adicional de los com-
puestos de esta invención es su habilidad para impedir
la difusión o para destruir la infección de hongos ya
establecida dentro de una planta, es decir, son curati-
vos. Así, no es necesario aplicar los compuestos hasta
después de haberse establecido las condiciones que per-
10 miten la iniciación efectiva del ataque por los hongos.
Esto significa que, en ciertas circunstancias, es posi-
ble evitar la aplicación de un producto químico cualquie-
ra durante la vida completa del cultivo. En otros casos,
solamente se requiere una parte del programa normal com-
15 pleto de aplicación de pesticida.

Por lo tanto, con los compuestos de comportamiento
sistémico y curativo es posible realizar un gran ahorro
tanto en el costo del producto químico como en el traba-
jo de aplicación. Los compuestos de esta invención pro-
20 porcionan otro ahorro gracias al hecho de que se contro-
lan ácaros y hongos con la aplicación de un solo produ-
to químico.

Los compuestos de esta invención proporcionan pro-
tección contra los daños causados por los hongos, ácaros
25 o ambos cuando se aplican al lugar apropiado mediante



1967

1 los métodos descritos más adelante y en una proporción
suficiente para ejercer el efecto fungicida y ácaro-ovi-
cida deseado. Son especialmente adecuados para la pro-
tección de plantas vivas tales como árboles frutales,
5 árboles productores de distintos frutos del tipo de la
nuez, árboles ornamentales, árboles forestales, culti-
vos vegetales, cultivos hortícolas (incluidas las plan-
tas ornamentales, frutas pequeñas y bayas), cultivos de
fibras, cultivos de granos y semillas, caña de azúcar,
10 remolacha azucarera, piña americana, cultivos de forra-
je y heno, judías, guisantes, soja, cacahuet, patatas,
batatas, tabaco, lúpulo, césped y pasto.

Las plantas vivas pueden ser protegidas de los hon-
gos y ácaros aplicando uno o más de los compuestos de
15 esta invención al terreno en el que se están desarrollan-
do o en el que serán sembradas o plantadas más adelan-
te; o bien a las semillas, tubérculos, bulbos u otras
partes reproductoras de la planta antes de la siembra;
así como al follaje, tallos y frutos de la planta viva.

20 Las plantas vivas también pueden ser protegidas por in-
mersión del sistema radicular o inyectando físicamente
el producto o productos químicos en las raíces o tallos.

Las aplicaciones a los suelos se realizan con pol-
vos finos, gránulos, píldoras, papillas o soluciones.

25 Las proporciones preferidas para la aplicación de los

339900



1967

1 compuestos de esta invención al terreno en el que las
plantas están o estarán desarrollándose varían entre
0,01 y 500 partes por millón de peso del terreno en
el que las raíces están o estarán desarrollándose. Se
5 prefieren mejor unas proporciones de uso del orden de
0,1 a 50 partes por millón y las proporciones más pre-
feridas están comprendidas entre 0,25 y 25 partes por
millón.

Las proporciones preferidas de aplicación a semi-
10 llas, tubérculos, bulbos u otras partes reproductoras
de la planta, varían entre 0,03 y 6000 g de compuesto
activo de esta invención por cada 50 kilos de material
de siembra tratado. Se prefieren mejor unas proporcio-
nes del orden de 0,3 a 3000 g de compuesto activo por
15 cada 50 kilos. Las proporciones más preferidas están
comprendidas entre 2,8 y 1500 g por cada 50 kilos.

Las aplicaciones se realizan con polvos finos, pa-
pillas o soluciones. Estos tratamientos protegen las
propias partes tratadas contra los daños debidos a los
20 hongos, ácaros o a ambos y, además, comunican una pro-
longada protección contra ambos tipos de pestes a las
nuevas plantas resultantes.

Las proporciones preferidas de aplicación de los
compuestos de esta invención al follaje, tallos y fru-
25 tos de las plantas vivas varían entre 0,012 a 60 kg de

339900



1967

1 ingrediente activo por hectárea. Se prefieren mejor
unas proporciones del orden de 0,025 a 30 kg por hec-
tárea y las proporciones más preferidas están compren-
didas entre 0,05 y 15 kg por hectárea. Dentro de este
5 intervalo, la cantidad óptima depende de diversas va-
riables conocidas por los expertos en la técnica de
protección de plantas. Estas variables incluyen, aun-
que no se limitan a ellas, la enfermedad que va a con-
trolarse, las condiciones atmosféricas esperadas, el
10 tipo de cultivo, el grado de desarrollo del cultivo y el
intervalo entre las aplicaciones. Puede ser necesario
repetir las aplicaciones dentro de la gama dada una
o muchas más veces a intervalos de 1 a 60 días.

Las proporciones preferidas para las aplicaciones
15 por inmersión de las raíces de las plantas vivas están
comprendidas entre 0,5 y 18.000 g de ingrediente acti-
vo por cada 380 litros de agua u otro vehículo líquido.
Se prefieren mejor proporciones del orden de 4,5 a 9000 g
por cada 380 litros y las proporciones más preferidas
20 son del orden de 45 a 4500 g por cada 380 litros.

Las proporciones preferidas para la inyección en
las raíces o tallos de las plantas vivas son del orden
de 0,01 a 10.000 partes por millón de agua u otro vehí-
culo líquido. Se prefieren mejor unas proporciones com-
25 prendidas entre 0,1 y 5000 partes por millón. Las pro-

339900



1967

1 porciones más preferidas están comprendidas entre 1 y 1000 partes por millón.

Las partes de la planta tales como frutos, tubérculos, bulbos, raíces y similares, recolectadas para
5 alimentos o piensos, se protegen de la descomposición y otro deterioro causados por los hongos o ácaros durante la transformación, distribución y almacenamiento, mediante tratamiento con un compuesto activo de esta in
vención. Las partes de la planta que se van a proteger
10 de esta forma pueden ser sumergidas en un baño líquido que contiene el ingrediente activo, espolvoreadas con una preparación finamente dividida del ingrediente activo, pulverizadas, atomizadas con un aerosol que contiene el compuesto o cubiertas con materiales de envoltura o empaquetado impregnados con el compuesto activo.
15

Si se emplea un baño líquido, puede contener una cantidad de ingrediente activo comprendida entre 1 y 5000 partes por millón del peso del fluido. Una gama de proporciones mejor preferida para el baño es de 5 a
20 2500 partes por millón y la gama más preferida es de 10 a 1000 partes por millón.

Los polvos finamente divididos, así como los materiales de envoltura o empaquetado utilizados para este tipo de aplicación pueden contener de 0,01 a 10 % de
25 ingrediente activo. Se prefieren mejor proporciones com

339900



1967

1 prendidas entre 0,1 y 5 % y las proporciones más pre-
feridas están comprendidas entre 0,2 y 2,5 %.

5 La madera, el cuero, los tejidos, el cartón de pul-
pa de madera, el papel y otros materiales industriales
de naturaleza orgánica pueden ser protegidos contra la
descomposición o decoloración por los hongos y contra
la infestación por los ácaros, recubriéndolos, incorpo-
rando o impregnándolos con una cantidad eficaz de uno
o más de los compuestos de esta invención. El recubri-
10 miento puede conseguirse por inmersión, pulverización,
inundación, atomización (con un aerosol) o espolvoreo
del material a ser protegido, con una composición adecua-
da que contenga el ingrediente activo. Las proporciones
de uso preferidas de ingrediente activo en la prepara-
15 ción de tratamiento realmente aplicada al material que
se va a proteger están comprendidas entre 0,025 y 95 %
en peso. Se prefieren mejor proporciones del orden de
0,05 a 50 %, siendo la más preferida una proporción com-
prendida entre 0,1 y 25 %.

20 Cuando se van a emplear procedimientos de incorpo-
ración o impregnación, las proporciones de uso pueden
ser expresadas como cantidad de ingrediente activo in-
troducida en el material que se va a proteger. Las pro-
porciones de uso preferidas para estos tipos de aplica-
25 ciones están comprendidas entre 0,001 y 30 % en peso de

339900



7 Abr. 1967

1 ingrediente activo en el producto final. Se prefieren
mejor las proporciones comprendidas entre 0,005 y 15 %,
siendo las proporciones más preferidas las comprendidas
entre 0,01 y 7 %.

5 Las maletas, zapatos, cortinas para duchas, alfom-
bras, estereras, prendas de vestir y otros útiles artícu-
los domésticos, públicos o industriales, se protegen con
tra la putrefacción, las manchas causadas por los hongos
y el desarrollo antiestético de mohos, así como de la
10 infestación por ácaros, mediante los compuestos activos
de esta invención. También aquí se puede obtener una pro-
tección superficial o profunda. El tratamiento superfi-
cial se realiza mediante inmersiones, lavados, pulveri-
zaciones, aerosoles o aplicaciones de polvos finos. El
15 tratamiento profundo se consigue mediante soluciones pe-
netrantes. Las pulverizaciones, inmersiones y lavados
contienen el compuesto activo de esta invención en una
proporción de 10 a 5000 partes por millón. Los fluidos
para la aplicación mediante aerosol y los polvos finamen-
20 te divididos, contienen de 0,1 a 20 % en peso. Las solu-
ciones penetrantes en disolventes contienen una canti-
dad de ingrediente activo que produce un depósito de 5
a 20.000 partes por millón en el material que se va a
proteger.

25 Las superficies pintadas pueden protegerse contra

339900



1 las manchas antiestéticas y el desarrollo de mohos in
corporando a la formulación de pintura, antes de su
aplicación, de 5 a 20.000 partes por millón de un com-
puesto activo de esta invención. Se prefieren mejor
5 las proporciones comprendidas entre 10 y 10.000 partes
por millón y las proporciones más preferidas están com-
prendidas entre 20 y 5000 partes por millón. Estos tra-
tamientos con los compuestos de esta invención prote-
gen también la pintura, mientras se encuentra todavía
10 en el bote, del deterioro por los hongos.

Los daños causados por los ácaros a los productos
orgánicos almacenados tales como granos, semillas, bul-
bos, tubérculos, carne o pieles de animales se mantie-
nen en un nivel mínimo tratando con uno o más de los
15 compuestos activos los suelos, paredes, secciones y
otras partes de los almacenes u otras estructuras. Las
aplicaciones se realizan mediante el uso de polvos fi-
nos, pulverizaciones o aerosoles, estándole comprendidas
las proporciones de uso preferidas entre 0,05 y 1000 g
20 de compuesto activo de esta invención por cada 93 m² de
la superficie que se desea mantener libre de una popu-
lación excesiva de ácaros.

Como se ha establecido previamente, los compues-
tos de esta invención son especialmente adecuados para
25 uso en plantas vivas. La aplicación al follaje, tallos

339900



ABR. 1967

1 y frutos de las plantas a las proporciones indicadas
más arriba se realiza generalmente empleando pulveri-
zaciones, polvos o aerosoles que contienen la canti-
dad adecuada de ingrediente activo. Para el control
5 de ácaros y hongos que se encuentran presentes con re-
gularidad, con frecuencia se inician las aplicaciones
antes de la época en que realmente se presenta el pro-
blema y se prosiguen siguiendo un programa previamen-
te establecido. Este procedimiento se denomina "pre-
10 ventivo" o "protector".

Con los compuestos de esta invención, también
puede conseguirse un control eficaz de las enfermeda-
des de las plantas realizando las aplicaciones después
de hacerse presentes. Los micelios de los hongos den-
15 tro del tejido de la planta son realmente destruidos.
Esta acción o efecto se denomina "curativa" o "erradi-
cadora" y permite al usuario realizar considerables
ahorros.

El control curativo de las enfermedades de las
20 plantas con los compuestos de esta invención se mejora
si las partes tratadas de la planta se humedecen duran-
te uno o más periodos de 2 a 12 horas cada uno, poco
después de haber aplicado el compuesto activo. Con fre-
cuencia ésto se consigue gracias al lento secado de un
25 tratamiento de atomización original o a las lluvias,

339900



1 lloviznas, nieblas o rocíos naturales. En otras cir-
cunstancias, tales como durante los periodos de se-
quia o en cobijos tales como invernaderos, es necesa-
rio mantener húmedas las plantas mediante algún esfuer-
5 zo especial, para obtener los mejores resultados.

Cuando se aplican los compuestos de esta invención,
puede mejorarse su actividad mediante el uso de ciertos
coadyuvantes por ejemplo en el agua en la que se disper-
san los fungicidas bencimidazólicos. Estos coadyuvantes
10 pueden ser agentes superficialmente activos, aceites, hu-
mectantes, enzimas, hidratos de carbono y ácidos orgáni-
cos. Mejoran el comportamiento en tubérculos, en el fo-
llaje, en el tratamiento utilizado para aplicación por
inmersión a los raíces de plantas vivas, en el caso de
15 líquidos utilizados para inyección en las raíces o ta-
llos de plantas vivas o en las mezclas utilizadas para
tratar frutos, tubérculos, bulbos, raíces y similares
después de cosechados.

Los agentes superficialmente activos que mejoran el
20 control de los hongos y ácaros mediante los compuestos
de esta invención comprenden las aminas y amidas sulfo-
natadas y sulfatadas, derivados de difenilsulfonato, al-
coholes etoxilados, alquilfenoles etoxilados, ácidos gra-
sos etoxilados, ésteres grasos y aceites etoxilados, com-
25 binaciones de óxido de polietileno y óxido de polipropile-

339900



1 no, alquilsulfonatos, agentes superficialmente activos
fluocarbonados, ésteres del glicerol, sulfatos de alco-
holes etoxilados, ésteres glicólicos, isetionatos, al-
quilfenoles etoxilados sulfatados, derivados de lanoli-
5 na, lecitina y derivados de lecitina, alcanolamidas, de-
rivados fosfatados, monogliceridos y derivados, cuater-
narios, derivados de sorbitano y sorbitol, sulfosucci-
natos, sulfatos de alcohol, ésteres grasos sulfatados,
aceites y ácidos grasos sulfatados y sulfonatados, ben-
10 cenosulfonatos de alquilo, imidazolinas, tauratos, mer-
captanos etoxilados, aminas y amidas etoxiladas, resi-
nas ftálico-glicerol-alquídicas modificadas y materiales
análogos. Entre los aceites se encuentran los aceites
y triglicéridos alifáticos no fitotóxicos, para pulveri-
15 zaciones, con o sin emulsionante para permitir la dis-
persión en el agua. También son útiles los agentes hu-
mectantes tales como glicerina o etilenglicoles, enzi-
mas tales como bromelina e hidratos de carbono tales co-
mo glucosa, lactosa y dextrosa. Los ácidos orgánicos de
20 interés son los ácidos glicólicos y glucónico. Aunque
no es conocida la forma exacta en la que estos aditivos
mejoran el comportamiento de los fungicidas de esta in-
vención, el efecto es, no obstante, sorprendente y es
posible que estos aditivos mejoren la penetración dentro
25 de la planta o los traslados a través de la misma de los



1 fungicidas de esta invención.

Los agentes superficialmente activos preferidos para mejorar la actividad fungicida y ácaro-ovicida de estos compuestos son productos tales como dioctilsulfosuccinato sódico ("Aerosol" OT y "Aerosol" OT-B) mezclas de sulfonatos aromáticos y derivados de óxido de etileno ("Agrimul" GM, "Agrimul" A-100, "Agrimul" N-100, "Emcol" H50A, "Emcol" H53), oleato/laurato de polioxietilén sorbitol ("Atlox" 1045A), laurilsulfato sódico ("Duponol" ME), aceites vegetales polioxietilados ("Emulphor" EL719), derivados de lecitina ("Emultex" R) ésteres de fosfatos orgánicos complejos ácidos ("Gafac" RE-610; "Victawet"), amidoalquilsulfonatos alifáticos ("Hyfoam" Base II), ésteres de ácido oleico de isetionato sódico ("Igepon" AP78), N-metil-N-oleoiltaurato sódico ("Igepon" T77), sal sódica de laurilo sulfatado y miristil colamida ("Intramine" Y), éster de ácido oleico y polietilenglicol 400 ("Nonisol" 210), dodecibencenosulfonato sódico ("Sul-Fon-Ate" AA 10, "Ultrawet" K), ésteres de polioxietileno con alcoholes de cadena larga ("Surfonic" LR 30, "Alfonic" 1012-6, "Brij" 30, "Tergitol" TMN), condensados de óxido de etileno con condensados de óxido de propileno/etilen-



1 diamina ("Tetronic" 504), ésteres de alcoho-
les polihídricos ("Trem" 014), resinas itáli-
co-glicerol-alquídicas modificadas ("Triton"
B 1956), cuaternarios ("Zelec" DP), condensa-
5 do de alquilfenol y óxido de etileno ("Dowfax"
9N4, "Dowfax" 9N10, "Hyonic" 9510, "Tergitols")
y similares.

Los ejemplos dados entre paréntesis son
ilustrativos y con ello no se excluyen otros
10 productos comerciales no citados aquí. En "De-
tergents and Emulsifiers", 1965 Annual, o 1966
Annual, publicado por John W. McCutcheon Inc.,
236 Mt. Kemble Avenue, Morristown, New Jersey,
se encuentran listas de ejemplos de otros agen-
15 tes superficialmente activos en cada una de es-
tas diversas categorías.

Los aceites preferidos comprenden acei-
tes para pulverizaciones tales como "Orchex"
796, que se ha hecho emulsionable con "Triton"
20 X-45, aceite de castor hecho emulsionable con
"Triton" X-114, aceite de maiz hecho emulsiona-
ble con "Triton" X-114, Volok Oil número 70,
Sunoco Oil Número 7E y aceites similares para
pulverizaciones no fitotóxicos de origen vegetal,
25 animal, o mineral.

339900



1 Las proporciones preferidas de estos agentes
superficialmente activos, cuando se usan en pulve-
rificaciones, están comprendidas entre 10 y 10.000
partes por millón de fluido pulverizador. Se pre-
5 fieren mejor unas proporciones del orden de 30 a
3.000 partes por millón y las proporciones más pre-
feridas son las comprendidas entre 100 y 1.000 par-
tes por millón.

10 Para los polvos finamente divididos, las pro-
porciones preferidas de agentes superficialmente
activos están comprendidas entre 1.000 y 300.000 par-
tes por millón de material realmente aplicado. Se
prefieren mejor unas proporciones del orden de 5.000
a 200.000 partes por millón, siendo las proporciones
15 más preferidas las comprendidas entre 10.000 y 100.000
partes por millón.

20 Como se ha mencionado previamente, los compues-
tos de la invención son sistémicos. Para estas apli-
caciones, la presencia de un agente superficialmente
activo en la pulverización o polvo aumenta la ac-
tividad. Las proporciones de empleo de agentes su-
perficialmente activo aquí son las mismas que para
las pulverizaciones y polvos finos para el control
preventivo o curativo que se han discutido más arriba.
25 El efecto sistémico debido al tratamiento de las par-



1 tes aéreas también se intensifica humedeciendo las su
perficies tratadas durante uno o más periodos de 2 a
12 horas cada uno.

5 El control sistémico de ácaros y hongos en las
plantas se consigue también mediante aplicaciones a las
semillas, tubérculos, bulbos u otras partes reproductoras
antes de la plantación, así como por aplicación del
producto químico al terreno en el que las plantas a pro
teger están, o estarán, desarrollándose. La aplicación
10 a las partes reproductoras antes de la plantación se
realiza mediante el uso de pulverizaciones, inmersiones,
polvos finos o aerosoles que contienen uno o más de los
compuestos de esta invención. El tratamiento del terre-
no se realiza mediante mezcla física antes de la plan-
15 tación, distribución en el surco en el momento de la
plantación, aplicación al agua de trasplante, coloca-
ción en el suelo de una banda o lámina con equipo espe-
cializado, inyección a través del agua de irrigación o
por distribución sobre la superficie del campo.

20 Las composiciones fungicidas y ácaro-ovicidas
del invento contienen, en cantidad suficiente para
ejercer una acción fungicida o ácaro-ovicida, uno o más
compuestos de esta invención en mezcla con un material
que actúa de vehículo o un agente acondicionador del
25 tipo utilizado y comúnmente denominado en la técnica.

339900



1967.

1 coadyuvante o modificador. Los tipos generales de
coadyuvantes aplicables a los compuestos de esta in
vención son sólidos inertes, disolventes orgánicos
líquidos, diluyentes acuosos o líquidos orgánicos y
5 agentes superficialmente activos. Las formulaciones
adaptadas para una aplicación rápida y eficiente uti-
lizando el equipo aplicador convencional se preparan
formulando los compuestos de esta invención con coad-
yuvantes adecuados por mezcla, molienda, agitación u
10 otros procedimientos comunes. Normalmente, el ingre-
diente activo constituye del 1 al 95 % en peso de la
composición fungicida o ácaro-ovicida.

Las composiciones sólidas pueden estar en forma
de polvos dispersables en agua, polvos finos, píldoras
15 y gránulos. Los polvos dispersables en agua son parti-
cularmente útiles y pueden ser preparados mediante sen-
cillas operaciones de mezclado y molienda, pudiendo ser
utilizados como tales, diluidos con sólidos inertes pa-
ra formar polvos finos o gránulos, o suspendidos en un
20 medio líquido adecuado para su aplicación por pulveri-
zación o por tratamiento de las semillas. Los polvos
contienen habitualmente el ingrediente activo en mez-
cla con cantidades variables de agentes acondiciona-
dos, agentes superficialmente activos y estabilizantes.
25 Los tipos de diluyentes adecuados para los polvos moja-

339900



27

1 bles de esta invención son arcillas, como caolín, tie-
rra de diatomáceas y también sílices sintéticas y si-
licatos. También pueden emplearse diluyentes que han
5 sufrido un tratamiento para convertirse en superfi-
cialmente activos, tal como carbonato cálcico reves-
tido de ácido orgánico. También pueden utilizarse di-
luyentes de origen orgánico tales como harina de cá-
s- cara de nuez.

El ingrediente activo constituye habitualmente
10 del 25 al 90 % aproximadamente de estas composiciones
en polvo mojable. Estos polvos mojables también pue-
den convertirse en polvos finos, conteniendo 1-25% de
material activo, mezclando o moliendo con pirofilita,
cenizas volcánicas y otros sólidos inertes densos, de
15 rápida sedimentación. Alternativamente, pueden prepa-
rarse polvos finamente divididos moliendo los diluyen-
tes en forma de polvo fino con el ingrediente activo o
preparando concentrados de polvo fino para su poste-
rior dilución. Estos concentrados de polvo fino pueden
20 contener de 80 a 95 % de ingrediente activo, mezclado
y molido con diluyentes y, si se desea, pequeñas can-
tidades de agentes superficialmente activos.

Para las composiciones granulares de esta in-
vención, los vehículos más adecuados son de dos tipos.
25 El primero está constituido por gránulos preformados,

339900



1 porosos y absorbentes, tales como arcillas de caoli-
nita granular preformada y tamizada, vermiculita gra-
nular, térmicamente expandida y tamizada o productos
botánicos granulares. Sobre cualquiera de ellos pue-
5 de pulverizarse una solución o suspensión acuosa del
agente activo, a concentraciones de hasta 25 % en peso
del peso total. Además del componente activo, las so-
luciones o suspensiones pueden contener agentes su-
perficialmente activos y también aglutinantes, tales
10 como almidón hinchado, para favorecer la adhesión de
las pequeñas partículas de producto dispersado a los
gránulos secos. Estos materiales adhesivos pueden ser
también agentes superficialmente activos e incluyen
productos tales como alcohol polivinílico, ligninsul-
15 fonato cálcico y magnésico en mezcla con azúcares de
madera, emulsiones de acrilato y asfalto, abietatos,
etc. También pueden utilizarse para mejorar la adhe-
sión aceites u otros líquidos no volátiles como los
glicoles.

20 El segundo tipo adecuado de vehículo son las ar-
cillas caoliníticas pulverizadas o las arcillas ben-
toníticas en las formas sódicas, cálcicas o magnési-
cas. Estas arcillas se mezclan con los componentes
activos, y optativamente con los agentes superficial-
25 mente activos, para dar mezclas que se granulan y se-

339900



1 can para dar un material granular en cuya masa está
distribuido uniformemente el componente activo. Es-
tos gránulos pueden prepararse también con del 25 al
30 % en peso de componente activo, pero más frecuen-
5 temente se aconseja, para conseguir una distribu-
ción óptima, una concentración alrededor del 10 %
en peso. Pueden prepararse composiciones similares
extruyendo la mezcla en presencia de humedad y con-
virtiendo las extrusiones en gránulos o píldoras me-
10 diante una combinación adecuada de operaciones de cor-
tado, secado y machacado. Las composiciones granula-
res de esta invención presentan la máxima utilidad
en una gama de tamaños de 15-60 mallas.

Las composiciones líquidas en las que se emplea
15 uno o más de los compuestos activos de esta invención
se preparan mezclando el ingrediente activo con un
medio diluyente líquido adecuado. El ingrediente
activo puede estar en solución o en suspensión en el
medio líquido. Son típicos de los medios líquidos que
20 pueden ser utilizados el agua, los aceites parafíni-
cos para pulverización, los naftalenos alquilados, el
xileno, los alcoholes, los hidrocarburos clorados y
las cetonas. El ingrediente activo constituye habi-
tualmente del 0,5 al 50 % aproximadamente de estas
25 composiciones líquidas. Además, pueden encontrarse

339900



1 presentes agentes superficialmente activos, particularmente emulsionantes, para favorecer la suspensión o dispersión o para emulsionar la composición en agua.

5 Las composiciones de la invención, especialmente los líquidos y los polvos mojables, contienen como agente acondicionador uno o más agentes superficialmente activos, en cantidades suficientes para convertir una composición dada en fácilmente dispersa-
10 ble en agua o en aceite. Por el término "agente superficialmente activo", se entiende que se incluyen los agentes humectantes, agentes dispersantes, agentes de suspensión y agentes emulsionantes.

Los agentes superficialmente activos adecuados
15 comprenden los tipos aniónico, catiónico y no iónico. En general, los agentes superficialmente activos se encuentran presentes en las composiciones de esta invención en una proporción inferior al 10 % en peso, aunque frecuentemente la cantidad de agente superficialmente activo en estas composiciones es menor del
20 2 % en peso.

Los agentes humectantes preferidos son alquilbencenosulfonatos y alquilnaftalensulfonatos, alcoholes grasos sulfatados, aminas o amidas de ácido,
25 ésteres de ácido de cadena larga del isetonato sodi-

339900



1 co, ésteres de sulfosuccinato sódico, ésteres de áci-
dos grasos sulfatados o sulfonatados, sulfonatos de
petróleo, aceites vegetales sulfonatados y glicoles
acetilénico diterciarios. Los dispersantes prefe-
5 ridos son metilcelulosa, alcohol polivinílico, lig-
ninsulfonatos de sodio, calcio y magnesio, alquilnafta-
talensulfonatos poliméricos, polimetilén-bis-naftalen
sulfonato, naftalensulfonato sódico, derivados de po-
liviñilpirrolidona y N-metil-N-(ácido de cadena larga)
10 -tauratos de sodio.

Los agentes humectantes y dispersantes en es-
tas composiciones en polvo mojable preferidas de es-
ta invención se encuentran presentes habitualmente
a concentraciones comprendidas entre 0,5 % y 5 % en
15 peso aproximadamente. El diluyente inerte completa
la formulación a continuación. En caso necesario,
puede sustituirse del 0,1 % al 1 % en peso del di-
luyente por un inhibidor de la corrosión o por un
agente antiespumante o por ambos. En algunos ca-
20 sos, puede ser ventajoso utilizar cantidades mayo-
res de agentes dispersantes, tales como los lignin-
sulfonatos, en composiciones en polvo mojable, pí-
doras, gránulos, y polvos finamente divididos. En
tales casos, los ligninsulfonatos actúan adicio-
25 nalmente como diluyentes de los polvos y como aglu-

339900



1967

1 tinantes para los gránulos y píldoras.

Los agentes emulsionantes más adecuados para las composiciones líquidas de esta invención son alcoholes alquilaril-polietexilados, productos de condensación de óxido de etileno con alcoholes alquílicos de cadena larga, mercaptanos e aminas, ésteres de sorbitano y ácido graso, ésteres grasos de polietilenglicol, condensados de alquilol graso y amida, sales amínicas de sulfatos de alcoholes grasos y sales solubles en aceite de sulfonatos de petróleo. Con frecuencia se prefieren las mezclas de aceites emulsionantes. Estos agentes emulsionantes pueden constituir del 3 al 10 % en peso de la composición total. No obstante, como se ha descrito anteriormente, pueden utilizarse cantidades mucho mayores de agente emulsionante para dar resultados mejorados.

Los compuestos de esta invención y los aceites, agentes humectantes, enzimas, hidratos de carbono y ácidos útiles para intensificar la actividad fungicida y ácaro-ovicida de estos compuestos pueden combinarse entre sí siguiendo diversos procedimientos. Por ejemplo, el aditivo que puede intensificar la actividad, se puede mezclar con los compuestos de esta invención cuando se están prepa-



1367

1 rando las papillas que van a ser utilizadas para
pulverizaciones. Con frecuencia, también es po-
sible y conveniente producir formulaciones en
las cuales se encuentran presentes en la composi-
5 ción el aditivo y el compuesto de la invención,
quedando la composición lista para su posterior
aplicación. Tales composiciones pueden ser pol-
vos, gránulos, suspensiones o incluso soluciones,
dependiendo de las características físicas y quí-
10 micas de los componentes que se van a preparar.
Los expertos en la técnica comprenderán fácilmente,
a la luz de las enseñanzas anteriores, que las pro-
porciones relativas entre ingrediente activo y adi-
tivos pueden variar dentro de amplios límites. Por
15 ejemplo, el aditivo puede encontrarse presente en
tales mezclas en proporciones comprendidas entre
33 y 10.000 partes por cada 100 partes de los com-
puestos de esta invención. Todavía se prefieren
mejor unas proporciones comprendidas entre 40 y
20 5.000 partes de aditivo por cada 100 partes del in-
grediente activo de la invención y todavía se pre-
fieren mejor unas proporciones comprendidas den-
tro del intervalo comprendido entre 50 a 3.500
partes de aditivo por cada 100 partes de compues-
25 to.

339900



1967

1 Entre los agentes superficialmente activos no
iónicos y aniónicos, los más adecuados para la prepa-
ración de los productos mojables secos de esta inven-
ción son formas sólidas de compuestos conocidos en la.
5 técnica como humectantes y dispersantes. Ocasional-
mente pueden servir como humectantes y dispersantes
compuestos líquidos no iónicos, clasificados primaria-
mente como emulsionantes.

 Además del ingrediente activo de esta invención,
10 tales composiciones pueden contener insecticidas, acar-
ricidas, bactericidas, nematocidas, fungicidas u otros
productos químicos agrícolas tales como agentes estabi-
lizadores del fruto, compuestos aclaradores del fruto,
15 ingredientes fertilizantes y similares, de uso corrien-
te, de forma que las composiciones pueden servir para
otros fines útiles además del control de las infestacio-
nes de hongos y ácaros. A continuación se da una lista
ilustrativa de los productos químicos agrícolas que pue-
den incluirse en las composiciones de los compuestos de
20 esta invención o, adicionalmente, que pueden añadirse a
las pulverizaciones que contienen uno o más de los com-
puestos activos de esta invención.

1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4,4a,5,8,8a-hexahidro-1,4-
endo-exo-5,8-dimetanonaftaleno (aldrin)

25 1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano (lindane)

339900



- 1 2,3,4,5,6,7,8,8-octacloro-4,7-metano-3a,4,7,7a-tetra-
hidroindano
- 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano (DDT)
- 5 1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7-epoxi-1,4,4a,5,6,7,8,8a-
octahidro-1,4-endo-exo-5,8-dimetanonaftaleno (diel-
drin)
- 1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7-epoxi-1,4,4a,5,6,7,8,8a-
octahidro-1,4-endo-endo-5,6-dimetanonaftaleno (en-
drin)
- 10 1(o 3a),4,5,6,6,8,8-heptacloro-3a,4,7,7a-tetrahidro-
4,7-metanoindeno
- 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-metoxifenil)etano (methoxy-
chlor)
- 1,1-dicloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano
- 15 canfeno clorado con un contenido en cloro de 67-69 %
- 2-nitro-1,1-bis(p-clorofenil)butano
- 1-naftil-N-metilcarbamato ("Sevin" ®)
- ácido metilcarbámico, éster con fenol, 4-(dimetilamino)-
3,5-dimetilo
- 20 ácido metilcarbámico, éster con oxima de 1,3-ditiolan-
2-ona
- O-(2-isopropil-4-metilpirimid-6-il)tiofosfato de O,O-
diétilo
- 1-hidroxi-2,2,2-tricloroetilfosfonato de O,O-dimetilo
- 25 S-(1,2-dicarbetoxiétil)dítiofosfato de O,O-dimetilo (ma

339900



- 1 lathion)
O-p-nitrofeniltiofosfato de O,O-dimetilo (methyl parathion)
O-(3-cloro-4-nitrofenil)tiofosfato de O,O-dimetilo
5 O-p-nitrofeniltiofosfato de O,O-dietilo (parathion)
4-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-onorisantemato de di-2-ciclopentilo
O-(2,2-diclorovinil)fosfato de O,O-dimetilo (DDVP)
mezcla constituida por 53,3 % de "Bulan", 26,7 % de
10 "Prolan" y 20,0 % de compuestos afines
O-(2,4,5-triclorofenil)fosforotioato de O,O-dimetilo
S-(4-oxo-1,2,3-benzotriazin-3(4H)-il-metil)fosforotioato de O,O-dimetilo ("Guthion" ®)
anhidrido bis(dimetilamino)fosfonoso
15 O-(2-ceto-4-metil-7-a'-piranil)tiofosfato de O,O-dietilo
tilo
(S-etilmercaptometil)ditiofosfato de O,O-dietilo
arseniato cálcico
aluminofluoruro sódico
20 arseniato de plomo dibásico
sulfito de 2'-cloroetil-1-metil-2-(p-terc-butilfenoxi)-
etilo
azobenceno
2-hidroxi-2,2-bis(4-clorofenil)acetato de etilo
25 O-(2-(etilmercapto)-etil)tiofosfato de O,O-dietilo

339900



1967

- 1 2,4-dinitro-6-sec-butylfenol
toxafeno
O-p-nitrofenilbencenotiofosfonato de O-etilo
4-clorobencenosulfonato de 4-clorofenilo
- 5 p-clorofenil-fenilsulfona
pirofosfato de tetraetilo
1,1-bis(p-clorofenil)etanol
1,1-bis(clorofenil)-2,2,2-tricloroetanol
sulfuro de p-clorofenil-p-clorobencilo
- 10 bis(p-clorofenoxi)metano
3-(1-metil-2-pirrolidil)piridina
éster mixto de los cetoalcoholés piretrolona y cine-
rolona y 2 ácidos de crisantemo
cubeba y derris, raíz completa pulverizada de
- 15 ambas
rianodina
mezcla de alcaloides conocida pbr veratrina
dl-2-alil-4-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona
ácidos monocarboxílicos esterificados con una mezcla
- 20 de cis- y trans-dl-crisantemo
butoxipolipropilenglicol
p-diclorobenceno
éter-2-butoxi-2'-tiocianodietílico
naftaleno
- 25 O-carbamiltiolacetohidroxamato de metilo

339900



1967

- 1 1,1-dicloro-2,2-bis(p-etilfenil)etano
O-(metilcarbamil)tiolacetohidroxamato de metilo
p-dimetilaminobencenodiazosulfonato sódico
quinonoxiaminobenzooxohidrazona
- 5 disulfuros de tetraalquiltiuram tales como disulfuro
de tetrametiltiuram o disulfuro de tetraetiltiuram
sales metálicas de ácido etilen-bis-ditiocarbámico,
por ejemplo sales de manganeso, cinc, hierro y sodio
pentacloronitrobenceno
- 10 acetato de n-dodecilguanidina (dodine)
N-triclorometiltiotetrahidroftalimida (captan)
acetato de fenilmercurio
2,4-dicloro-6-(o-cloroanilina)-s-triazina ("Dyrene" ®)
N-metilmercurio-p-toluensulfonilida
- 15 hidróxidos de clorofenolmercurio
hidróxidos de nitrofenolmercurio
acetato de etilmercurio
2,3-dihidroxipropilmercaptida de etilmercurio
acetato de metilmercurio
- 20 2,3-dihidroxipropilmercaptida de metilmercurio
3,3'-etilen-bis(tetrahidro-4,6-dimetil-2H-1,3,5-tiodi-
azin-2-tiona)
diciandiamida de metilmercurio
N-etilmercurio-p-toluensulfonilida
- 25 1,4-dicloro-2,5-dimetoxibenceno

339900



1967

- 1 sales de metales (por ejemplo hierro, sodio y cinc),
de amonio y de amina de ácidos dialquilditiocarbá-
micos
tetracloronitroanisol
- 5 hexaclorobenceno
hexaclorofeno
metilmercurionitrilo
tetracloroquinina
N-triclorometiltioftalimida
- 10 1,2-dibromo-3-cloropeno
1,2-dibromo-3-cloropropeno
mezcla de dicloropropano y dicloropropeno
dibromuro de etileno
cloropicrina
- 15 dimetilditiocarbamato sódico
tetracloroisofalonnitrilo
ácido 1-bencimidazol carboxílico, éster 2-carboxiamino-
dimetilico
estreptomina
- 20 ácido 2-(2,4,5-triclorofenoxi)propiónico
ácido p-clorofenoxiacético
1-naftalenacetamida y
N-(1-naftil)acetamida.

25 Los productos químicos agrícolas citados consti-
tuyen simplemente ejemplos de los compuestos que pueden

339900

27 APR 1966

1 ser mezclados con los compuestos activos y no se pretende que limiten en modo alguno la invención.

5 El uso de pesticidas como los indicados más arriba en combinación con un compuesto comprendido dentro de los límites de esta invención, algunas veces aumenta grandemente, al parecer, la actividad del compuesto activo. En otras palabras, se observa algunas veces un grado inesperado de actividad cuando se emplea otro pesticida junto con el compuesto activo.

10 Con objeto de que el invento pueda ser mejor comprendido, se ofrecen los siguientes ejemplos. Las cantidades se dan en partes en peso a menos que se especifique lo contrario.

15 En los ejemplos, los Ejemplos 1 a 9 se refieren a la preparación de los compuestos de fórmula III, los Ejemplos 10 a 18 se refieren a la fórmula IV, los Ejemplos 19 a 22 se refieren a la fórmula V, los Ejemplos 23 a 29 se refieren a la fórmula VI y los Ejemplos 30 a 33 se refieren a la fórmula VII.

20 EJEMPLO 1
Preparación de ácido 2-metoxicarbonilamino-1-tiolbencimidazol-carboxílico, éster metílico

25 Un total de 19,1 partes de éster metílico de ácido 2-bencimidazolcarbámico se suspende en 100 partes de cloroformo que contienen 9,3 partes de bicarbonato



1 sódico. Esta mezcla se agita a la temperatura ambien-
te mientras se añaden gradualmente 12,2 partes de clo-
rotiolformiato de metilo. La totalidad de la mezcla
se agita durante toda la noche a la temperatura ambien-
5 te. Se filtra el sólido residual y el filtrado se li-
bera del disolvente por destilación a presión reducida.
Como residuo permanece el éster metílico del ácido 2-
metoxicarbonilamino-1-tiolbencimidazolcarboxílico prác-
ticamente puro.

10 Los siguientes compuestos de fórmula III pueden
prepararse de forma semejante sustituyendo el éster
metílico de ácido 2-bencimidazolcarbámico y el clorotiol-
formiato de metilo del procedimiento descrito más arri-
ba por cantidades equivalentes del éster de ácido 2-ben-
15 imidazolcarbámico apropiadamente sustituido y de tiol-
cloroformiato de alquilo.

ácido 5-clóro-2-(metoxicarbonilamino)-1-tiolbencimida-
zocarboxílico, éster metílico

20 ácido 5-metoxi-2-(metoxicarbonilamino)-1-tiolbencimida-
zocarboxílico, éster isopropílico

ácido 5-(n-butil)-2-(metoxicarboxilamino)-1-tiolbenci-
midazolcarboxílico, éster metílico

ácido 5-isopropil-2-(metoxicarboxilamino)-1-tiolbenci-
midazolcarboxílico, éster n-propílico

25 ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-tiolbencimidazolcarbo-

339900



- 2
- 1 xílico, éster isopropílico
1-[(feniltio)carbonil]-2-bencimidazolcarbamato de iso-
propilo
ácido 5-flúor-2-(metoxicarbonilamino)-1-tiolbencimidá-
5 zolcarboxílico, éster etílico
ácido 1-(2-hidroxietil)-2-(metoxicarbonilimino)-3-tiol-
bencimidazolincarboxílico, éster metílico
ácido 1-metanosulfonil-2-(metoxicarbonilimino)-3-tiol-
bencimidazolincarboxílico, éster metílico
10 ácido 1-butanosulfonil-2-(metoxicarbonilimino)-3-tiol-
bencimidazolincarboxílico, éster metílico
ácido 1-(fenoxicarbonil)-2-(metoxicarbonilimino)-3-
tiolbencimidazolincarboxílico, éster metílico
ácido 1-benzoil-2-(metoxicarbonilimino)-3-tiolbencimi-
15 dazolincarboxílico, éster isopropílico
ácido 1-acetil-2-(metoxicarbonilimino)-3-tiolbencimi-
dazolincarboxílico, éster metílico
ácido 1-butirol-2-(metoxicarbonilimino)-3-tiolbenci-
midazolincarboxílico, éster isopropílico
20 ácido 1-(dietoxifosfinil)-2-(metoxicarbonilimino)-3-
tiolbencimidazolincarboxílico, éster metílico
ácido 1-(dimetoxifosfinotioil)-2-(metoxicarbonilimino)-
3-tiolbencimidazolincarboxílico, éster metílico
ácido 1-triclorometanosulfonil-2-(metoxicarbonilimino)-
25 3-tiolbencimidazolincarboxílico, éster metílico

339900



- 1 ácido 1-(benciloxycarbonil)-2-(metoxycarbonilimino)-
3-tiolbencimidazolincarboxílico, éster metílico
ácido 1-(dodeciloxy-carbonil)-2-(metoxycarbonilimino)-
3-tiolbencimidazolincarboxílico, éster metílico
5 ácido 1-(alquiloxy-carbonil)-2-(metoxycarbonilimino)-
3-tiolbencimidazolincarboxílico, éster metílico
ácido 1-(octadeciloxy-carbonil)-2-(isopropoxy-carbonil-
imino)-3-tiolbencimidazolincarboxílico, éster me-
tílico
10 ácido 2-(2-cianoetiloxycarbonilamino)-1-tiolbencimida-
zolcarboxílico, éster metílico
ácido 2-(2-fluoretiloxycarbonilamino)-1-tiolbencimida-
zolcarboxílico, éster metílico

EJEMPLO 2

15. Preparación de ácido 2-metoxycarbonilamino-1-tionoben-
cimidazolcarboxílico, éster metílico

Un total de 35 partes de éster metílico de ácido
2-bencimidazolcarbámico se suspende en 150 partes de
cloroformo que contienen 17 partes de bicarbonato sódico.
20 Esta mezcla se agita a la temperatura ambiente mien-
tras se añaden gradualmente 20,3 partes de tionocloro-
formiato de metilo. Se forma cloruro sódico sólido que
se separa por filtración. El filtrado se libera de di-
solvente por destilación a presión reducida y el resi-
25 duo es el producto prácticamente puro, es decir éster

339900



1967

1 metílico de ácido 2-metoxicarbonilamino-1-tionobenci-
midazolcarboxílico.

Los siguientes compuestos de fórmula III pueden
prepararse sustituyendo el éster metílico de ácido 2-
5 bencimidazolcarbámico y el tionocloroformiato de meti-
lo por cantidades equivalentes del éster de ácido 2-
bencimidazolcarbámico apropiadamente sustituido y de
tionocloroformiato de alquilo.

10 ácido 1-(propargiloxycarbonil)-2-(metoxicarbonilimino)-
3-tionobencimidazolincarboxílico, éster metílico
ácido 1-(1-octin-3-iloxicarbonil)-2-(metoxicarbonil-
imino)-3-tionobencimidazolincarboxílico, éster me-
tílico

15 ácido 1-(9-decen-1-iloxicarbonil)-2-(metoxicarbonil-
imino)-3-tionobencimidazolincarboxílico, éster me-
tílico

ácido 1-(diatoxifosfinotioil)-2-(metoxicarbonilimino)-
3-tionobencimidazolincarboxílico, éster metílico
20 ácido 1-(1-etinilciclohexiloxicarbonil)-2-(metoxicarbo-
nilimino)-3-tionobencimidazolincarboxílico, éster
metílico

ácido 6-cloro-2-(metoxicarbonilamino)-1-tionobencimida-
zolcarboxílico, éster metílico

25 ácido 5-metil-2-(metoxicarbonilamino)-1-tionobencimida-
zolcarboxílico, éster metílico

339900



- 1 ácido 1-(tetradecaniloxicarbonil)-2-(metoxicarbonil-
amino)-3-tionobencimidazolcarboxílico, éster metí-
lico
- 5 ácido 5-nitro-2-(metoxicarbonilamino)-1-tionobencimida
zolcarboxílico, éster metílico
- ácido 5-bromo-2-(metoxicarbonilamino)-1-tionobencimida
zolcarboxílico, éster metílico
- ácido 5-(n-butoxi)-2-(metoxicarbonilamino)-1-tionoben-
cimidazolcarboxílico, éster metílico
- 10 ácido 1-metil-2-(metoxicarbonilimino)-3-tionobencimida
zolincarboxílico, éster metílico
- ácido 1-(3-etil-3-hexen-5-iloxicarbonil)-2-(metoxi-
carbonilamino)-3-tionobencimidazolcarboxílico, és-
ter metílico
- 15 ácido 2-(metoxicarbonilimino)-3-tionobencimidazolin-
carboxílico, éster oleílico
- ácido 1-ciano-2-(metoxicarbonilimino)-3-tionobencimida
zolincarboxílico, éster isopropílico
- ácido 1-(3-metoxipropil)-2-(metoxicarbonilimino)-3-
20 tionobencimidazolincarboxílico, éster metílico
- ácido 1-(metoxicarbonilmetil)-2-(metoxicarbonilimino)-
3-tionobencimidazolincarboxílico, éster metílico
- ácido 1-(metoxicarboniletíl)-2-(metoxicarbonilimino)-3-
tionobencimidazolincarboxílico, éster metílico
- 25 ácido 5-cloro-6-metil-2-(metoxicarbonilamino)-1-tiono-

339900



367

- 1 bencimidazolcarboxílico, éster metílico
- ácido 6-bromo-1-(4-octen-1-iloxicarbonil)-2-
 (metoxicarbonilamino)-3-tionobencimidazol-
 carboxílico, éster metílico
- 5 ácido 5-nitro-6-cloro-2-(metoxicarbonilamino)-1-
 tionobencimidazolcarboxílico, éster etí-
 lico
- ácido 1-(n-butyl)-2-(metoxicarbonilimino)-3-
 tionobencimidazolincarboxílico, éster me-
 tílico.
- 10 ácido 1-(2-cloroetil)-2-(metoxicarbonilimino)-
 3-tionobencimidazolincarboxílico, éster me-
 tílico
- ácido 2-(2-bromoetoxicarbonilamino)-1-tionoben-
15 imidazolcarboxílico, éster metílico
- ácido 1-(metoxicarbonil)-2-tiolbencimidazolcar-
 bámico, éster metílico
- ácido 2-(2-cloroetoxicarbonilamino)-1-tionoben-
 imidazolcarboxílico, éster metílico.
- 20 ácido 1-butyl/sulfonilcarbamoil-2-(metoxicar-
 bonilimino)-3-tionobencimidazolcarboxi-
 lico, ester 2-clorobutílico
- ácido 1-(dimetilcarbamoil)-2-(metoxicarbonil-
 imino)-3-tionobencimidazolcarboxílico,
25 éster 2-cianoetílico

339900



- 1 Producto
- ácido 2-(etoxicarbonilamino)-1-tionoben-
 cimidazolcarboxílico, éster estearí-
 lico
- 5 ácido 2-(etoxicarbonilamino)-1-tionobenci-
 midazolcarboxílico, éster 2-fluoretí-
 lico
- ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-tionobenci-
 midazolcarboxílico, éster 3-bromopropí-
10 lico
- ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-tionobencimi-
 dazolcarboxílico, éster p-(trifluorme-
 tíl)fenílico
- ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-tionobencimi-
15 dazolcarboxílico, éster p-(metilsulfonil)
 fenílico
- ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-tionobencimi-
 dazolcarboxílico, éster p-isopropoxife-
 nílico
- 20 ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-tionobencimi-
 dazolcarboxílico, éster p-fluorfeníli-
 co
- ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-tionobencimi-
 dazolcarboxílico, éster 9,10-dibromooct-
25 tadecílico



1967

1 para del filtrado a presión reducida para dar un re-
sido de producto prácticamente puro, es decir éster
metílico de ácido 1-metoxicarbonil-2-imino-3-tiolben-
cimidazolincarboxílico, éster metílico.

5 EJEMPLO 4

Preparación de ácido 2-(metoxitiocarbonilamino)-1-ben-
cimidazolcarboxílico, éster metílico

10 Un total de 13,3 partes de 2-aminobencimidazol,
10,2 partes de trietilamina y 100 partes de cloroformo
se agita a la temperatura ambiente mientras se añaden
gradualmente 12 partes de tionocloroformiato de me-
tilo. Esta mezcla se agita durante la noche a la tem-
peratura ambiente y después se extrae dos veces con
agua. De la capa de cloroformo se separa el disolven-
te a presión reducida para dar el éster metílico del
15 ácido 2-tionobencimidazolcarbámico prácticamente puro.

20 Por un procedimiento similar, se hacen reaccio-
nar 10 partes de éster metílico de ácido 2-tionobencimi-
dazolcarbámico con 4,5 partes de cloroformiato de me-
tilo en 100 partes de cloroformo que contienen 5,5 par-
tes de trietilamina. Después de trabajar como antes se
obtiene un éster metílico de ácido 2-(metoxitiocarbo-
nilamino)-1-bencimidazolcarboxílico prácticamente puro.

25 Los siguientes compuestos de fórmula III pueden
prepararse de forma análoga sustituyendo el 2-aminoben-

339900



1 cimidazol y el tionocloroformiato de metilo indicados
más arriba por cantidades equivalentes del 2-aminoben-
cimidazol apropiadamente sustituido y de tionoclorofo-
rmiato de alquilo.

5 ácido 2-(isopropoxitiocarbonilamino)-1-bencimidazolcar-
boxílico, éster tetradecánico

ácido 6-isopropil-2-(metoxitiocarbonilamino)-1-benci-
midazolcarboxílico, éster bencílico

10 ácido 2-(metoxitiocarbonilimino)-3-bencimidazolincar-
boxílico, éster estearílico

ácido 2-(metoxitiocarbonilamino)-1-tionobencimidazol-
carboxílico, éster octadecílico

EJEMPLO 5

Preparación de ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-benci-
15 midazolditiocarboxílico, éster metílico

Sobre una mezcla de 15 partes de éster metílico
de ácido 2-bencimidazolcarbámico en 75 partes de cloro-
formo en la que se encuentran suspendidas 7 partes de
bicarbonato sódico se añaden gradualmente, con agita-
20 ción, 10 partes de ditiocloroformiato de metilo. La
totalidad de la mezcla se agita durante toda la noche a
la temperatura ambiente y después se filtra. Se sepa-
ra el disolvente del filtrado a presión reducida para
dar éster metílico de ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-
25 bencimidazolditiocarboxílico prácticamente puro.

339900



1967

1 Los siguientes compuestos de fórmula III pueden prepararse sustituyendo el éster metílico de ácido 2-bencimidazolcarbámico y el ditiocloroformiato de metilo del procedimiento anterior por cantidades
5 equivalentes de éster de ácido 2-bencimidazolcarbámico apropiadamente sustituido y de ditiocloroformiato de alquilo.

ácido 2-(2-hidroxi-etoxicarbonilamino)-1-ditiobencimidazolcarboxílico, éster metílico

10 ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-bencimidazolditiocarboxílico, éster isopropílico

ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-ditiobencimidazolcarboxílico, éster bencílico

EJEMPLO 6

15 (A) Preparación de ácido 2-ditiobencimidazolcarbámico, éster metílico

Una mezcla de 20 partes de 2-aminobencimidazol, 17,5 partes en peso de trietilamina y 100 partes de cloroformo se agita a la temperatura ambiente mientras
20 se añaden gradualmente 16,5 partes de ditiocloroformiato de metilo. Esta mezcla se agita durante la noche a la temperatura ambiente y después se extrae dos veces con agua. La capa de cloroformo se libera de disolvente por destilación a presión reducida para dar éster
25 metílico de ácido 2-ditiobencimidazolcarbámico prácti-

339900



1967

1 camente puro.

(B) Preparación de ácido 2-[metiltio(tiocarbonil)amino]-1-bencimidazolcarboxílico, éster metílico

5 Por un procedimiento similar se hacen reaccionar 10 partes de éster metílico de ácido 2-ditiobencimidazolcarbámico con 4,5 partes de cloroformiato de metilo en 100 partes de cloroformo que contienen 5 partes de trietilamina. Después de trabajar como antes, se obtiene un éster metílico de ácido 2-[metiltio(tiocarbonil)amino]-1-bencimidazolcarboxílico prácticamente puro.

EJEMPLO 7

Preparación de ácido 2-imino-1-tiol-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dimetílico

15 Se sigue el método del Ejemplo 3 con 11,1 partes de tiolcloroformiato de metilo en sustitución de la misma cantidad de tiorocloroformiato de metilo para preparar éster dimetílico de ácido 2-imino-1-tiol-1,3-bencimidazolindicarboxílico,

EJEMPLO 8

Preparación de ácido 2-cianimino-1-tiol-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dimetílico

20 Una mezcla de 10 partes de éster dimetílico de ácido 2-imino-1-tiol-1,3-bencimidazolindicarboxílico, 25 100 partes de cloroformo y 4,5 partes de bicarbonato

339900



1 sódico se trata con 4,2 partes de bromuro de cianógeno a la temperatura ambiente. Después de agitar durante la noche a la temperatura ambiente, la mezcla se extrae dos veces con agua. La capa de cloroformo se
5 seca y se libera de disolvente por destilación a presión reducida para dar éster dimetílico de ácido 2-cianimino-1-tiol-1,3-bencimidazolindicarboxílico.

EJEMPLO 9

10 Preparación de ácido 2-(metoxicarbonilimino)-1-tiono-3-tiol-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dimetílico

Sobre una mezcla de 26,5 partes de éster metílico de ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-tionobencimidazolcarboxílico, 100 partes de cloroformo y 12 partes
15 de tiolcloroformiato de metilo se añaden gradualmente, a la temperatura ambiente, 12 partes de trietilamina en 25 partes de cloroformo. La mezcla de reacción se agita durante 2 horas a la temperatura ambiente y después se extrae dos veces con agua de hielo. Después de
20 seca, la capa de cloroformo se libera de disolvente por destilación a la temperatura ambiente para dar éster dimetílico de ácido 2-(metoxicarbonilimino)-1-tiono-3-tiol-1,3-bencimidazolindicarboxílico prácticamente
25 te puro.

De forma similar pueden prepararse los siguien-



1967

- 1 tes compuestos de fórmula III sustituyendo el éster metílico de ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-tionobencimidazolcarboxílico y el tiolcloroformiato de metilo por cantidades equivalentes de éster alquílico
- 5 de ácido 2-(alcoxicarbonilimino)-1-tiol o 1-tionobencimidazolcarboxílico y de cloroformiato, tiolcloroformiato o tionocloroformiatos de alquilo.
- ácido 2-metoxicarbonilamino-1-tiol-1,3-bencimidazolidicarboxílico, diéster 1-etil-3-metílico
- 10 ácido 2-metoxicarbonilamino-1-tiono-1,3-bencimidazolidicarboxílico, éster 1,3-dimetílico
- ácido 2-(metoxicarbonilimino)-1-tiono-3-tiol-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dimetílico
- ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1,3-ditiono-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dimetílico
- 15 ácido 2-(butoxicarbonilamino)-1-tiono-3-tiol-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster dimetílico
- ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1,3-ditiol-1,3-bencimidazolindicarboxílico, éster diisopropílico
- 20 ácido 2-bencimidazoltiolcarbámico, éster metílico
- ácido 2-bencimidazoltionocarbámico, éster etílico
- ácido 2-amino-1-bencimidazoltionocarboxílico, éster metílico
- 25 ácido 5-bromo-6-metil-1-alil-2-(metoxicarbonilimino)-3-tiolbencimidazolincarboxílico, éster metílico



1967

1 ácido 5-bromo-6-nitro-1-propargil-2-(metoxicarbonil-
imino)-3-tionobencimidazolincarboxílico, éster
bencílico

5 ácido 1-(oleiloxycarbonil)-2-(metoxicarbonilimino)-
3-tiolbencimidazolincarboxílico, éster metílico

EJEMPLO 10

Preparación de 1-(butilcarbamoil)-2-bencimidazolcar- bamato de metilo

10 Sobre una papilla de 19,1 partes de 2-bencimi-
dazolcarbamato de metilo y 600 partes de cloroformo
se añaden 9,9 partes de isocianato de n-butilo. La
mezcla de reacción se agita a la temperatura ambiente
hasta que se forma una solución transparente o hasta
que solamente se encuentra presente una pequeña canti-
dad de sólido.

15 Los sólidos presentes se separan por filtración.
El disolvente se separa del filtrado a presión reduci-
da y se obtiene 1-(butilcarbamoil)-2-bencimidazolcarba-
mato de metilo prácticamente puro triturando el sólido
20 blanco residual con hexano y recogiendo el producto
por filtración.

25 Los siguientes compuestos se preparan siguiendo
el procedimiento descrito más arriba sustituyendo el
isocianato de n-butilo por el isocianato indicado. La
tabla muestra no solamente las proporciones relativas



1967

1. de los isocianatos indicados necesarias para 19,1 partes en peso de 2-bencimidazolcarbamato de metilo, sino también el producto obtenido.

Isocianato

Partes en peso	Nombre	Producto
8,5	isocianato de propilo	1-(propilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
8,5	isocianato de isopropilo	1-(isopropilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
10 7,1	isocianato de etilo	1-(etilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
8,2	isocianato de alilo	1-(alilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
14,2	isocianato de benzilo	1-(benzoilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
15 16,0	isocianato de tricloroacetilo	1-(tricloroacetilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
5,7	isocianato de metilo	1-(metilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
12,7	isocianato de hexilo	1-(hexilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
20 12,5	isocianato de ciclohexilo	1-(ciclohexilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
13,9	isocianato de 2-metilciclohexilo	1-[(2-metilciclohexil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de metilo
13,9	isocianato de ciclohexilmetilo	1-[(ciclohexilmetil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de metilo

25

339900



Abk. 1967

1

Isocianato

Partes en peso	Nombre	Producto
5	15,5 isocianato de 4-metoxiciclohexilo	1-[(4-metoxiciclohexil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de metilo
	15,5 isocianato de octilo	1-(octilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
	11,1 isocianato de ciclopentilo	1-(ciclopentilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
10	13,7 isocianato de 2-norbornanilo	1-[(2-norbornanil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de metilo
	15,3 isocianato de ciclooctilo	1-(ciclooctilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
	13,3 isocianato de bencilo	1-(bencilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
15	14,7 isocianato de p-metilbencilo	1-[(p-metilbencil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de metilo
	12,3 isocianato de furfurilo	1-(furfurilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
	11,9 isocianato de fenilo	1-(fenilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
20	13,3 isocianato de o-tolilo	1-[(o-tolil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de metilo
	13,3 isocianato de m-toluilo	1-[(m-toluil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de metilo
	13,3 isocianato de p-tolilo	1-[(p-tolil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de metilo

25

339900



1967

1 Isocianato

Partes en peso	Nombre	Producto
5 15,4	isocianato de o-clorofenilo	1-[(o-clorofenil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de metilo
15,4	isocianato de p-clorofenilo	1-[(p-clorofenil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de metilo
16,1	isocianato de p-isopropilfenilo	1-[(p-isopropilfenil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de metilo
10 17,5	isocianato de p-terc-butilfenilo	1-[(p-terc-butilfenil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de metilo
14,7	isocianato de 3,4-xililo	1-[(3,4-xilil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de metilo
14,9	isocianato de p-metoxifenilo	1-[(p-metoxifenil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de metilo
15 14,9	isocianato de o-metoxifenilo	1-[(o-metoxifenil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de metilo
19,1	isocianato de p-butoxifenilo	1-[(p-butoxifenil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de metilo
19,8	isocianato de p-bromofenilo	1-[(p-bromofenil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de metilo
20 13,7	isocianato de o-fluorfenilo	1-[(o-fluorfenil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de metilo
14,4	isocianato de p-cianofenilo	1-[(p-cianofenil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de metilo
17,7	isocianato de p-(metoxicarbonil)-fenilo	1-[(p-metoxicarbonil-fenil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de metilo

25

339900

27



1 Isocianato		
Partes en peso	Nombre	Producto
5 19,1	isocianato de p-(etoxicarbonil)-fenilo	1-[(p-etoxicarbonil-fenil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de metilo
16,4	isocianato de p-nitrofenilo	1-[(p-nitrofenil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de metilo
16,4	isocianato de m-nitrofenilo	1-[(m-nitrofenil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de metilo
10 18,8	isocianato de 3,4-diclorofenilo	1-[(3,4-diclorofenil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de metilo
16,8	isocianato de 3-cloro-4-metilfenilo	1-[(3-cloro-4-metilfenil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de metilo
12,9	isocianato de etoxicarbonilmetilo	1-(etoxicarbonilmetil-carbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
15 14,3	isocianato de etoxicarboniletilo	1-(etoxicarboniletil-carbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
11,5	isocianato de metoxipropilo	1-(metoxipropil-carbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
10,6	isocianato de 2-cloroetilo	1-[(2-cloroetil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de metilo
20 9,9	isocianato de isobutilo	1-(isobutilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
23,0	isocianato de octadecilo	1-(octadecilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
21,1	isocianato de dodecilo	1-(dodecilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
25 19,4	isocianato de 9-decenilo	1-(9-decenilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo

339900



1987

1 EJEMPLO 11

Preparación de 1-carbamoil-2-bencimidazolcarbamato de metilo.

5 A una solución de 9,9 partes de fosgeno en 300 partes de tetrahidrofurano se añaden lentamente 19,1 partes de 2-bencimidazolcarbamato de metilo. La mezcla de reacción se agita a la temperatura ambiente durante 1 hora y después se añaden sobre la misma 10,1 partes de trietilamina. Se agita la mezcla de reacción a la
10 temperatura ambiente durante 1 hora y después se separa por filtración el sólido presente. El disolvente se separa del filtrado a presión reducida y se obtiene 1-clorocarbonil-2-bencimidazolcarbamato de metilo prácticamente puro triturando el residuo con hexano y recogiendo
15 el producto por filtración.

Sobre una solución de 12,7 partes de 1-clorocarbonil-2-bencimidazolcarbamato de metilo y 300 partes de cloroformo se añaden lentamente 1,7 partes de amoniacó. Cualquier sólido presente se separa por filtración
20 y el filtrado se lava con agua. La capa de cloroformo se seca y se separa el disolvente a presión reducida. Se obtiene 1-carbamoil-2-bencimidazolcarbamato de metilo prácticamente puro triturando el sólido blanco residual con hexano y recogiendo el producto por filtración.

25 Los siguientes compuestos pueden prepararse si-

339900



1 guiendo el procedimiento anterior, sustituyendo las
12,7 partes de 1-clorocarbonil-2-bencimidazolcarba-
mato de metilo y las 1,7 partes de amoniaco por can-
tidades equivalentes del éster de ácido 1-clorocarbo-
5 nil-2-bencimidazolcarbámico apropiado y la amina sus-
tituída apropiada necesarios para preparar cada uno
de los productos citados.

Producto

- 10 1-(N,N-dimetilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de
metilo
- 1-(N,N-dipropilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de
metilo
- 1-(N,N-dietilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de
metilo
- 15 1-(N,N-dibutilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de
metilo
- 1-(N,N-dihexilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de
metilo
- 20 1-(N-metil-N-octilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de
metilo
- 1-(N-dodecil-N-metilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbama-
to de metilo
- 1-(N-etil-N-metilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de
metilo
- 25 1-(N-hexil-N-metilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato

339900



1967

- 1 de metilo
1-(N-butil-N-etilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato
de metilo
1-(piperidinocarbonil)-2-bencimidazolcarbamato de me-
5 tilo
1-(N,N-dimetilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de
etilo
1-(N,N-dimetilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de
propilo
10 1-(N,N-dimetilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de
butilo
1-(N,N-dimetilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de
pentilo
1-(N,N-dimetilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de
15 hexilo
1-(N,N-dimetilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de
cianoetilo
1-(N,N-dimetilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de
metoxietilo
20 1-(piperidinocarbonil)-2-bencimidazolcarbamato de
etilo
1-(N-ciclohexil-N-etilcarbamoil)-2-bencimidazolcarba-
mato de metilo
1-[N-metil-N-(p-toluoil)carbamoil]-2-bencimidazolcar-
25 bamato de metilo

339900



- 1 1-(morfolinocarbonil)-2-bencimidazolcarbamato de isopropilo
- 1-(N-butil-N-metilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de etilo
- 5 1-(N-ciclohexil-N-etilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de etilo
- 1-(N-butil-N-metilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de isopropilo
- 1-(N-hexil-N-metilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de isopropilo
- 10 1-[N-metil-N-(p-tolil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de isopropilo
- 1-[N-etil-N-(p-tolil)carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de etilo
- 15 1-(N-ciclohexil-N-metilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de isopropilo
- 1-(N-butil-N-metilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de propilo
- 1-[N-metil-N-(p-toluoil)carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de propilo
- 20 1-carbamoil-2-bencimidazolcarbamato de etilo
- 1-carbamoil-2-bencimidazolcarbamato de isopropilo
- 1-carbamoil-2-bencimidazolcarbamato de propilo
- 1-carbamoil-2-bencimidazolcarbamato de butilo
- 25 1-(1-aziridinilcarbonil)-2-bencimidazolcarbamato de

339900



1967

1 metilo

1-(octahidro-1H-azonin-1-ilcarbonil)-2-bencimidazol-
carbamato de metilo

EJEMPLO 12

5 Preparación de 1,3-bis(metilcarbamoil)- Δ ^{2,N}-2-benci-
midazolincarbamato de metilo

Sobre una papilla de 9,6 partes de 2-bencimida-
zolo-carbamato de metilo y 300 partes de cloroformo se
añaden 8,6 partes de isocianato de metilo. La mezcla
de reacción se agita a la temperatura ambiente hasta
10 que se forma una solución transparente o hasta que la
cantidad de sólidos presentes es constante. Cualquier
sólido presente se separa por filtración. El disolven-
te se separa del filtrado a presión reducida y se ob-
tiene 1,3-bis(metilcarbamoil)- Δ ^{2,N}-2-bencimidazolín-
15 carbamato de metilo prácticamente puro triturando el
sólido residual con hexano y recogiendo el producto por
filtración.

Los siguientes compuestos de fórmula IV se pre-
20 paran siguiendo el procedimiento anterior sustituyendo
las 9,6 partes de 2-bencimidazolcarbamato de metilo y
las 8,6 partes de isocianato de metilo por cantidades
equivalentes del éster de ácido 2-bencimidazolcarbámico
y de isocianato necesarios para preparar cada uno de
25 los productos citados.

339900



1 Producto

1,3-bis(butilcarbamoil)- $\triangle^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbama-
mato de metilo

1,3-bis(etilcarbamoil)- $\triangle^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbama
5 to de metilo

1,3-bis(propilcarbamoil)- $\triangle^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbama-
mato de metilo

1,3-bis(pentilcarbamoil)- $\triangle^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbama-
mato de metilo

10 1,3-bis(hexilcarbamoil)- $\triangle^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbama
to de metilo

1,3-bis(octilcarbamoil)- $\triangle^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbama
to de metilo

15 1,3-bis(dodecilcarbamoil)- $\triangle^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbama
mato de metilo

1,3-bis(fenilcarbamoil)- $\triangle^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbama
to de isopropilo

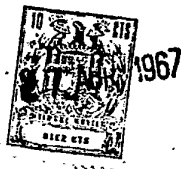
1,3-bis(butilcarbamoil)- $\triangle^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbama-
to de etilo

20 1,3-bis(bencilcarbamoil)- $\triangle^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbama
to de metilo

1,3-bis (p-toluoil)carbamoil - $\triangle^{2,N}$ -2-bencimidazolin-
carbamato de metilo

25 1,3-bis (p-clorofenil)carbamoil - $\triangle^{2,N}$ -2-bencimidazo-
lincarbamato de metilo

339900



- 1 Producto
1,3-bis[(p-metoxifenil)carbamoil]- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbamato de metilo
1,3-bis[(p-toluoil)carbamoil]- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbamato de etilo
5 1,3-bis[(p-metoxicarbonilfenil)carbamoil]- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbamato de metilo
1,3-bis(butilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbamato de isopropilo
10 1,3-bis(etoxicarbonilmetilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbamato de metilo
1,3-bis(metoxipropilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbamato de metilo
1,3-bis(metilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbamato de etilo
15 1,3-bis(propilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbamato de etilo
1,3-bis(etoxicarbonilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbamato de etilo
20 1,3-bis(metilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbamato de butilo
1,3-bis(butilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbamato de butilo
25 1,3-bis(butilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbamato de metoxietilo



1967

EJEMPLO 13

Preparación de 1-(butilcarbamoil)-3-(metilcarbamoil)-

 Δ 2,N-2-bencimidazolincarbamato de metilo

Sobre una solución de 12,4 partes de 1-(metilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo y 300 partes de cloroformo se añaden 5,0 partes de isocianato de butilo. La mezcla de reacción se agita a la temperatura ambiente hasta que se obtiene una solución transparente o hasta que la cantidad de sólidos presentes es constante. Cualquier sólido presente se separa por filtración. El disolvente se separa del filtrado a presión reducida y se obtiene 1-(butilcarbamoil)-3-(metilcarbamoil)-

Δ 2,N-2-bencimidazolincarbamato de metilo prácticamente puro triturando el sólido residual con hexano y recogiendo el producto por filtración.

Los siguientes compuestos se preparan siguiendo el procedimiento anterior, sustituyendo el isocianato de butilo por las proporciones relativas del isocianato indicado más adelante necesarias para 12,4 partes de 1-(metilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo. También se da el producto obtenido.

339900



1967

	Isocianato		
	Partes en peso	Nombre	Producto
1			
5	4,3	isocianato de propilo	1-(metilcarbamoil)-3-(propilcarbamoil)- Δ ^{2,N} -2-bencimidazolín-carbamato de metilo
	6,4	isocianato de hexilo	1-(hexilcarbamoil)-3-(metilcarbamoil)- Δ ^{2,N} -2-bencimidazolín-carbamato de metilo
	6,3	isocianato de ciclohexilo	1-(ciclohexilcarbamoil)-3-(metilcarbamoil)- Δ ^{2,N} -2-bencimidazolín-carbamato de metilo
10	7,0	isocianato de 4-metilciclohexilo	1-(metilcarbamoil)-3-[(4-metilciclohexil)carbamoil]- Δ ^{2,N} -2-bencimidazolín-carbamato de metilo
	6,7	isocianato de bencilo	1-(bencilcarbamoil)-3-(metilcarbamoil)- Δ ^{2,N} -2-bencimidazolín-carbamato de metilo
15	6,0	isocianato de fenilo	1-(metilcarbamoil)-3-(fenilcarbamoil)- Δ ^{2,N} -2-bencimidazolín-carbamato de metilo
	6,7	isocianato de p-toluoilo	1-(metilcarbamoil)-3-[(p-toluoil)carbamoil]- Δ ^{2,N} -2-bencimidazolín-carbamato de metilo
	7,7	isocianato de p-clorofenilo	1-[(p-clorofenil)-carbamoil]-3-(metilcarbamoil)- Δ ^{2,N} -2-bencimidazolín-carbamato de metilo
20	7,5	isocianato de parametoxifenilo	1-[(p-metoxifenil)carbamoil]-3-(metilcarbamoil)- Δ ^{2,N} -2-bencimidazolín-carbamato de metilo
	7,2	isocianato de p-cianofenilo	1-[(p-cianofenil)-carbamoil]-3-(metilcarbamoil)- Δ ^{2,N} -2-bencimidazolín-carbamato de metilo
25	8,9	isocianato de p-(metoxicarbonil)-fenilo	1-[(p-metoxicarbonil)-fenilo]-carbamoil-3-(metilcarbamoil)- Δ ^{2,N} -2-bencimidazolín-carbamato de metilo

339900



Oct 1967

1. Isocianato

Partes en peso	Nombre	Producto
8,2	isocianato de p-nitrofenilo	1-(metilcarbamoil)-3-(p-nitrofenil)-carbamoil- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbamato de metilo
6,5	isocianato de etoxicarbonilmetilo	1-(etoxicarbonilmetil-carbamoil)-3-(metilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbamato de metilo
5,8	isocianato de metoxipropilo	1-(metoxipropilcarbamoil)-3-(metilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbamato de metilo

10.

EJEMPLO 14

Los siguientes compuestos se preparan siguiendo el método del Ejemplo 13 sustituyendo las 12,4 partes de 1-(metilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo y las 5,0 partes de isocianato de butilo por las cantidades equivalentes del éster de ácido 1-(carbamoil sustituido)-2-bencimidazolcarbámico y de isocianato necesarios para preparar cada uno de los productos citados a continuación.

Producto

20

1-(butilcarbamoil)-3-(metil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbamato de etilo

1-(hexilcarbamoil)-3-(alil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbamato de etilo

25

1-(metilcarbamoil)-3-(oetil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbamato de etilo

339900



1967

1 Producto

1-(butilcarbamoil)-3-(etoxicarbonilmetilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$
2-bencimidazolincarbamato de isopropilo

5 1-(etilcarbamoil)-3-(hexilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimida-
zolincarbamato de isopropilo

1-(metoxipropilcarbamoil)-3-(metilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-
bencimidazolincarbamato de metilo

1-(butilcarbamoil)-3-(isopropilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-ben-
cimidadazolincarbamato de metilo

10 1-(etilcarbamoil)-3-(hexilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimida-
zolincarbamato de etilo

1-(metilcarbamoil)-3-[(p-toluoil)-carbamoil]- $\Delta^{2,N}$ -2-
bencimidazolincarbamato de butilo

15 1-(ciclohexilcarbamoil)-3-(etoxicarbonilmetilcarbamoil)-
 $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbamato de butilo

1-(etilcarbamoil)-3-(hexilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimida-
zolincarbamato de cianoetilo

20 1-(butilcarbamoil)-3-(etoxicarbonilmetilcarbamoil)-5,6-
dimetoxi- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbamato de cianoeti-
lo

1-(butilcarbamoil)-3-(metilcarbamoil)-5,6-dicloro- $\Delta^{2,N}$ -
2-bencimidazolincarbamato de cloroetilo

25 1-(etoxicarbonilmetilcarbamoil)-3-[(p-clorofenil)-carba-
moil]-5,6-dipropil- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbamato de
cloroetilo

339900



- 1 Producto
- 1-(metilcarbamoil)-3- [(p-toluoil)-carbamoil] - $\Delta^{2,N-2}$ -
bencimidazolincarbamato de etilo
- 1-(propargil)-3-(metilcarbamoil)- $\Delta^{2,N-2}$ -bencimidazo-
5 lincarbamato de etilo
- 1-(metilcarbamoil)-3- [(p-toluoil)-carbamoil] - $\Delta^{2,N-2}$ -
bencimidazolincarbamato de isopropilo
- 1-(butilcarbamoil)-3-(ciclohexilcarbamoil)- $\Delta^{2,N-2}$ -
bencimidazolincarbamato de isopropilo
- 10 1-(ciclohexilcarbamoil)-3-(hexilcarbamoil)- $\Delta^{2,N-2}$ -
bencimidazolincarbamato de metilo
- 1-(butilcarbamoil)-3- [(p-toluoil)-carbamoil] - $\Delta^{2,N-2}$ -
bencimidazolincarbamato de metilo
- 15 1-(butilcarbamoil)-3-(hexilcarbamoil)- $\Delta^{2,N-2}$ -bencimida
zolin carbamato de metilo

EJEMPLO 15

Preparación de 1-(metilcarbamoil)-3-propionil- $\Delta^{2,N-2}$ -
bencimidazolincarbamato de metilo

20 Sobre una solución de 12,4 partes de 1-(metilcar-
bamoil)-2-bencimidazolincarbamato de metilo y 300 par-
tes de cloroformo se añaden 4,7 partes de cloruro de
propionilo. Después de agitar a la temperatura ambien-
te durante 1 hora, se añaden a la mezcla de reacción
5,1 partes de trietilamina. La mezcla de reacción se
25 agita a la temperatura ambiente durante 2 horas y des-



1 pués se lava con agua y se seca. Se separa el disolven
 te a presión reducida y se obtiene 1-(metilcarbamoil)-
 3-propionil- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbamato de metilo
 5 prácticamente puro triturando el sólido residual con
 hexano y recogiendo el producto por filtración.

Los siguientes compuestos se preparan siguiendo
 el procedimiento anterior sustituyendo el cloruro de
 propionilo por las proporciones relativas del haluro
 de ácido indicado más adelante necesarias para 12,4 par
 10 tes de 1-(metilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de me
 tilo. También se da el producto obtenido.

Haluro de ácido

	Partes en peso	Nombre	Producto
15	4,7	cloroformiato de metilo	2-(metoxicarbonilimino)-3-(metil- carbamoil)-1-bencimidazolincarbo- xilato de metilo
	7,2	cloroformiato de 2-cloroeti lo	2-(metoxicarbonilimino)-3-(metil- carbamoil)-1-bencimidazolincarbo- xilato de 2-cloroetilo
20	5,7	cloruro de clo roacetilo	1-(cloroacetil)-3-(metilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbamato de metilo
	4,8	cloruro de hi- droxiacetilo	1-(hidroxiacetil)-3-(metilcarba- moil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincar- bamato de metilo
	6,2	cloruro de ace toxiacetilo	1-(acetoxiacetil)-3-(metilcarba- moil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincar- bamato de metilo

25

339900



Haluro de ácido		
Partes en peso	Nombre	Producto
5	5,2 cloruro de cianacetilo	1-(cianoacetil)-3-(metilcarbamoil)- Δ 2,N-2-bencimidazolincarbamato de metilo
	7,1 cloruro de benzoilo	1-(benzoil)-3-(metilcarbamoil)- Δ 2,N-2-bencimidazolincarbamato de metilo
	8,8 cloruro de p-clorobenzoilo	1-(p-clorobenzoil)-3-(metilcarbamoil)- Δ 2,N-2-bencimidazolincarbamato de metilo
10	10,1 cloruro de 3,4-diclorobenzoilo	1-(3,4-diclorobenzoil)-3-(metilcarbamoil)- Δ 2,N-2-bencimidazolincarbamato de metilo
	7,8 cloruro de p-toluilo	1-(p-toluil)-3-(metilcarbamoil)- Δ 2,N-2-bencimidazolincarbamato de metilo
15	9,3 cloruro de p-nitrobenzoilo	1-(metilcarbamoil)-3-(p-nitrobenzoil)- Δ 2,N-2-bencimidazolincarbamato de metilo
	8,6 cloruro de p-anisoilo	1-(p-anisoil)-3-(metilcarbamoil)- Δ 2,N-2-bencimidazolincarbamato de metilo
	5,6 clorotioformiato de metilo	2-(metoxicarbonilimino)-3-(metilcarbamoil)-tio-1-bencimidazolincarboxilato de metilo
20	5,8 cloruro de metanosulfonilo	1-(metanosulfonil)-3-(metilcarbamoil)- Δ 2,N-2-bencimidazolincarbamato de metilo
	10,6 cloruro de triclorometanosulfonilo	2-(triclorometano)-1-(metilcarbamoil)-3-bencimidazolcarboxilato de metilo
25	8,1 clorotiofosfato de dimetilo	1-(dimetoxifosfinotioil)-3-(metilcarbamoil)- Δ 2,N-2-bencimidazolincarbamato de metilo

339900



1967

1	<u>Haluro de ácido</u>		
	<u>Partes en peso</u>	<u>Nombre</u>	<u>Producto</u>
5	5,5	cloroformiato de etilo	2-(metoxicarbonilimino)-3-(metilcarbamoil)-1-bencimidazolincarboxilato de etilo
	6,8	cloroformiato de butilo	2-(metoxicarbonilimino)-3-(metilcarbamoil)-1-bencimidazolincarboxilato de butilo
	8,3	cloroformiato de hexilo	2-(metoxicarbonilimino)-3-(metilcarbamoil)-1-bencimidazolincarboxilato de hexilo
10	6,5	cloruro de etanosulfonilo	1-(etanosulfonil)-3-(metilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbamato de metilo
	4,6	cloruro de acrililo	1-(metilcarbamoil)-3-(acriloil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbamato de metilo
15	10,1	bromuro de bromoacetilo	1-(bromoacetil)-3-(metilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbamato de metilo
	3,9	cloruro de acetilo	1-(acetil)-3-(metilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbamato de metilo
	5,2	cloruro de ácido ciclopropano carboxílico	1-(ciclopropanocarbonil)-3-(metilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbamato de metilo
20	7,3	cloruro de ácido ciclohexano carboxílico	1-(ciclohexanocarbonil)-3-(metilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbamato de metilo

EJEMPLO 16

Los siguientes compuestos se preparan siguiendo el método del Ejemplo 15 sustituyendo las 12,4 partes de 1-(metilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo y

339900



1967

1 las 4,7 partes de cloruro de propionilo por cantidades
equivalentes del éster de ácido 1-(carbamoil sustituido)-
2-bencimidazolcarbámico y del reactivo electrofílico ne-
cesarios para preparar cada uno de los productos cita-
5 dos a continuación.

Producto

- 2-(isopropoxicarbonilimino)-3-(butilcarbamoil)-1-benci-
midazolincarboxilato de metilo
- 10 2-(hexoxicarbonilimino)-3-(etilcarbamoil)-1-bencimidazo
linicarboxilato de metilo
- 2-(2-metoxietoxicarbonilimino)-3-(propilcarbamoil)-1-ben-
cimidazolincarboxilato de metilo
- 2-(2-cianoetoxicarbonilimino)-3-(hexilcarbamoil)-1-benci-
midazolincarboxilato de metilo
- 15 2-(2-cloroetoxicarbonilimino)-3-(metilcarbamoil)-1-benci-
midazolincarboxilato de metilo
- 2-(metoxicarbonilimino)-3-(butilcarbamoil)-1-bencimida-
zolincarboxilato de metilo
- 20 2-(metoxicarbonilimino)-3-(hexilcarbamoil)-5(6)-cloro-
1-bencimidazolincarboxilato de metilo
- 2-(metoxicarbonilimino)-3-(butilcarbamoil)-5(6)-nitro-
1-bencimidazolincarboxilato de metilo
- 2-(etoxicarbonilimino)-3-(butilcarbamoil)-1-bencimidazo
linicarboxilato de metilo
- 25 2-(etoxicarbonilimino)-3-(hexilcarbamoil)-1-bencimidazo

339900



1967

1 Producto

lincarboxilato de metilo

2-(metoxicarbonilimino)-3-(butilcarbamoil)-1-bencimida-
zolincarboxilato de etilo

5 2-(etoxicarbonilimino)-3-(hexilcarbamoil)-1-bencimidazo
lincarboxilato de etilo

2-(isopropoxicarbonilimino)-3-(propilcarbamoil)-1-benci-
midazolincarboxilato de etilo

10 2-(metoxicarbonilimino)-3-(butilcarbamoil)-1-bencimida-
zolincarboxilato de isopropilo

2-(etoxicarbonilimino)-3-(propilcarbamoil)-1-bencimida-
zolincarboxilato de isopropilo

2-(isopropoxicarbonilimino)-3-(metilcarbamoil)-1-benci-
midazolincarboxilato de isopropilo

15 2-(etoxicarbonilimino)-3-(butilcarbamoil)-1-bencimidazo-
lincarboxilato de butilo

2-(metoxicarbonilimino)-3-(metilcarbamoil)-1-bencimida-
zolincarboxilato de cianoetilo

20 2-(etoxicarbonilimino)-3-(hexilcarbamoil)-1-bencimidazo-
lincarboxilato de hidroxietilo

1-(butilcarbamoil)-3-(cloroacetil)- $\triangle^{2,N}$ -2-bencimida-
zolincarbamato de etilo

1-(hexilcarbamoil)-3-(hidroxiaetil)- $\triangle^{2,N}$ -2-bencimi-
dazolincarbamato de etilo

25 1-(acetoxiacetil)-3-(ciclohexilcarbamoil)- $\triangle^{2,N}$ -2-ben-

339900



1967

Producto

- 1 cimidazolincarbamato de etilo
1-(cianoacetil)-3-(hexilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimi-
dazolincarbamato de etilo
- 5 1-(butilcarbamoil)-3-(p-toluoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimida-
zolincarbamato de etilo
1-(ciclohexanocarbonil)-3-(propilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-
bencimidazolincarbamato de etilo
- 10 2-(etoxicarbonilimino)-3-(butilcarbamoil)-tio-1-benci-
midazolincarboxilato de etilo
2-(metoxicarbonilimino)-3-(metilcarbamoil)-tiono-1-ben
cidazolincarboxilato de metilo
2-(etoxicarbonilimino)-3-(butilcarbamoil)-1-bencimida-
zolincarboeditioato de metilo
- 15 1-(butilcarbamoil)-3-(etsnosulfonil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimida
zolincarbamato de etilo
1-(butilcarbamoil)-3-(propionil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazo-
lincarbamato de etilo
1-(butoxiacetil)-3-(metilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimida
20 zolincarbamato de metilo
1-(etinilcarbonil)-3-(metilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimi-
dazolincarbamato de metilo

EJEMPLO 17

Los siguientes compuestos se preparan siguiendo el
25 método del Ejemplo 10 sustituyendo las 19,1 partes de



1967

1 2-bencimidazolcarbamato de metilo y las 9,9 partes de
isocianato de n-butilo por cantidades equivalentes
del bencimidazol apropiadamente sustituido y del iso-
cianato necesarios para preparar cada uno de los pro-
5 ductos citados.

Producto

- 1-(metilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de etilo
1-(etilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de etilo
1-(alilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de etilo
10 1-(isopropilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de etilo
1-(isopropilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de etilo
1-(butilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de etilo
1-(sec-butilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de etilo
1-(pentilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de etilo
15 1-(hexilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de etilo
1-(octilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de etilo
1-(dodecilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de etilo
1-(ciclohexilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de etilo
1-[(2-metilciclohexil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarba-
20 mato de etilo
1-[(4-metilciclohexil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarba-
mato de etilo
1-[(p-toluoil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de
etilo
25 1-[(o-clorofenil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de

339900



ABH. 1967

- 1 Producto
 etilo
 1-[(p-isopropilfenil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbama-
 to de etilo
- 5 1-[(4-metoxiciclohexil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarba-
 mato de etilo
 1-(ciclopentilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de etilo
 1-(ciclooctilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de etilo
 1-(bencilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de etilo
- 10 1-[(p-metilbencil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato
 de etilo
 1-[(3,4-xilil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de etilo
 1-[(p-metoxifenil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de
 etilo
- 15 1-[(etoxicarbonilmetil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarba-
 mato de etilo
 1-[(3,4-diclorofenil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbama-
 to de etilo
 1-[(etoxicarboniletíl)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbama-
 to de etilo
- 20 1-(isobutilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de etilo
 1-[(p-nitrofenil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de
 etilo
 1-[(cloroetil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de
 etilo
- 25

339900



1967

- 1 Producto
- 1-(metilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de isopropilo
- 1-(etilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de isopropilo
- 1-(propilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de isopropilo.
- 5 1-(butilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de isopropilo
- 1-(alilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de isopropilo
- 1-(hexilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de isopropilo
- 1-(p-nitrofenilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de isopropilo
- 10 1-(ciclohexilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de isopropilo
- 1-[(3-metilciclohexil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de isopropilo
- 1-[(butoxicarbonilmetil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de isopropilo
- 15 1-[(p-metilbencil)carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de isopropilo
- 1-(furfurilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de isopropilo
- 20 1-[(o-toluoil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de isopropilo
- 1-[(p-toluoil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de isopropilo
- 1-[(p-clorofenil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de isopropilo
- 25

339900



1967

1 Producto

1-[(p-metoxifenil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato
de isopropilo

1-[(p-cianofenil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de
5 isopropilo

1-[(p-metoxicarbonilfenil)-carbamoil]-2-bencimidazolcar-
bamato de isopropilo

1-[(etoxicarbonilmetil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarba-
mato de isopropilo

10 1-[(p-tolilsulfonil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato
de isopropilo

1-(propilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de propilo

1-(butilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de propilo

1-(hexilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de propilo

15 1-(octilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de propilo

1-(ciclohexilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de propilo

1-[(2-norbornil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de
propilo

1-[(p-toluoil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de
20 propilo

1-[(m-toluoil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de
propilo

1-[(p-bromofenil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato
de propilo

25 1-(metilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de butilo

339900



1967

- 1 Producto
- 1-(metilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de butilo
- 1-(propilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de butilo
- 1-(butilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de butilo
- 5 1-(pentilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de butilo
- 1-(alilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de butilo
- 1-(ciclohexilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de butilo
- 1-[(4-metilciclohexil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbama-
to de butilo
- 10 1-[(p-toluoil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de
butilo
- 1-[(o-fluorfenil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de
butilo
- 1-(p-tolilsulfonilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de
15 metilo
- 1-(fenilsulfonilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de
metilo
- 1-(p-clorofenilsulfonilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbama-
to de metilo
- 20 1-(3,4-dimetilfenilsulfonilcarbamoil)-2-bencimidazolcar-
bamato de isopropilo
- 1-(metilsulfonilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de
metilo
- 1-(butilsulfonilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de
25 metilo

339900



1967

- 1 Producto
- 1,3-dicarbamoil-2-bencimidazolcarbamato de metilo . . .
- 1-(butilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de cloroetilo
- 1-(hexilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de cloroetilo
- 5 1-(metilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de hidroxietilo
- 1-(ciclohexilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de clo-
roetilo
- 1-[(p-toluoil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de clo-
roetilo
- 10 1-(butilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de cianoetilo
- 1-(hexilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de cianoetilo
- 1-[(p-toluoil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de
cianoetilo
- 1-(ciclohexilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de cia-
noetilo
- 15 1-(acetilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
- 1-(estearoilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de me-
tilo
- 1-(2-desenoilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de me-
tilo
- 20 1-(butiroilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
- 1-(hexanoilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
- 1-(acriloilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
- 1-(propioloilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
- 25 1-(2,4,6-octatrienoilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato

339900



1967

- 1 Producto
de metilo
1-(2-dodecenoilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de
metilo
- 5 1-(elaidoilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
1-(metacrililcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de me-
tilo
1-(propionilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de me-
tilo
- 10 1-(trifluoracetilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de
metilo
1-(metoxiacetilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de
metilo
1-(α -bromoacetilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de
metilo
- 15 1-(levulinoilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de me-
tilo
1-(3-cloropropionilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato
de metilo
- 20 1-(p-clorobenzoilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de
metilo
1-(p-nitrobenzoilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de
metilo
1-(p-toluoilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de meti-
lo
- 25

339900



- 1 Producto
- 1-(m-bromobenzoilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
- 5 1-(3,4-diclorobenzoilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbama-
to de metilo
- 1-(m-metoxibenzoilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
- 1-(estearoloilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
- 10 1-(undecenoloilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
- 1-(isopropilpropiolilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbama-
to de metilo
- 1-(tetroloilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
- 15 1-(crotonilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
- 1-(3-hexenoilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
- 1-(3-butenoilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
- 1-(p-clorobencilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
- 20 1-(p-nitrobencilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de isopropilo
- 1-(p-metilbencilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
- 25 1-(o-nitrobencilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de

339900



- 1 metilo
1-(p-metoxibencilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
1-(3,4-dimetilbencilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato
5 de metilo
1-(vinil)-3-(metilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de etilo
1-(alil)-3-(carbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de etilo
1-(2-butenil)-3-(metilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbama-
10 to de metilo
1-(propargil)-3-(metilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbama-
to de metilo
1-(metilcarbamoil)-2-imino-3-bencimidazolincarboxilato de alilo
15 1-(metilcarbamoil)-2-imino-3-bencimidazolincarboxilato de 3-hexenilo
1-(etilcarbamoil)-2-imino-3-bencimidazolincarboxilato de propargilo
1-(butilcarbamoil)-2-imino-3-bencimidazolincarboxilato
20 de isopropilproprililo
1-(8-deceailcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
1-(8-heptadecinilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
25 1-(vinilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo

339900



1967

- 1 Producto
- 1-(propargilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
- 1-(cetoestearoilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de
metilo
- 5 1-(8-heptadecenilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de
metilo
- 1-(8-pentadecenilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de
metilo
- 1-(3-hexenilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
- 10 1-(ciclopropilmetilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato
de metilo
- 1-(cidlopentilmetilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato
de metilo
- 1-(ciclohexilmetilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de
15 metilo
- 1-(norbornilmetilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de
metilo
- 1-(ciclooctilmetilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de
metilo
- 20 2-(fenilcarbamoilimino)-1,3-bencimidazoldicarboxilato
de dimetilo
- 1-(butilcarbamoil)-5(6)-oloro-2-bencimidazolcarbamato
de metilo
- 25 1-[(p-toluoil)-carbamoil]-5(6)-nitro-2-bencimidazolcar-
bamato de metilo

339900



1967

- 1 Producto
- 1-(butilcarbamoil)-5(6)-metil-2-bencimidazolcarbamato de metilo
- 1-(hexilcarbamoil)-5(6)-metoxi-2-bencimidazolcarbamato de metilo
- 5 1-(butilcarbamoil)-5(6)-bromo-2-bencimidazolcarbamato de etilo
- 1-(hexilcarbamoil)-5,6-dibromo-2-bencimidazolcarbamato de etilo
- 1-(hexilcarbamoil)-5(6)-butoxi-2-bencimidazolcarbamato de metilo
- 10 2-(imino)-3-(metilcarbamoil)-1-bencimidazolincarboxilato de metilo
- 2-(imino)-3-(alilcarbamoil)-1-bencimidazolincarboxilato de metilo
- 15 2-(imino)-3-(propilcarbamoil)-1-bencimidazolincarboxilato de metilo
- 2-(imino)-3-(butilcarbamoil)-1-bencimidazolincarboxilato de metilo
- 2-(imino)-3-(pentilcarbamoil)-1-bencimidazolincarboxilato de metilo
- 20 2-(imino)-3-(hexilcarbamoil)-1-bencimidazolincarboxilato de metilo
- 2-(imino)-3-(ciclohexilcarbamoil)-1-bencimidazolincarboxilato de metilo
- 25 2-(imino)-3-[(p-toluoil)-carbamoil]-1-bencimidazolincar

339900



AER. 1967

1 Producto

- boxilato de metilo
- 2-(imino)-3-(ciclohexilcarbamoil)-1-bencimidazolin-
carboxilato de etilo
- 5 2-(imino)-3-[(p-toluoil)-carbamoil]-1-bencimidazolin-
carboxilato de etilo
- 2-(imino)-3-(hexilcarbamoil)-1-bencimidazolincarboxi-
lato de etilo
- 2-(imino)-3-[(p-toluoil)-carbamoil]-1-bencimidazolin-
10 carboxilato de isopropilo
- 2-(imino)-3-(ciclohexilcarbamoil)-1-bencimidazolincar-
boxilato de isopropilo
- 2-(imino)-3-(hexilcarbamoil)-1-bencimidazolincarboxi-
lato de isopropilo
- 15 2-(imino)-3-(butilcarbamoil)-1-bencimidazolincarboxi-
lato de propilo
- 2-(imino)-3-[(p-toluoil)-carbamoil]-1-bencimidazolin-
carboxilato de propilo
- 2-(imino)-3-(isopropilcarbamoil)-1-bencimidazolincar-
20 boxilato de butilo
- 2-(imino)-3-[(4-metilciclohexil)-carbamoil]-1-bencimi-
dazolincarboxilato de butilo
- 2-(imino)-3-(butilcarbamoil)-1-bencimidazolincarboxila-
to de pentilo
- 25 2-(imino)-3-(etilcarbamoil)-1-bencimidazolincarboxila-

339900



ABR 1967

1 Producto

to de hexilo

2-(imino)-3-(butilcarbamoil)-1-bencimidazolincarboxilato de cloroetilo

5 2-(imino)-3-[(p-toluoil)-carbamoil]-1-bencimidazolincarboxilato de hidroxietilo

2-(imino)-3-(butilcarbamoil)-1-bencimidazolincarboxilato de cianoetilo

2-(imino)-3-(ciclohexilcarbamoil)-1-bencimidazolincarboxilato de metoxietilo

10

1-(2-hidroxietil)-3-(metilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbamato de metilo

1-(2-metoxietil)-3-(metilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbamato de metilo

15

1-(metoxiacarbonilmetil)-3-(metilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbamato de metilo

1-(butil)-3-(metilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbamato de metilo

1-(2-cloroetil)-3-(metilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbamato de metilo

20

2-(propionilimino)-3-(butilcarbamoil)-1-bencimidazolincarboxilato de metilo

2-(cianoimino)-3-(etilcarbamoil)-1-bencimidazolcarboxilato de metilo

25

2-(metilsulfonilimino)-3-[(p-toluoil)-carbamoil]-1-benci-



ABR. 1967

- 1 Producto
 midazolincarboxilato de metilo
- 5,6 - dioloro -1- (4 - clorociclohexilcarba-
 mil) - 2 - bencimidazolcarbamato de
5 metilo
- 1 - (4 - metilciclohexilcarbamoil) - 2 - benci-
 midazolcarbamato de metilo
- 1 - (4 - clorociclohexilcarbamoil) - 2 - benci-
 midazolcarbamato de metilo
- 10 1 - (4 - metoxiciclohexilcarbamoil) - 2 - benci-
 midazolcarbamato de metilo
- 1 - (2 - ciclobutenilcarbamoil) - 2 - bencimida-
 zolcarbamato de metilo
- 1 - (2 - ciclohexenilcarbamoil) - 2 - bencimida-
15 zolcarbamato de metilo
- 1 - (2 - ciclooctenilcarbamoil) - 2 - bencimida-
 zolcarbamato de metilo
- 1 - (1 - ciclopentenilmetilcarbamoil) - 2 - ben-
 cimidazolcarbamato de metilo
- 20 1 - (1 - ciclooctenilmetilcarbamoil) - 2 - benci-
 midazolcarbamato de metilo
- 1 - [p - (2 - cloroetil) - carbaniloil] - 2 -
 bencimidazolcarbamato de metilo
- 1 - [p - (clorometil) - bencilcarbamoil] - 2 -
25 bencimidazolcarbamato de metilo



- 1 1 - [p - (trifluormetil) - bencilcarbamoil] -
 2 - bencimidazolcarbamato de metilo
- 1 - (p - cianobencilcarbamoil) - 2 - bencimida-
 zolcarbamato de metilo
- 5 1 - (p - carbometoxibencilcarbamoil) - 2 - ben-
 cimidazolcarbamato de metilo
- 1 - (p - metilsulfonilbencilcarbamoil) - 2 - ben-
 cimidazolcarbamato de metilo
- 1 - (p - cianosulfanilamidocarbonil) - 2 - benci-
 midazolcarbamato de metilo
- 10 1 - (p - carboetoxisulfanilamidocarbonil) - 2 - ben-
 cimidazolcarbamato de metilo
- 1 - (1 - naftamidocarbonil) - 2 - bencimidazolcar-
 bamato de metilo
- 15 1 - (p - butilsulfonilbenzamidocarbonil) - 2 - ben-
 cimidazolcarbamato de metilo

20

25

339900



1

EJEMPLO 18

Los siguientes compuestos se preparan siguiendo el método del Ejemplo 15 sustituyendo las 12,4 partes de 1-(metilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamoilato de metilo y las 4,7 partes de cloruro de propionilo por cantidades equivalentes del bencimidazol apropiadamente sustituido y del reactivo electrofílico necesarios para preparar cada uno de los productos citados.

10

Producto

15

2-(3-butylureiliden)-3-(metoxycarbonil)-1-benzimidazolincarboxilato de metilo

2-[3-(p-toluoil)-ureiliden]-3-(propionil)-1-benzimidazolincarboxilato de metilo

2-(3-ciclohexilureiliden)-3-(p-metilbenzoil)-1-benzimidazolincarboxilato de etile

2-(3,3-dimetilureiliden)-3-(ciclohexil)-1-benzimidazolincarboxilato de metilo

20

1-(butylcarbamoil)-3-(ciano)- $\Delta^{2,N}$ -2-benzimidazolincarbamato de metilo

1-(metoxycarbonil)-3-(dimetilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-benzimidazolincarbamato de metilo

25

1-(ciano)-3-[(p-toluoil)-carbamoil]- $\Delta^{2,N}$ -2-benzimidazolincarbamato de etile

339900



- 1 Producto
- 2-(propionilimino)-3-(ciclohexilcarbamoil)-1-bencimida
zolincarboxilato de etilo
- 2-(propionilimino)-3-(butilcarbamoil)-1-bencimidazolin-
5 carboxilato de isopropilo
- 2-(cianoimino)-3-(hexilcarbamoil)-1-bencimidazolincar-
boxilato de etilo
- 1-(butilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de 2-bromo-
etilo
- 10 1-(hexilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de 2-bromo-
etilo
- 1-[(p-toluoil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de 2-
bromoetilo
- 1-(metilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de 2-bromo-
15 etilo
- 1-(hexilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de alilo
- 1-(metilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de alilo
- 1-(butilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de alilo
- 1-[(p-toluoil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de
20 alilo
- 1-(ciclohexilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de alilo
- 1-(hexilcarbamoil)-2-bencimidazoloarbamato de 2-propi-
nilo
- 1-(butilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de 2-propi-
25 nilo

339900



1967

1 Producto

1-[(p-toluoil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de
2-propinilo

5 1-(metilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de 2-propi-
nilo

1-(ciclohexilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de 2-
propinilo

1-(ciclopropilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de me-
tilo

10 1-(ciclopropilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de iso-
propilo

1-(ciclopropilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de eti-
lo

15 1-(butoxicarbonilmetil)-3-(metilcarbamoil)- $\triangle^{2,N}$ -2-ben-
cimidazolincarbamato de metilo

EJEMPLO 19

Sobre una mezcla de 19 partes de 2-bencimidazol-
carbamato de metilo, 100 partes de cloroformo, 9 par-
tes de bicarbonato sódico y 10 partes de agua, se aña-
20 den gradualmente, con agitación, un total de 19 partes
de cloruro de triclorometanosulfenilo. La mezcla de
reacción se mantiene a la temperatura ambiente con enfria-
miento externo. Toda la mezcla de reacción se agita du-
rante 1 hora más a la temperatura ambiente. El sólido
25 formado se separa por filtración, se lava con dos volú-

339900



1967

1 menes de agua y se deja secar. Este material asciende
a 27 partes de éster metílico de ácido 1-(triclorometil-
tiltio)-2-bencimidazolcarbámico prácticamente puro.

5 Utilizando cantidades equivalentes de cloruros
de sulfenilo apropiadamente sustituidos en lugar del
cloruro de triclorometanosulfenilo y cantidades equi-
valentes de 2-aminobencimidazoles monosustituidos o
disustituidos apropiadamente en lugar de 2-bencimidazol-
carbamato de metilo, pueden prepararse análogamente los
10 siguientes compuestos:

ácido 1-(metiltio)-2-bencimidazolcarbámico, éster metí-
lico

ácido 1-(etiltio)-2-bencimidazolcarbámico, éster metí-
lico

15 ácido 1-(etiltio)-2-bencimidazolcarbámico, éster sec-
butílico

ácido 1-(pentacloroetiltio)-2-bencimidazolcarbámico,
éster metílico

20 ácido 1-(trifluorometiltio)-2-bencimidazolcarbámico, és-
ter etílico

ácido 1-(trifluorometiltio)-2-bencimidazolcarbámico, és-
ter metílico

ácido 1-(triclorometiltio)-3-(3-metoxipropil)- \triangle ^{2,N}-2-
bencimidazolcarbámico, éster metílico

25 ácido 1-(triclorometiltio)-3-(2-etoxicarbonilmetil)-

- 154 - 339900



1967

- 1 Producto
 $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbámico, éster metílico
1-(triclorometiltio)-3-metil- $\Delta^{2,N}$ -2-propionimidobencimidazolina
- 5 1-(triclorometiltio)-3-butil- $\Delta^{2,N}$ -2-ciclopropilcarbaminobencimidazolina
2-(triclorometiltioimino)-3-butil-1-ciclopropilcarbamoil-bencimidazolina
1-(p-metoxifeniltio)-3-(2-cianoacetil)-2-iminobencimidazol
- 10 1-(triclorometiltio)-3-propionil-2-iminobencimidazol
2-(trifluormetiltio)-1-propionil-2-iminobencimidazol
ácido 2-(trifluormetiltio)-1-bencimidazolcarboxílico, éster metílico
- 15 ácido 2-(metiltio)-1-bencimidazolcarboxílico, éster metílico
ácido 1-(2,4-dinitrofeniltio)-2-bencimidazolcarbámico, éster etílico
ácido 1-(o-nitrofeniltio)-2-bencimidazolcarbámico, éster isopropílico
- 20 ácido 1-(2,4-dinitrofeniltio)-2-bencimidazolcarbámico, éster isobutílico
ácido 1-(2,4-dinitrofeniltio)-2-bencimidazolcarbámico, éster isopropílico
- 25 ácido 3-(triclorometiltio)-1-bencimidazolcarboxílico,

339900



Art. 1967

- 1 Producto
éster metílico
ácido 2-(m-clorofeniltio)-1-bencimidazolcarboxílico,
éster etílico
- 5 ácido 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazolcarbámico,
éster etílico
ácido 1-(triclorometiltio)-(5-metil)-3-bencimidazol-
carboxílico, éster metílico
ácido 1-(triclorometiltio)-(6-cloro)-3-bencimidazol-
10 carboxílico, éster etílico
ácido 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazolcarbámico,
éster isopropílico
ácido 1-(triclorometiltio)-(5-butil-6-metoxi)-2-benci-
midazolcarbámico, éster etílico
- 15 ácido 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazolcarbámico,
éster 2-cloroetílico
ácido 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazolcarbámico,
éster 2-metoxietílico
ácido 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazolcarbámico,
20 éster 2-cianoetílico
ácido 1-(triclorometiltio)-(5-metoxi)-2-bencimidazol-
carbámico, éster metílico
ácido 1-(triclorometiltio)-(5-butoxi)-2-bencimidazol-
carbámico, éster metílico
- 25 ácido 1-(triclorometiltio)-(6-metoxi)-2-bencimidazol-

339900



Bx. 1967

- 1 Producto
carbámico, éster metílico
ácido 1-(triclorometiltio)-(5-cloro-6-metil)-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
- 5 ácido 1-(metiltio)-(5-cloro-6-nitro)-2-bencimidazolcarbámico, éster etílico
1-(triclorometiltio)-3-propionil-2-iminobencimidazol
1-(triclorometiltio)-(ciclopropilcarbamoilamino)bencimidazol
- 10 1-(triclorometiltio)-3-(ciclohexilcarbonil)-2-iminobencimidazol
1-(feniltio)-3-(2-metoxiacetil)-2-iminobencimidazol
2-(2-hidroxiacetamido)-1-(triclorometiltio)bencimidazol
2-(2-metoxiacetamido)-1-(triclorometiltio)bencimidazol
- 15 2-(2-cianoacetamido)-1-(triclorometiltio)bencimidazol
2-(3-cloropropionamido)-1-(triclorometiltio)bencimidazol
2-hexilamido-1-(triclorometiltio)bencimidazol
2-crotonamido-1-(triclorometiltio)bencimidazol
2-(ciclopropilcarbonilamino)-1-(triclorometiltio)bencimidazol
- 20 2-(ciclobutilcarbonilamino)-1-(triclorometiltio)bencimidazol
2-(ciclohexilcarbonilamino)-1-(triclorometiltio)bencimidazol
- 25 ácido 1-(triclorometiltio)-(5-nitro)-2-bencimidazolcar-

339900



7 Abk 1967

1 Producto

bámico, éster metílico

ácido 1-(triclorometiltio)-(5,6-dicloro)-2-bencimidazolcarbámico, éster etílico

5 ácido 1-(triclorometiltio)-(5-bromo)-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico

ácido 1-(pentafluoretiltio)-2-bencimidazolcarbámico, éster etílico

10 ácido 1-(2-fluoretiltio)-2-bencimidazolcarbámico, éster etílico

2-butiramido-1-(triclorometiltio)bencimidazol

2-valeramido-1-(triclorometiltio)bencimidazol

2-acetamido-1-(triclorometiltio)bencimidazol

2-formamido-1-(triclorometiltio)bencimidazol

15 2-cloroacetamido-1-(triclorometiltio)bencimidazol

2-propionamido-1-(triclorometiltio)bencimidazol

EJEMPLO 20

Un total de 38 partes de cloruro de triclorometanosulfenilo se añade gradualmente, con agitación, sobre una mezcla compuesta de 19 partes de 2-bencimidazolcarbamato de metilo, 100 partes de cloroformo, 18 partes de bicarbonato sódico y 10 partes de agua. Se aplica refrigeración externa a la mezcla de reacción para mantenerla aproximadamente a la temperatura ambiente.

25 Toda la mezcla de reacción se agita durante 1 hora más

339900



1967

1 después de haber completado la adición de cloruro de
triclorometanosulfenilo. Filtrando, lavando con agua
y secando la materia sólida formada durante la reac-
ción, se obtiene el producto prácticamente puro, éster
5 metílico de ácido 1,3-bis(triclorometiltio)- $\Delta^{2,N}$ -2-
bencimidazolincarbámico (30 partes).

Utilizando cantidades equivalentes de cloruros
de sulfenilo adecuadamente sustituidos en lugar de clo-
ruro de triclorometanosulfenilo y cantidades equiva-
10 lentes de 2-aminobencimidazoles apropiadamente mono-
sustituidos o disustituidos en lugar de 2-bencimidazol-
carbamato de metilo, pueden prepararse análogamente los
siguientes compuestos de fórmula V.

- 1,3-bis(triclorometiltio)- $\Delta^{2,N}$ -2-ciclopropilcarbonil-
15 iminobencimidazolina
1,3-bis(triclorometiltio)- $\Delta^{2,N}$ -2-cloroacetimidobenci-
midazolina
ácido 1,3-(triclorometiltio)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolin-
carbámico, éster etílico
20 ácido 1,3-bis(triclorometiltio)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolin
carbámico, éster isopropílico
ácido 1,3-bis(triclorometiltio)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolin-
carbámico, éster sec-butílico
ácido 1-(triclorometiltio)-3-(o-nitrofeniltio)- $\Delta^{2,N}$ -2-
25 bencimidazolincarbámico, éster metílico

339900



EJEMPLO 21

1 Un total de 20 partes de cloruro de 2,4-dinitro-
fenilsulfenilo se añade gradualmente sobre una mezcla
agitada compuesta por 19 partes de 2-bencimidazolcarba-
5 mato de metilo, 100 partes de cloroformo y 8 partes de
piridina. La mezcla de reacción se agita durante 1 ho-
ra más a la temperatura ambiente después de haber comple-
tado la adición del cloruro de 2,4-dinitrofenilsulfeni-
lo. En este momento se separa el disolvente a presión
10 reducida y el residuo se lava con agua y se seca. El
sólido residual es éster metílico de ácido 1-(2,4-dini-
trofeniltio)-2-bencimidazolcarbámico prácticamente pu-
ro.

Utilizando cantidades equivalentes de cloruros
15 de sulfenilo apropiadamente sustituidos en lugar de
cloruro de 2,4-dinitrofenilsulfenilo y cantidades equi-
valentes de 2-aminobencimidazoles apropiadamente mono-
sustituidos y disustituidos en lugar de 2-bencimidazol-
carbamato de metilo, pueden prepararse análogamente los
20 siguientes compuestos.

ácido 1-(2,4-diclorofeniltio)-2-bencimidazolcarbámico,
éster metílico

ácido 1-(p-fluorfeniltio)-2-bencimidazolcarbámico, és-
ter metílico

25 ácido 1-(2,4-dimetilfeniltio)-2-bencimidazolcarbámico,

339900



- 1 Producto
éster metílico
ácido 1-(p-metoxifeniltio)-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
- 5 2-propionamido-1-(2,4-dinitrofeniltio)bencimidazol
2-acetamido-1-(2,4-dinitrofeniltio)bencimidazol
ácido 1-(2,4-dinitrofeniltio)-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
ácido 1-(feniltio)-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
- 10 lico
ácido 1-(o-nitrofeniltio)-[4(7)-fluor]-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
ácido 1-(o-nitrofeniltio)-3-(m-nitrofenilcarbamoil)-
 $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
- 15 ácido 1-(o-metilfeniltio)-2-bencimidazolcarbámico, éster sec-butílico
ácido 1-(3,4-dimetilfeniltio)-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
ácido 1-(o-nitrofeniltio)-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
- 20 ácido 1-(p-nitrofeniltio)-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
ácido 1-(3,4-diclorofeniltio)-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
- 25 ácido 1,3-bis(2,4-dinitrofeniltio)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimida-

339900



2 1967

- 1 Producto
zolinecarbámico, éster metílico
ácido 1-(p-metilsulfonilfeniltio)-2-bencimidazolcar-
bámico, éster metílico
5 ácido 1-(p-butilsulfonilfeniltio)-2-bencimidazolcar-
bámico, éster metílico
ácido 1-(benciltio)-2-bencimidazolcarbámico, éster
metílico
ácido 1-(o-metilbenciltio)-2-bencimidazolcarbámico,
10 éster metílico
ácido 1-(p-trifluormetilbenciltio)-2-bencimidazolcar-
bámico, éster metílico
ácido 1-(o-nitrobenciltio)-2-bencimidazolcarbámico,
éster metílico
15 ácido 1-(p-clorobenciltio)-2-bencimidazolcarbámico,
éster metílico
ácido 1-(o-fluorbenciltio)-2-bencimidazolcarbámico,
éster metílico
ácido 1-(o-metoxibenciltio)-2-bencimidazolcarbámico,
20 éster metílico
ácido 1-(p-etilsulfonilbenciltio)-2-bencimidazolcar-
bámico, éster metílico

25

339900



1

EJEMPLO 22

Un total de 19 partes de cloruro de triclorometanosulfenilo se añade gradualmente sobre una mezcla agitada compuesta por 24,8 partes de éster metílico de ácido 1-metoxicarbonil-2-bencimidazolcarbámico, 100 partes de cloroformo y 11 partes de trietilamina. Después de agitar la mezcla de reacción durante 2 horas más una vez completada la adición anterior, se separa el disolvente a presión reducida con un mínimo de calor. El residuo se lava con agua, se seca y resulta ser éster metílico de ácido 1-metoxicarbonil-3-(triclometiltio)-2-bencimidazolcarbámico prácticamente puro.

Utilizando cantidades equivalentes de cloruros de sulfenilo adecuadamente sustituidos en lugar de cloruro de triclorometanosulfenilo y cantidades equivalentes de 2-aminobencimidazoles monosustituidos o disustituidos apropiadamente en lugar del éster metílico de ácido 1-metoxicarbonil-2-bencimidazolcarbámico, pueden prepararse análogamente los siguientes compuestos de fórmula V.

ácido 1-(triclometiltio)-3-(3-cloropropilcarbamoil)-
 \triangle ^{2,N}-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico

25 ácido 1-(triclometiltio)-3-(dimetilcarbamoil)- \triangle ^{2,N}

339900



1 Producto

- 2-bencimidazolincarbámico, éster metílico
- 1-(triclorometiltio)-3-(N-metil-N'-3-metoxipropilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-ciclopropilcarboximinobencimidazolina
- 5 ácido 1-(triclorometiltio)-3-(2-cloroetilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbámico, éster etílico
- ácido 1-(triclorometiltio)-3-(N,N-dibutilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbámico, éster metílico
- 10 ácido 1-(triclorometiltio)-3-(metoxiacetil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbámico, éster metílico
- ácido 1-(triclorometiltio)-3-(cianoacetilo)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbámico, éster metílico
- 15 ácido 1-(triclorometiltio)-3-(hidroxiacetil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbámico, éster metílico
- ácido 1-(triclorometiltio)-3-(etoxicarbonilmetilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbámico, éster metílico
- 20 ácido 1-(trifluormetiltio)-3-(p-metoxifenilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbámico, éster metílico
- ácido 1-(trifluormetiltio)-3-(3,4-diclorofenilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbámico, éster metílico
- 25 ácido 1-(triclorometiltio)-2-(metoxicarbonilimino)-1-tiolbencimidazolincarboxílico, éster metílico

339900



1967

- 1 Producto
- ácido 1-(triclorometiltio)-2-(metoxicarbonilimino)-1-tiono-bencimidazolincarboxílico, éster metílico
- ácido 1-(triclorometiltio)-2-(metoxicarbonilimino)-1-ditio-bencimidazolincarboxílico, éster metílico
- 5 ácido 1-(metiltio)-2-(butoxicarbonilimino)-1-tiol-bencimidazolincarboxílico, éster hexílico
- ácido 1-(triclorometiltio)-2-(metoxicarbonilimino)-1-tiono-bencimidazolincarboxílico, éster 2-cianoetilico
- 10 ácido 1-(triclorometiltio)-2-(metoxicarbonilimino)-1-tiono-bencimidazolincarboxílico, éster 2-cloroetilico
- ácido 1-(triclorometiltio)-2-(etoxicarbonilimino)-1-tiono-bencimidazolincarboxílico, éster 3-metoxipropílico
- 15 ácido 1-(triclorometiltio)-2-(metoxicarbonilimino)-1-tiol-bencimidazolincarboxílico, éster isopropílico
- ácido 1-(triclorometiltio)-3-ciano- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbámico, éster metílico
- ácido 1-(triclorometiltio)-3-ciano- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbámico, éster etílico
- 20 ácido 1-(2,4-dinitrofeniltio)-3-ciano- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbámico, éster metílico
- ácido 1-(triclorometiltio)-3-(metilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbámico, éster metílico
- 25 ácido 1-(trifluormetiltio)-3-propionil- $\Delta^{2,N}$ -2-benci-

339900



967

1 Producto

midazolincarbámico, éster metílico

ácido 1-(trifluorometiltio)-3-acetil- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbámico, éster metílico

5 ácido 1-(triclorometiltio)-3-propionil- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbámico, éster metílico

1-(triclorometiltio)-3-benzoil- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolina

1-(triclorometiltio)-3-propionil- $\Delta^{2,N}$ -2-propionimido-bencimidazolina

10 ácido 1-(triclorometiltio)-3-ciclopropilcarbonil- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbámico, éster metílico

ácido 3-(triclorometiltio)-3-(dodecilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbámico, éster metílico

15 ácido 1-(triclorometiltio)-3-(fenilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbámico, éster metílico

ácido 1-(triclorometiltio)-3-(ciclohexilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbámico, éster metílico

ácido 1-(triclorometiltio)-3-(p-tolilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbámico, éster metílico

20 ácido 1-(triclorometiltio)-3-(butilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbámico, éster metílico

ácido 1-(triclorometiltio)-3-(hexilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbámico, éster metílico

25 ácido 1-(triclorometiltio)-3-(bencilcarbamoil)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbámico, éster metílico

339900



1967

- 1 Producto
ácido 1-(triclorometiltio)-3-(o-clorofenilcarbamoil)-
 $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbámico, éster metílico
ácido 1-(triclorometiltio)-3-(p-butilfenilcarbamoil)-
5 $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbámico, éster metílico
ácido 1-(triclorometiltio)-3-(metoxicarbonil)- $\Delta^{2,N}$ -
2-bencimidazolincarbámico, éster metílico
ácido 1-(2,4-dinitrofeniltio)-3-(metoxicarbonil)-
 $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbámico, éster metílico
10 ácido 1-(triclorometiltio)-3-(2-cloroetoxicarbonil)-
 $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbámico, éster metílico
ácido 1-(triclorometiltio)-3-(amiloxicarbonil)- $\Delta^{2,N}$ -
2-bencimidazolincarbámico, éster metílico
ácido 1-(triclorometiltio)-3-(2-cianoetoxicarbonil)-
15 $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbámico, éster isopropí-
lico
ácido 1-(triclorometiltio)-3-(2-hidroxipropoxicarbonil)-
 $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazolincarbámico, éster metílico
1-alil-3-(triclorometiltio)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazo-
20 lincarbamato de metilo
1-(2-butenil)-3-(triclorometiltio)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimida-
zolincarbamato de metilo
1-propargil-3-(triclorometiltio)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimidazo-
lincarbamato de metilo
25 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazolcarbamato de 2-fluor-



1967

- 1 Producto
 etilo
 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazolcarbamato de alilo
 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazolcarbamato de 2-bu-
5 tenilo
 1-(3-hexeniloxycarbonil)-3-(triclorometiltio)-2-imino-
 bencimidazol
 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazolcarbamato de propargilo
10 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazolcarbamato de metil-
 propargilo
 1-(benciloxycarbonil)-3-(triclorometiltio)-2-(metoxicar-
 bonilimino)bencimidazolina
 1-(fenoxycarbonil)-3-(triclorometiltio)-2-(isopropoxycar-
15 bonilimino)bencimidazolina
 1-(octadecilcarbamoil)-3-(triclorometiltio)-2-(metoxi-
 carbonilimino)bencimidazolina
 1-(alilcarbamoil)-3-(triclorometiltio)-2-(metoxicarbo-
 nilimino)bencimidazolina
20 1-(2-dodecenolcarbamoil)-3-(triclorometiltio)-2-(meto-
 xicarbonilimino)bencimidazolina
 1-(estearololcarbamoil)-3-(metiltio)-2-(metoxicarbonil-
 imino)bencimidazolina
 1-(undecololcarbamoil)-3-(triclorometiltio)-2-(metoxi-
25 carbonilimino)bencimidazolina

339900



BR. 1967

1 Producto

1-(tetroloilcarbamoil)-3-(2,4-dinitrofeniltio)-2-(meto-
xicarbonilimino)bencimidazolina

1-(propargilcarbamoil)-3-(2,4-dinitrofeniltio)-2-(meto-
5 xicarbonilimino)bencimidazolina

1-(8-heptadecenilcarbamoil)-3-(triclorometiltio)-2-(me-
toxicarbonilimino)bencimidazolina

1-(3-hexenilcarbamoil)-3-(triclorometiltio)- $\Delta^{2,N}$ -2-
bencimidazolincarbamato de metilo

10 1-(acetilcarbamoil)-3-(triclorometiltio)- $\Delta^{2,N}$ -2-benci-
midazolincarbamato de metilo

1-(estearoilcarbamoil)-3-(triclorometiltio)- $\Delta^{2,N}$ -2-ben-
cimazolincarbamato de etilo

1-(acriloilcarbamoil)-3-(triclorometiltio)- $\Delta^{2,N}$ -2-ben-
15 cimidazolincarbamato de isopropilo

1-(propioloilcarbamoil)-3-(metiltio)- $\Delta^{2,N}$ -2-bencimida-
zolincarbamato de isopropilo

1-(tricloroacetilcarbamoil)-3-(metiltio)- $\Delta^{2,N}$ -2-benci-
midazolincarbamato de metilo

20 1-(elaidoilcarbamoil)-3-(triclorometiltio)- $\Delta^{2,N}$ -2-ben-
cimazolincarbamato de metilo

1-(trifluoracetilcarbamoil)-3-(triclorometiltio)- $\Delta^{2,N}$ -
2-bencimidazolincarbamato de metilo

25 1-(p-clorobencilcarbamoil)-3-(triclorometiltio)- $\Delta^{2,N}$ -
2-bencimidazolincarbamato de isopropilo

339900



1967

1 Producto

1-(o-nitrofenilcarbamoil)-3-(triclorometiltio)- Δ ^{2,N}-2-benci
midazolincarbamato de isopropilo

1-(hexiltio)-2-bencimidazolcarbamato de metilo

5

EJEMPLO 23Preparación de 2-propionamidobencimidazol

Sobre una mezcla agitada de 66,5 partes de 2-aminobencimidazol, 53 partes de trietilamina y 500 partes de cloroformo se añaden gradualmente 47 partes de cloruro de propionilo. Una vez completada la adición, la mezcla completa se agita y se calienta a la temperatura de reflujo durante un periodo de 6 horas. Se enfría la mezcla de reacción y el sólido se filtra, se lava con agua y se seca para dar 77 partes de 2-propionamidobencimidazol.

15

Sustituyendo el cloruro de propionilo del procedimiento anterior por cantidades equivalentes de cloruros de acilo apropiados, pueden prepararse los siguientes compuestos:

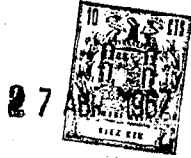
- 20 2-acetamidobencimidazol
2-butiramidobencimidazol
2-valeramidobencimidazol
2-isovaleramidobencimidazol
2-ciclopropilcarboxamidobencimidazol
25 2-isobutiramidobencimidazol

339900



- 1 Producto
2-(α -cloroacetamido)bencimidazol
2-(α -cloropropionamido)bencimidazol
2-(β -bromopropionamido)bencimidazol
5 2-(dicloroacetamido)bencimidazol
2-(cianoacetamido)bencimidazol
2-(butoxiacetamido)bencimidazol
2-metacrilamidobencimidazol
2-acrilamidobencimidazol
10 2-propiolamidobencimidazol
2-ciclopropilcarboxamido-5-clorobencimidazol
2-propionamido-5-metilbencimidazol
2-propionamido-5-metoxibencimidazol
2-propionamido-6-butoxibencimidazol
15 2-propionamido-5-nitrobencimidazol
2-ciclopropilcarboxamido-5-butilbencimidazol
2-propionamido-5-metil-6-clorobencimidazol
2-propionamido-5-nitro-6-clorobencimidazol
2-propionamido-4-metilbencimidazol
20 2-propionamido-5-cloro-6-metilbencimidazol
2-formamidobencimidazol
2-benzamidobencimidazol
2-(p-metoxibenzamido)bencimidazol
ácido 1-bencimidazol glioxílico, éster etílico
25

339900



27

1

EJEMPLO 24

Preparación de 2-amino-1-ciclopropilcarbonilbencimidazol

Un total de 52 partes de cloruro de ácido ciclopropanocarboxílico se añade gradualmente sobre una mezcla agitada de 66 partes de 2-aminobencimidazol, 54 partes de trietilamina y 1000 partes de tetrahidrofurano. Durante la adición del cloruro de ácido se mantiene la temperatura entre 5° y 10°C. Una vez completada la adición de cloruro de ácido, toda la mezcla se agita a la temperatura ambiente durante 3 horas. El sólido se recoge por filtración y el filtrado se destila a presión reducida dando 90 partes de 2-amino-1-ciclopropilcarbonilbencimidazol prácticamente puro.

Sustituyendo el cloruro de ácido ciclopropanocarboxílico del ejemplo anterior por los cloruros de acilo apropiados en cantidades equivalentes, pueden prepararse los siguientes compuestos:

- 2-amino-1-(3-bromopropionil)bencimidazol
- 2-amino-1-ciclopropilcarbonil-4-metilbencimidazol
- 20 2-amino-1-acetilbencimidazol
- 2-amino-1-propionilbencimidazol
- 2-amino-1-benzoilbencimidazol
- 2-amino-1-metacrilbencimidazol
- 2-amino-1-(m-clorobenzoil)bencimidazol
- 25 2-amino-1-(p-toluoil)bencimidazol

339900



1 Producto

2-amino-1-(p-bromobenzoil)bencimidazol

2-amino-1-(terc-butylbenzoil)bencimidazol

2-amino-1,3-diacetilbencimidazol

5

EJEMPLO 25

Preparación de 1-metilcarbamoil-2-propionamidobencimidazol

Un total de 30 partes de isocianato de metilo se añade gradualmente sobre una mezcla agitada de 94 partes de 2-propionamidobencimidazol y 1000 partes de benceno. A
10 continuación, toda la mezcla de reacción se agita durante 8 horas a la temperatura ambiente y el disolvente se elimina a vacío dando 110 partes de 1-(metilcarbamoil)-2-propionamidobencimidazol prácticamente puro.

15 Sustituyendo el isocianato de metilo por una cantidad equivalente o dos equivalentes de los isocianatos apropiados y el 2-propionamidobencimidazol por un aminobencimidazol apropiadamente sustituido, pueden prepararse los siguientes compuestos de fórmula VI:

1-(etilcarbamoil)-2-propionamidobencimidazol

20 1-(butylcarbamoil)-2-propionamidobencimidazol

1-(hexilcarbamoil)-2-propionamidobencimidazol

1-(p-tolilcarbamoil)-2-propionamidobencimidazol

1-(etoxicarbonilmetilcarbamoil)-2-propionamidobencimidazol

25 1-(ciclopropilcarbamoil)-2-propionamidobencimidazol

339900



1967

- 1 Producto
- 1-(dodecilcarbamoil)-2-propionamidobencimidazol
- 1-(piperidinocarbonil)-2-propionamidobencimidazol
- 1-(ciclohexilcarbamoil)-2-ciclopropilcarboxamidobencimi-
- 5 dazol
- 1-(fenilcarbamoil)-2-ciclopropilcarboxamidobencimidazol
- 1-(o-clorofenilcarbamoil)-2-ciclopropilcarboxamidobenci-
- midazol
- 1-(p-bromofenilcarbamoil)-2-ciclopropilcarboxamidobenci-
- 10 midazol
- 1-(m-fluorfenilcarbamoil)-2-ciclopropilcarboxamidobenci-
- midazol
- 1-(3,4-diclorofenilcarbamoil)-2-ciclopropilcarboxamido-
- bencimidazol
- 15 1-(p-metoxifenilcarbamoil)-2-ciclopropilcarboxamidoben-
- cimidazol
- 1-(p-butoxifenilcarbamoil)-2-ciclopropilcarboxamidoben-
- cimidazol
- 1-(p-butilfenilcarbamoil)-2-propionamidobencimidazol
- 20 1-(p-metilfenilcarbamoil)-2-propionamidobencimidazol
- 1-(cumilcarbamoil)-2-propionamidobencimidazol
- 1-(3,4-dimetilfenilcarbamoil)-2-propionamidobencimidazol
- 1-(m-nitrofenilcarbamoil)-2-propionamidobencimidazol
- 1-(p-nitrofenilcarbamoil)-2-propionamidobencimidazol
- 25 1-(p-clorofenilcarbamoil)-2-propionamidobencimidazol

339900



1967

- 1 Producto
- 1-(bencilcarbamoil)-2-propionamidobencimidazol
- 1-(p-metilbencilcarbamoil)-2-propionamidobencimidazol
- 1-(p-clorobencilcarbamoil)-2-propionamidobencimidazol
- 5 1-(3-cloro-4-metilfenilcarbamoil)-2-propionamidobencimidazol
- 1-(furfurilcarbamoil)-2-propionamidobencimidazol
- 1-(metilcarbamoil)-3-propionil-2-iminobencimidazolina
- 1-(butilcarbamoil)-3-propionil-2-iminobencimidazolina
- 10 1-(hexilcarbamoil)-3-ciclopropilcarbonil-2-iminobencimidazolina
- 1-(metilcarbamoil)-3-ciclopropilcarbonil-2-iminobencimidazolina
- 1-(p-tolilcarbamoil)-3-ciclopropilcarbonil-2-iminobencimidazolina
- 15 1,3-di-(metilcarbamoil)-2-propionimidobencimidazolina
- 1,3-di-(butilcarbamoil)-2-propionimidobencimidazolina
- 1,3-di-(hexilcarbamoil)-2-propionimidobencimidazolina
- 1,3-di-(etilcarbamoil)-2-propionimidobencimidazolina
- 20 1-metilcarbamoil-3-butilcarbamoil-2-ciclopropilcarboxamidobencimidazolina
- 1-butilcarbamoil-3-p-tolilcarbamoil-2-propionimidobencimidazolina

25

339900



EJEMPLO 26

Preparación de 1-clorocarbonil-2-propionamidobencimidazol

1 Sobre una solución de 99 partes de fosgeno en 300 partes de tetrahidrofurano se añaden gradualmente 18,9
5 partes de 2-propionamidobencimidazol. Toda la mezcla se agita en condiciones anhidras a temperatura ambiente du-
rante un periodo de 1 hora. En este momento se añaden
10,1 partes de trietilamina y toda la mezcla se agita
10 durante 1 hora más a la temperatura ambiente. Los sólidos presentes, si existen, se eliminan por filtración. Se elimina el disolvente del filtrado por destilación a presión reducida y se obtiene 1-clorocarbonil-2-propionamidobencimidazol, prácticamente puro, triturando el residuo con hexano y recogiendo el sólido por filtración.

15 Sustituyendo el 2-propionamidobencimidazol anterior por pesos equivalentes del aminobencimidazol apropiado pueden prepararse análogamente los siguientes compuestos:

1-clorocarbonil-2-ciclopropilcarboxamidobencimidazol

20 1-clorocarbonil-2-ciclohexilcarboxamidobencimidazol

1-clorocarbonil-2-pivalemidobencimidazol

1-clorocarbonil-1-ciclopropilcarboxamidobencimidazol

EJEMPLO 27

Preparación de 1-carbamoil-2-propionamidobencimidazol

25 Sobre una mezcla agitada de 12,7 partes de 1-cloro-

339900



ok 1967

1 carbonil-2-propionamidobencimidazol y 300 partes de clo
roformo (exento de alcohol) se añade un total de 1,7
partes de amoniaco gradualmente. Después de agitar la
mezcla de reacción durante 1 hora, cualquier sólido pre
5 sente se filtra y se desprecia. El filtrado se lava
con agua, se seca y se separa el disolvente a presión
reducida. Triturando el residuo con hexano y recogien-
do el producto por filtración, se obtiene 1-carbamoil-
2-propionamidobencimidazol prácticamente puro.

10 Los siguientes compuestos pueden prepararse de
forma análoga sustituyendo el 1-clorocarbonil-2-propio-
namidobencimidazol por cantidades equivalentes del 1-
clorocarbonil-2-amidobencimidazol o de la 1,3-(dicloro-
carbonil)-2-amidobencimidazolina apropiados y el amo-
15 niaco por la amina apropiadamente sustituida.

1-(morfolinocarbonil)-2-ciclopropilcarboxamidobencimi-
dazol

1-(N,N-dimetilcarbamoil)-2-propionamidobencimidazol

1-(N,N-dibutilcarbamoil)-2-propionamidobencimidazol

20 1-(N,N-dihexilcarbamoil)-2-propionamidobencimidazol

1-(N-dodecil-N-metilcarbamoil)-2-propionamidobencimida-
zol

1-(piperidinocarbonil)-2-ciclopropilcarboxamidobencimi-
dazol

25 1-(N-metil-N-fenilcarbamoil)-2-ciclopropilcarboxamido

339900



ABR 1967

- 1 Producto
bencimidazol
1-(N,N-dimetilcarbamoil)-2-ciclopropilcarboxamidoben-
cimidazol
5 1-(N,N-dibutilcarbamoil)-2-propionamidobencimidazol
1-(N-butil-N-metilcarbamoil)-2-acetamidobencimidazol
1-[N-(3-metoxipropil)-N-metilcarbamoil]-2-propionami-
dobencimidazol
1,3-di-(carbamoil)-2-propionimidobencimidazolina
10 1,3-bis-(N-metilcarbamoil)-2-propionimidobencimidazo-
lina
1,3-bis-(N-butilcarbamoil)-2-propionimidobencimidazo-
lina
1,3-bis-(N,N-dimetilcarbamoil)-2-propionimidobencimi-
15 dazolina
1,3-bis-(N-butil-N-metilcarbamoil)-2-propionimidobenci-
midazolina

EJEMPLO 28

Preparación de 1-propionil-2-propionamidobencimidazol

- 20 Sobre una mezcla agitada de 94 partes de 2-propio-
namidobencimidazol, 100 partes de tetrahidrofurano y 60
partes de trietilamina, se añaden gradualmente 46 par-
tes de cloruro de propionilo. Toda la mezcla se agita a
la temperatura ambiente durante 8 horas. Se separa el
25 disolvente a presión reducida y el residuo se lava con

339900



ABR. 1967

1 agua. Después de secar al aire, el sólido residual es
 el producto 1-propionil-2-propionamidobencimidazol
 prácticamente puro.

 Sustituyendo en el procedimiento anterior el 2-
5 propionamidobencimidazol por cantidades equivalentes del
 amidobencimidazol apropiado y el cloruro de propionilo
 por el cloruro de acilo, tiolcloroformiato de alquilo,
 cloruro de O,O-dialquílfosforilo o cloruro de sulfonilo
 apropiado, pueden prepararse análogamente los siguien-
10 tes compuestos:

1-ciclohexilcarbonil-2-propionamidobencimidazol

1-hexilcarbonil-2-propionamidobencimidazol

1-cloroacetil-2-ciclopropilcarboxamidobencimidazol

1-cianoacetil-2-ciclopropilcarboxamidobencimidazol

15 1-metilacetil-2-ciclopropilcarboxamidobencimidazol

1-etoxioxalil-2-ciclopropilcarboxamidobencimidazol

1-metoxioxalil-2-ciclopropilcarboxamidobencimidazol

1-metoxioxalil-2-propionamidobencimidazol

1-ciclopentilcarbonil-2-ciclopentilcarboxamidobencimida
20 zol

ácido N-(1-propionil-2-bencimidazolil)oxamídico, éster
 metílico

ácido N-(1-etoxioxalil-2-bencimidazolil)oxamídico, és-
 ter etílico

25 1-acrilil-2-acrilamidobencimidazol

339900



ABR. 1967

- 1 Producto
1-propionil-2-propiolamidobencimidazol
1-propiolil-2-ciclopropilcarboxamidobencimidazol
1-propionil-2-benzamidobencimidazol
5 1-benzoil-2-propionamidobencimidazol
1,3-dipropionil-2-iminobencimidazolina
1,3-diciclopropilcarbonil-2-iminobencimidazolina
1-propionil-2-formamidobencimidazol
1-propionil-3-formil-2-iminobencimidazolina
10 1-metoxioxalil-3-propionil-2-iminobencimidazolina
1-ciclopropilcarbonil-3-propiolil-2-iminobencimidazo-
lina
1-ciclopropilcarbonil-3-acriolil-2-iminobencimidazolina
1-(3,4-diclorobenzoil)-2-propionamidobencimidazol
15 1-benzoil-2-ciclopropilcarboxamidobencimidazol
1-pivaloil-2-pivalamidobencimidazol
ácido 2-propionamidotirol-1-bencimidazolcarboxílico, és
ter metílico
ácido 2-propionamidotiono-1-bencimidazolcarboxílico,
20 éster metílico
ácido 2-propionamido-1-bencimidazolcarboditioico, és
ter metílico
ácido 2-propionamido-1-bencimidazolcarboditioico, és
ter butílico
25 ácido 2-propionamido-1-bencimidazolcarboditioico, és

339900



Apr. 1967

- 1 Producto
ter 2-cloroetílico
ácido 2-ciclopropilcarboxamido-tiono-1-bencimidazol-
carboxílico, ésteretílico
- 5 ácido 1-propionil-2-imino-3-tionobencimidazolincarbo-
xílico, éster metílico
ácido 1-propionil-2-tionobencimidazolcarbámico, éster
metílico
ácido 1-propionil-2-tionobencimidazolcarbámico, éster
10 etílico
ácido 1-ciclopropilcarbonil-2-tionobencimidazolcarbá-
mico, éster metílico
ácido 1-ciclopropilcarbonil-2-bencimidazolдитiocarbá-
mico, éster etílico
- 15 ácido 2-ciclopropilcarboxamidotiol-1-bencimidazolcar-
boxílico, éster etílico
1-metilsulfonil-2-imino-3-propionilbencimidazolina
1-fenilsulfonil-2-imino-3-propionilbencimidazolina
1-hexilsulfonil-2-imino-3-propionilbencimidazolina
- 20 ácido 1-propionil-2-imino-3-bencimidazolinfosfonotió-
nico, éster dietílico
ácido 1-propionil-2-imino-3-bencimidazolinfosfonotió-
nico, éster dimetílico
ácido 1-pivalil-2-imino-3-bencimidazolinfosfonotióni-
25 co, éster dibutílico

339900



7 Jun 1967

- 1 Producto
- ácido 1-ciclohexilcarbonil-2-imino-3-bencimidazolinfos-
fónico, éster dimetílico
- 5 ácido 1-ciclopropilcarbonil-2-imino-3-bencimidazolin-
fosfónico, éster dimetílico
- ácido 1-ciclopropilcarbonil-2-imino-3-bencimidazolin-
fosfonotiónico, éster dipropílico
- ácido 1-pivaloil-2-imino-3-bencimidazolinfosfónico,
éster dietílico
- 10 1-pivaloil-3-propionil-2-propionimidobencimidazolina
1,3-di-(propionil)-2-propionimidobencimidazolina
1,3-di-(propionil)-2-ciclopropilcarboximidobencimida-
zolína
- 15 ácido 1,3-di-(propionil)- $\Delta^{2,N}$ -2-tionobencimidazolcar-
bámico, éster metílico
- ácido 2-propionamido-1-tiolbencimidazol carboxílico,
éster dodecílico
- ácido 2-propionamido-1-tionobencimidazol carboxílico,
éster bencílico
- 20 1-propionil-2-tionobencimidazolcarbamato de alilo
1-propionil-2-tionobencimidazolcarbamato de propargilo
1-vinilcarbamoil-2-propionamidobencimidazol
1-alilcarbamoil-2-propionamidobencimidazol
1-propargilcarbamoil-2-propionamidobencimidazol
- 25 1-(8-heptadecenilcarbamoil)-2-propionamidobencimidazol



1967

- 1 ácido 1,3-di-(acetil)- $\Delta^{2,N}$ -2-tionobencimidazolincar-
bámico, éster metílico
ácido 1-propionil-2-propionimido-3-tiolbencimidazolincarboxílico, éster metílico
- 5 1-metilsulfonil-3-propionil-2-propionimidobencimidazolina
ácido 1-propionil-2-propionimido-3-bencimidazolinfosfotiónico, éster dietílico
ácido 1-propionil-3-(metilcarbamil)- $\Delta^{2,N}$ -2-tiolbencimidazolincarbámico, éster metílico
- 10 ácido 1-propionil-3-(butilcarbamil)- $\Delta^{2,N}$ -2-tionobencimidazolincarbámico, éster metílico
ácido 1-ciclopropilcarbonil-3-(piperidinocarbamil)- $\Delta^{2,N}$ -2-tionobencimidazolincarbámico, éster isopropílico
- 15 ácido 2-propionamido-1-tiolbencimidazolcarboxílico, éster bencílico.
ácido 2-propionamido-1-tiolbencimidazolcarboxílico, éster fenílico.
- 20 ácido 2-propionamido-1-tiolbencimidazolcarboxílico, éster estearílico
ácido 2-propionamido-1-tionobencimidazolcarboxílico, éster 3-buten-1-ílico
ácido 2-propionamido-1-tionobencimidazolcarboxílico, éster 3-nonin-1-ílico
- 25

339900



may 1967

- 1 Producto
ácido 2-propionamido-1-tionobencimidazolcarboxílico,
éster vinílico
- 5 ácido 2-propionamido-1-tiolbencimidazolcarboxílico,
éster alílico
- ácido 2-propionamido-1-tionobencimidazolcarboxílico,
éster propargílico
- ácido 2-propionamido-1-tionobencimidazolcarboxílico,
éster cetílico
- 10 1-propionil-2-tionobencimidazolcarbamato de metilo
1-acetil-2-tionobencimidazolcarbamato de metilo
1-acriloil-2-tiolbencimidazolcarbamato de isopropilo
ácido 2-ciclopropilcarboxamido-1-tionobencimidazol -
carboxílico, éster 2-dodecenílico
- 15 ácido 2-ciclopropilcarboxamido-1-tionobencimidazol -
carboxílico, éster octílico
- ácido 2-ciclopropilcarboxamido-1-tionobencimidazol -
carboxílico, éster oleílico
- ácido 2-ciclopropilcarboxamido-1-tio-
20 nobencimidazolcarboxílico, éster
citronelílico
- ácido 2-propionamido-1-tionobencimi-
dazolcarboxílico, éster geranio-
lílico

25

339900



7 ABR. 1967

1 Producto

1-(8-decoilcarbamoil)-2-ciclopropilcarboxamidobencimi-
dazol

5

1-(8-heptadecoilcarbamoil)-2-ciclopropilcarboxamidoben-
cimidadzol

EJEMPLO 29

Preparación de ácido 2-propionamido-(X)-bencimidazolfos-
fonotónico, éster dietílico

10 Sobre una mezcla agitada que contiene 4,0 g de hi
druro sódico al 60 % y 200 partes de dimetilformamida
anhidra , se añade gradualmente un total de 18,9 partes
de 2-propionamidobencimidazol. Toda la mezcla se agita y
se calienta a unos 75°C hasta que cesa el desprendimien-
to de hidrógeno de la reacción. En este momento se añade
15 una solución de 18,9 partes de cloruro de ácido dietil-
fosfonotónico disuelto en 50 partes de dimetilformamida
anhidra y toda la mezcla de reacción se agita a 75°C du-
rante 1 hora. Se filtra la mezcla de reacción y el fil-
trado se destila hasta obtener un residuo exento de di-
20 solvente. El residuo, lavado con agua hasta ausencia to-
tal de sal y secado al aire, da éster dietílico de ácido
2-propionamido-(X)-bencimidazolfosfonotónico.

25 Sustituyendo el 2-propionamidobencimidazol y el
cloruro de ácido dietilfosfonotónico anteriores por el
amidobencimidazol y los cloruros de ácido dialquilsosfo

339900



1 notiónico apropiados, pueden prepararse análogamente los
siguientes compuestos:

ácido 2-propionamido-(X)-bencimidazolfosfonotiónico, é-
ster dimetílico

5 ácido 2-ciclopropilcarboxamido-(X)-bencimidazolfosfono-
tiónico, éster dipropílico

ácido 2-propionamido-(X)-bencimidazolfosfónico, éster
dibutílico

Sustituyendo el 2-propionamidobencimidazol y el
10 cloruro de ácido dietilfosfonotiónico anteriores por
el 2-amidobencimidazol y los aril o alquilsulfonil o
cloroformatos intermedios apropiados, pueden preparar-
se análogamente los siguientes compuestos:

15 ácido 2-propionamido-(X)-tionobencimidazolcarboxílico,
éster metílico

(X)-metilsulfonil-2-propionamidobencimidazol

(X)-hexilsulfonil-2-propionamidobencimidazol

(X)-metilsulfonil-2-pivolamidobencimidazol

(X)-metilsulfonil-2-ciclopropilcarboxamidobencimidazol

20 ácido 2-propionamido-(X)-tiolbencimidazolcarboxílico,
éster metílico

EJEMPLO 30

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

25 Sobre un total de 9,6 partes de éster metílico



1 de ácido 2-bencimidazolcarbámico y 8 partes de cloruro de
propionilo en 50 partes en volumen de cloroformo, se aña-
den 8,7 partes de trietilamina en 25 partes en volumen
de cloroformo. La adición se completa en un periodo de
5 15 minutos a 20-40°C. Después de agitar durante 5 minu-
tos más, la mezcla de reacción se lava dos veces con 100
partes en volumen de agua de hielo. Se seca la capa de
cloroformo y el disolvente se separa a la temperatura am-
biente dando un sólido de color rosado que se suspende a
10 la temperatura ambiente en una mezcla disolvente que con-
tiene 300 partes en volumen de n-heptano y 300 partes en
volumen de tetrahidrofurano. Después de agitar la papi-
lla durante 3 horas a la temperatura ambiente, se separa
una pequeña cantidad de sólido por filtración. Este di-
15 solvente se separa del filtrado por destilación a la tem-
peratura ambiente dando 9 partes de éster metílico de
ácido 1-etilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico.

Sustituyendo el éster metílico de ácido 2-benci-
midazolcarbámico por cantidades equivalentes de ésteres
20 alquílicos de ácido 2-bencimidazolcarbámico apropiadamen-
te sustituido y el cloruro de propionilo anterior por el
cloruro de acilo o el dímero ceténico apropiados, pueden
prepararse los siguientes compuestos:

25 ácido 1-metilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster
metílico

339900



1 Producto

ácido 1-butilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster ali-
lico

5 ácido 1-propilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster ali-
lico

ácido 1-isopropilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster
alílico

ácido 1-terc-butilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster
alílico

10 ácido 1-metilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster bu-
tílico

ácido 1-metilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster iso-
propílico

15 ácido 1-etilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster iso-
propílico

ácido 1-isopropilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, és-
ter isopropílico

ácido 1-etilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster terc-
butílico

20 ácido 1-ciclopropilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, és-
ter metílico

ácido 1-ciclopropilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, és-
ter isopropílico

25 ácido 1-(2-cloroetilcarbonil)-2-bencimidazolcarbámico,
éster metílico

339900



1967

- 1 Producto
ácido 1-(metoximetilcarbonil)-2-bencimidazolcarbámico,
éster metílico
- 5 ácido 1-(2-bromopropilcarbonil)-2-bencimidazolcarbámico,
éster metílico
- ácido 1-(3-hidroxi-propilcarbonil)-2-bencimidazolcarbámico,
éster etílico
- ácido 1-(cianometilcarbonil)-2-bencimidazolcarbámico,
éster metílico
- 10 ácido 1-acriloil-2-bencimidazolcarbámico, éster propargílico
- ácido 1-protonil-2-bencimidazolcarbámico, éster propargílico
- 15 ácido 1-acriloil-2-bencimidazolcarbámico, éster isopropílico
- ácido 1-crotonil-2-bencimidazolcarbámico, éster isopropílico
- ácido 1-propiolil-2-bencimidazolcarbámico, éster isopropílico
- 20 ácido 1-propiolil-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
- ácido 1-ciclopentilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
- 25 ácido 1-ciclohexilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico

339900



1967

- 1 Producto
- ácido 1-hexilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
- 5 ácido 1-(3-butenoil)-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
- ácido 1-(5-clorovaleroil)-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
- ácido 1-(2-etilbutiril)-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
- 10 ácido 1-(3,3-dimetilacriloil)-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
- ácido 1-(2-ciclopentenacetil)-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
- 15 ácido 1-(m-metiloicohexilcarbonil)-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
- ácido 1-benzoil-2-bencimidazolcarbámico, éster etílico
- ácido 1-(3,4-diclorobenzoil)-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
- 20 ácido 1-(p-metoxibenzoil)-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
- ácido 1-(p-metilbenzoil)-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
- ácido 1-(p-bromobenzoil)-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
- 25 ácido 1-(p-nitrobenzoil)-2-bencimidazolcarbámico, éster

- 190 339900



1967

- 1 Producto
metílico
ácido 1-(3-cloro-p-toluoil)-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
- 5 ácido 1-(p-butilbenzoil)-2-bencimidazolcarbámico, éster etílico
ácido 1-(3,4-dimetilbenzoil)-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
ácido 1-(p-butoxibenzoil)-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
- 10 ácido 1-(m-nitrobenzoil)-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
ácido 1-etilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster 2-cloroetilico
- 15 ácido 1-metilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster 2-hidroxietilico
ácido 1-etilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster 3-metoxipropílico
ácido 1-etilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster 2-cianoetilico
- 20 ácido 1-ciclopropilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster 3-cloropropílico
ácido 1-ciclopropilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster 2-metoxietílico
- 25 ácido 1-(3-hexenoil)-2-bencimidazolcarbámico, éster

339900



1967

- 1 Producto
metílico
ácido 1-(2-heptinoil)-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
- 5 ácido 1-(metoxioxalil)-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
ácido 1-(etoxioxalil)-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
ácido 1-(propoxioxalil)-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
- 10 ácido 1-(etoxioxalil)-2-bencimidazolcarbámico, éster isopropílico
ácido 1-(2-hexinoil)-2-bencimidazolcarbámico, éster isopropílico
- 15 ácido 1-(levulinil)-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
ácido 1-(acetoacetil)-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
ácido 1-(acetoacetil)-2-bencimidazolcarbámico, éster isopropílico
- 20 ácido 1-(acetoacetil)-2-imino-3-bencimidazolincarboxílico, éster metílico
ácido 1-etilcarbonil-2-imino-3-bencimidazolincarboxílico, éster metílico
- 25 ácido 1-ciclopropilcarbonil-2-imino-3-bencimidazolincar-



Apr. 1967

- 1 Producto
boxílico, éster metílico
ácido 1-ciclopropilcarbonil-2-imino-3-bencimidazolincar
boxílico, éster isopropílico
- 5 ácido 1-ciclopropilcarbonil-2-imino-3-bencimidazolincar
boxílico, éster terc-butílico
ácido 1-etilcarbonil-2-imino-3-bencimidazolincarboxíli-
co, éster metílico
ácido 1-isopropilcarbonil-2-imino-3-bencimidazolincarbo-
- 10 xílico, éster isopropílico
1-metoxicarbonil-2-cianoaminobencimidazol
1-metoxicarbonil-2-(dietoxifosfonotioamido)bencimidazol
1-metoxicarbonil-2-(dimetoxifosfonotioamido)bencimidazol
ácido 1-clorocarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster me-
tílico
- 15 ácido 1-metilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster ali-
lico
ácido 1-metilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster pro-
pargílico
- 20 ácido 1-metilcarbonil-2-(5-clorobencimidazol)carbámico,
éster metílico.
ácido 1-metilcarbonil-2-(5,6-diclorobencimidazol)carbá-
mico, éster metílico
ácido 1-crotonil-(5)(6)-bromo-2-bencimidazolcarbámico,
éster metílico
- 25

339900



1967

1 Producto

ácido 1-propionil-(5-metoxi)-2-bencimidazolcarbámico,
éster metílico

5 ácido 1-propionil-(5-nitro)-2-bencimidazolcarbámico,
éster propargílico

ácido 1-ciclopropilcarbonil-(5-cloro-6-metil)-2-benci-
midazolcarbámico, éster metílico

ácido 1-crotonil-(5-cloro-6-nitro)-2-bencimidazolcar-
bámico, éster metílico

10 ácido 1-acetil-(5-butil)-2-bencimidazolcarbámico, és-
ter metílico

Utilizando fosgeno o cloruro de oxalilo se pue-
den preparar los correspondientes bis-bencimidazoles.
Así, pueden prepararse de esta manera los siguientes:

15 ácido 1,1'-carbonilbis(2-bencimidazol)carbámico, éster
dimetílico

ácido 1,1'-oxaloilbis(2-bencimidazol)carbámico, éster
dimetílico

20 ácido 1,1'-malonilbis(2-bencimidazol)carbámico, éster
dimetílico

ácido 1,1'-adipoilbis(2-bencimidazol)carbámico, éster
dimetílico

25

339900



EJEMPLO 31

Preparación de ácido N-metil-2-bencimidazolcarbámico,
éster metílico

1
5 Sobre 200 partes de dimetilformamida anhidra que
contiene 4,2 partes de hidruro sódico al 60 %, se añade
gradualmente, con agitación, un total de 19,0 partes de
éster metílico de ácido 2-bencimidazolcarbámico. Esta
reacción se agita bajo una capa de nitrógeno a una tem-
peratura de 55-65°C, hasta que cesa de desprenderse hi-
10 drógeno de la mezcla de reacción. En este momento se añá-
den 16,0 partes de yoduro de metilo disuelto en 75 par-
tes de dimetilformamida seca y la temperatura de reacción
se mantiene a 60-70°C mediante calefacción externa, du-
rante un periodo de 1 hora. La mezcla se filtra y el di-
15 solvente se separa del filtrado por destilación a pre-
sión reducida. Después de lavado con agua y seco, el re-
siduo es éster metílico de ácido N-metil-2-bencimidazol-
carbámico prácticamente puro.

20 Los compuestos que se indican a continuación pue-
den prepararse de forma análoga sustituyendo el éster
metílico de ácido 2-bencimidazolcarbámico y el yoduro
de metilo del ejemplo anterior por el éster alquílico
apropiado de ácido bencimidazolcarbámico y el compuesto
electrofílico apropiado (tal como: haluros de alquilo,
25 éteres clorometílicos, cloruro de cianógeno, cloruros de

339900



- 1 ácido O,O-dialquilfosfonotiónico, acetato de α -bromo-
etilo, propionato de β -bromoetilo, cloroetanol y clo-
roacetónitrilo).
- 5 ácido N-metoximetil-2-bencimidazolcarbámico, éster metí-
lico
- ácido N-etil-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
- ácido N-butil-2-bencimidazolcarbámico, éster 3-cloro-
propílico
- ácido N-(2-cloroetil)-2-bencimidazolcarbámico, éster 2-
10 metoxietílico
- ácido N-(2-hidroxietil)-2-bencimidazolcarbámico, éster
2-hidroxietílico
- ácido N-(2-metoxietil)-2-bencimidazolcarbámico, éster
3-cianopropílico
- 15 ácido 2-(metilimino)-3-bencimidazolincarboxílico, éster
2-clorobutílico
- ácido 2-(etilimino)-3-bencimidazolincarboxílico, éster
3-metoxipropílico
- ácido 2-(isopropilimino)-3-bencimidazolincarboxílico,
20 éster 2-cianoetílico
- ácido 2-(sec-butilimino)-3-bencimidazolincarboxílico,
éster 3-hidroxipropílico
- ácido N-terc-butil-2-bencimidazolcarbámico, éster etí-
lico
- 25 ácido N-etoxicarbonilmetil-2-bencimidazolcarbámico,



1967

- 1 Producto
éster metílico
ácido N-(2-metoxicarboniletíl)-2-bencimidazolcarbámico,
éster metílico
- 5 ácido N-alil-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
ácido N-propargil-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
ácido N-alil-2-bencimidazolcarbámico, éster isopropílico
ácido N-propargil-2-bencimidazolcarbámico, éster isopropílico
- 10 ácido N-cianometil-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
ácido 2-(2-cianoetilamino)-1-bencimidazolcarboxílico,
éster metílico
ácido N-(3-bromopropil)-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
- 15 ácido N-(3-cloropropil)-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico
ácido N-(dietoxifosfinotícil)-2-bencimidazolcarbámico,
éster alílico
- 20 ácido N-(dimetoxifosfinil)-2-bencimidazolcarbámico,
éster propargílico
ácido 3-metil-2-imino-1-bencimidazolincarboxílico, éster metílico
ácido N-ciano-2-bencimidazolcarbámico, éster propargílico
- 25 lico

339900



Abk. 1967

1 Producto

ácido N-isopropil-2-bencimidazolcarbámico, éster isopropílico

ácido N-ciano-2-bencimidazolcarbámico, éster alílico

5 ácido N-ciano-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico

ácido 2-cianamino-1-bencimidazolcarboxílico, éster etílico

ácido N-(dimetoxifosfinotioil)-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico

10 ácido N-(dietoxifosfinotioil)-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico

ácido N-(dietoxifosfinotioil)-2-bencimidazolcarbámico, éster isopropílico

15 ácido N-(dietoxifosfinil)-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico

ácido N-(dimetoxifosfinil)-2-bencimidazolcarbámico, éster isopropílico

ácido 1-metoxycarbonil-2-imino-3-bencimidazolinfosfotiónico, éster dimetílico

20 ácido 1-metoxycarbonil-2-imino-3-bencimidazolinfosfotiónico, éster dietílico

1-alil-oxycarbonil-2-imino-3-acetilbencimidazolina

1,3-bis(metoxycarbonil)-2-acetimidobencimidazolina

1,3-bis(metoxycarbonil)-2-propionimidobencimidazolina

25 1,3-bis(etoxioxalil)-^{2,N}-2-bencimidazolcarbámato de metilo

339900



1967

- 1 1-acetoacetil-2-bencimidazolcarbamato de isopropilo
ácido N-[bis(metiltio)fosfinil]-2-bencimidazolcarbámico,
éster metílico
ácido N-[bis(etiltio)tionofosfinil]-2-bencimidazolcarbá-
5 mico, éster metílico
ácido N-(2-hidroxietyl)-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico

EJEMPLO 32

Preparación de 1,3-dipropionil-2-metoxicarboniliminobencimidazolina

Una papilla de 9,6 partes de éster metílico de ácido
10 2-bencimidazolcarbámico en 50 partes en volumen de cloro-
formo se trata con 16,7 partes de cloruro de propionilo. La
mezcla de reacción se enfría en un baño de hielo y acetona
mientras se añaden 12 partes de trietilamina en 25 partes en volu-
men de cloroformo a lo largo de 3 minutos. La temperatura de la
15 mezcla durante la adición de la amina no pasa de 15°C. La solu-
ción homogénea resultante se agita durante 15 minutos a -5 - 5°C y
después se lava 4 veces con 100 partes en volumen de agua de nie-
lo. Después de secar la capa de cloroformo y separar el disolvente
a presión reducida a la temperatura ambiente, da 14,1 partes en pe-
20 so de 1,3-dipropionil-2-metoxicarboniliminobencimidazolina.

Los compuestos dados a continuación pueden prepa-
rarse de forma análoga sustituyendo el éster metílico de
ácido 2-bencimidazolcarbámico y el cloruro de propioni-
lo anteriores por cantidades equivalentes del éster al-
25 quílico apropiado de ácido bencimidazolcarbámico y de



ABL. 1967

- 1 compuesto electrofílico apropiado (tal como: cloruros de acilo, cloroformatos de alquilo, fosgeno):
- 1,3-dipropionil-2-etoxicarboniliminobencimidazolina
- 1,3-dipivalil-2-metoxicarboniliminobencimidazolina
- 5 1,3-diacetil-2-metoxicarboniliminobencimidazolina
- 1,3-diacetil-2-propoxicarboniliminobencimidazolina
- 1,3-dipropionil-2-propoxicarboniliminobencimidazolina
- 1,3-diacetil-2-butoxicarboniliminobencimidazolina
- 1,3-diacetil-2-terc-butoxicarboniliminobencimidazolina
- 10 1,3-di-(clorocarbonil)-2-metoxicarboniliminobencimidazolina
- 1,3-di-(clorocarbonil)-2-propoxicarboniliminobencimidazolina
- 1,3-dipropionil-2-aliloxicarboniliminobencimidazolina
- 15 1,3-diacetil-2-propargiloxicarboniliminobencimidazolina

EJEMPLO 33

Preparación de 1-aliloxicarbonil-2-cianamino-3-propionil-bencimidazolina

Sobre un total de 12,1 partes de 1-aliloxicarbonil-2-cianaminobencimidazol y 8 partes de cloruro de propionilo en 50 partes en volumen de cloroformo, se añaden 8,7 partes de trietilamina en 25 partes en volumen de cloroformo. La adición se realiza gradualmente a 20-40°C. La mezcla de reacción se lava dos veces con 100 partes en volumen de agua de hielo. Se seca la capa de cloroformo

20

25

339900



7 mar 1967

1 y el disolvente se separa a la temperatura ambiente, a
presión reducida. El sólido residual de color rosa se
suspende en una mezcla de 300 partes en volumen de n-
heptano y 100 partes en volumen de tetrahidrofurano a
5 la temperatura ambiente, durante 3 horas. En este mo-
mento se filtra el material insoluble y se desprecia.
El disolvente se separa del filtrado por destilación
a la temperatura ambiente para dar, como residuo, 9,0
partes en peso de 3-propionil-1-aliloxycarbonil-2-cia
10 naminobencimidazolina.

Sustituyendo el 1-aliloxycarbonil-2-cianaminoben
cimidadol y el cloruro de propionilo anteriores por can
tidades equivalentes de ésteres de ácido bencimidazol-
carbámico adecuadamente sustituido y cloruros de acilo,
15 pueden prepararse de forma similar las siguientes ben-
cimidadolinas trisustituidas.

1-metil-2-metoxycarbonilimino-3-acetilbencimidazolina.

1-alil-2-aliloxycarbonilimino-3-acriloilbencimidazolina

1-propargil-2-metoxycarbonilimino-3-acetilbencimidazo-

20 lina

ácido 1-(dimetoxifosfonotioil)-2-acetilimino-3-bencimi
dazolincarboxílico, éster propargílico

ácido 1-ciano-2-propionilimino-3-bencimidazonilcarboxí-
lico, éster metílico

25 ácido 1-(dimetoxifosfonotioil)-2-propionilimino-3-ben-

339900



27

- 1 cimidazonilcarboxílico, éster metílico
- ácido 1-(dimetoxifosfonotioil)-2-ciclopropilcarbonil-
- imino-3-bencimidazolincarboxílico, éster metílico
- 1-(dietoxifosfonotioil)-2-metoxicarbonilimino-3-ciclo
- 5 propilcarbonilbencimidazolina
- 1-metoxioxalil-2-metoxicarbonilimino-3-cianobencimida
- zolina
- 1-metoxioxalil-2-metoxicarbonilimino-3-acetilbencimida
- zolina
- 10 ácido 1-levulinil-2-metoxicarbonilimino-3-bencimidazo-
- lincarboxílico, éster metílico
- ácido 1-metil-2-metoxicarbonilimino-3-bencimidazolin-
- carboxílico, éster metílico
- ácido 2-[metoxicarbonil(metil)amino]-3-bencimidazolcar
- 15 boxílico, éster metílico
- ácido 1,N-diacetil-2-bencimidazolcarbámico, éster me
- tílico
- ácido 1,N-di-(ciclopropilcarbonil)-2-bencimidazolcar-
- bámico, éster metílico
- 20 1-(dietoxifosfinil)-2-metoxicarbonilimino-3-alilbenci
- midazolina
- ácido 1-etil-2-(dimetoxifosfonotioilimino)-3-bencimi-
- dazolincarboxílico, éster metílico
- 1-(estearoil)-2-bencimidazolcarbamato de alilo
- 25 1-(estearoil)-2-bencimidazolcarbamato de 2-butenilo

339900



- 1 1-(undecoil)-2-bencimidazolcarbamato de propargilo
 1-(4-hexeniloxycarbonil)-3-propionil-2-propionimido-
 bencimidazolina
 1-(5-hexiniloxycarbonil)-3-propionil-2-propionimido-
 5 bencimidazolina
 1-(2-dodecenoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
 1-(elaídoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
 1-(tricloraacetil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
 1-(tetroloil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
 10 1-(levulinoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
 1-ciclooctanoil-2-bencimidazolcarbamato de metilo
 1-(p-metoxiciclohexanoil)-2-bencimidazolcarbamato de
 metilo
 1-(p-metilciclohexanoil)-2-bencimidazolcarbamato de
 15 metilo
 1-(etoxioxalil)-2-bencimidazolcarbamato de isopropilo
- La eficacia de los compuestos del invento pa-
 ra impedir la reproducción de ácaros, controlar la in-
 festación por ácaros y controlar las enfermedades cau-
 20 sadas por los hongos queda claramente demostrada en los
 ensayos en laboratorio y en la práctica de los siguien-
 tes ejemplos.

EJEMPLO 34

Se prepara la siguiente formulación mezclando in-
 25 timamente los ingredientes y moliendo la mezola en una

339900



1 trituradora neumática hasta que el tamaño de partícula es considerablemente inferior a 5 micras y volviendo a mezclar después.

ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-tiolbencimida

5	zolcarboxilióc; éster metílico	85,0
	ácido alquilnaftalensulfónico, sal sódica	1,5
	N-metil-N-oleoiltaurato sódico	2,0
	sílice fina sintética	11,5

10 Se seleccionan cuatro plantas de judía similares emacetadas (una planta por tiesto). La tierra de dos de estos tiestos se inunda con una suspensión acuosa de la formulación en polvo mojable descrita anteriormente, en una proporción suficiente para suministrar 30 partes por millón en peso en la cantidad total de tierra del tiesto. Los dos tiestos restantes se dejan sin

15 tratar. Cinco días después del tratamiento, se colocan 50 ácaros adultos (Tetranychus telarius) en una hoja terminal de cada una de las plantas de ensayo. Veinticuatro horas más tarde, estos ácaros adultos, todos ellos todavía vivos, se transfieren al follaje de judía sin tratar.

20 Al cabo de otras veinticuatro horas, se retiran todos los ácaros adultos de forma que no se produce ningún daño a los huevos puestos durante el período de veinticuatro horas sobre el follaje sin tratar. El número de huevos depositados por cada remesa de 50 ácaros es prácticamente

25

339900



1 el mismo. Se deja transcurrir un tiempo suficiente pa
ra que todos los huevos viables incuben.

Los contajes demuestran que no se incuba ningún
huevo entre los depositados por los ácaros que se han
5 alimentado del follaje de los tiestos cuya tierra con
tiene el compuesto de esta formulación. Por otra par-
te, la incubación para dar crías vivas es completa en-
tre los huevos depositados por los ácaros matados de
forma similar, a excepción de que las plantas que propor
10 cionaron el sustento no estuvieron en contacto con el
compuesto de esta formulación. Este experimento demues-
tra el movimiento sistémico en las plantas y el efecto
ácaro-ovicida.

Los siguientes compuestos pueden formularse de for
15 ma análoga y cuando se utilizan como se ha indicado más
arriba dan resultados similares.

ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-tiolbencimidazolcarboxi
lico, éster isopropílico

20 ácido 2-(etoxicarbonilamino)-1-tionobencimidazolcarboxi
lico, éster metílico

EJEMPLO 35

Se prepara una formulación en polvo mojable a par
tir de los siguientes ingredientes en las proporciones
dadas:

25

339900



1	ácido 2-(metoxycarbonilamino)-1-tionobencimida	
	zolcarboxílico, éster etílico	30
	methoxychlor	30
	laurilsulfato sódico	1
5	éster de ácido oleico de isetionato sódico	2
	arcilla montmorillonide no hinchable	37

Todos los ingredientes se combinan y se hacen girar en una mezcladora hasta que se han mezclado uniformemente. A continuación la mezcla total se muele manométricamente para producir partículas considerablemente menores de 40 micras.

El polvo mojable preparado antes se añade sobre agua en una cantidad tal que hay 2,5 g de cada uno de los ingredientes activos por litro de agua. La suspensión resultante se pulveriza a razón de 10 kg por hectárea para cada uno de los ingredientes activos, sobre una parcela de una superficie cubierta de grama común en Florida. La superficie seleccionada para el ensayo está intensamente infestada con un ácaro que se alimenta de plantas, Aceria neocynodomis, y chinches, Blissus leucop-
terus insularis. Las chinches mueren en la parcela tratada y la infestación de ácaros desaparece pronto. El césped recupera rápidamente un aspecto saludable y atractivo. En una parcela semejante no tratada, los ácaros y chinches continúan multiplicándose y, al tener que alimentar-



1 los, la grama común se decolora y el césped refleja mu-
chas zonas muertas antiestéticas. Las parcelas simila-
res pulverizadas solamente con methoxyohlor no sufren
daños debidos a los pulgones pero son dañadas por la in-
5 tensa infestación de ácaros.

Los siguientes compuestos pueden formularse de
forma similar y, cuando se utilizan como se ha indicado
más arriba, dan resultados semejantes.

10 ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-tionobencimidazolcarbo-
xílico, éster metílico

ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-tionobencimidazolcarbo-
xílico, éster butílico

EJEMPLO 36

15 Se prepara una formulación en polvo mojable a par-
tir de los siguientes ingredientes en las proporciones
dadas:

ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-tionobencimidazol-	
carboxílico, éster propílico	25
O-(metilcarbamil)-tiolacetohidroxamato de metilo	10
20 éster de ácido oleico de isetionato sódico	2
laurilsulfato sódico	2
silíce de diatomáceas	61

25 Se combinan todos los ingredientes y se hacen gi-
rar en una mezcladora hasta que quedan uniformemente mez-
clados. A continuación la mezcla total se muele en moli-

339900



967

1 no. neumático hasta producir partículas, la mayor parte de las cuales son de un tamaño inferior a 10 micras.

5 Se añade sobre agua una cantidad suficiente del polvo mojable anterior para dar 2,5 g por litro de agua del O-(metilcarbamil)tiolacetohidroxamato de metilo. A continuación la suspensión resultante se pulveriza, a intervalos de una semana, sobre una de dos parcelas adyacentes similares en un campo de habichuelas en Florida, a razón de 2 kg de éster propílico de ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-tiobencimidazolcarboxílico por
10 hectárea. La superficie de ensayo seleccionada padece una intensa infestación de arañuela roja, Tetranychus bimaculatus, y de coccinela mejicana de la habichuela, Epilachna varivestis. La parcela pulverizada con la formulación anterior permanece libre de arañuela roja y de
15 coccinela mejicana de la habichuela durante toda la época de desarrollo y proporciona una buena cosecha de habichuelas. La parcela no pulverizada es atacada por las dos plagas anteriores y es dañada hasta el punto de
20 que la cosecha se reduce grandemente. Unas superficies similares pulverizadas solamente con O-(metilcarbamil)tiolacetohidroxamato de metilo no son atacadas por la coccinela mejicana de la habichuela, pero son dañadas por la arañuela roja.

25 En el ejemplo anterior, el O-(metilcarbamil)-tiol-

339900



1967

1 acetohidroxamato de metilo puede ser sustituido por O-
(carbamil)tiolacetohidro amato de metilo con resulta-
dos prácticamente equivalentes.

EJEMPLO 37

5 Se prepara una formulación en polvo mojable a
partir de los siguientes ingredientes:

	ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-tionobencimidazol- carboxílico, éster propílico	50
	caolinita	45
10	ligninsulfonato sódico	1
	dioctilsulfosuccinato sódico	2
	silice sintética finamente dividida	2

15 Se reúnen estos ingredientes, se mezclan y se mi-
cropulverizan hasta un tamaño de partícula inferior a
10 micras, seguido de nueva mezcla.

20 Se incula una plantación uniforme de cantalupo
en Carolina del Norte con el hongo del mildiu pulveru-
lento (Erysiphe cichoraceraum). Al cabo de 10 días es-
te organismo se ha establecido totalmente en las plan-
tas. En este momento se pulverizan hileras alternas con
agua que contiene una suspensión del polvo mojable pre-
parado en la forma descrita más arriba y una cantidad
adicional de un agente superficialmente activo consti-
tuido por un éster de alcohol polihídrico. La concentra-
25 ción de esta suspensión de producto químico es suficien-

339900



1967

1 te para dar 227 g del compuesto activo de esta formula
ción por cada 378 litros de agua (0,06 %) y 400 ppm del
agente superficialmente activo extra. La pulverización
se aplica a un volumen de 1410 litros por hectárea. Las
5 hileras restantes se dejan sin pulverizar. Al cabo de
otros 15 días, las hileras no pulverizadas han sido in-
tensamente dañadas por el mildiu pulverulento y algunas
de las plantas están muriéndose. Las hileras pulveriza-
das, sin embargo, están sanas y desarrollándose rápi-
10 damente. Los resultados indican que el compuesto de es-
ta invención actúa como fungicida curativo.

EJEMPLO 38

Se prepara una formulación en polvo mojable de
la forma siguiente:

15	ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-tionobencimidazol-	
	carboxílico, éster butílico	70,0
	tierra de diatomáceas	28,7
	alquilarilsulfonatos de sodio	1,0
	metilcelulosa	0,3

20 Los ingredientes anteriores se mezclan y micropul-
verizan hasta un tamaño de partícula inferior a 50 mi-
cras y después se vuelven a mezclar.

El polvo mojable se añade sobre agua a razón de
454 g de ingrediente activo por cada 378 litros de agua
25 (0,03 %). Se añade un agente superficialmente activo a

339900



7 ABR. 1967

1 base de resina ftálico-glicerol-alquídica modificada en
cantidad suficiente para dar 400 ppm en la pulverización
final. Esta suspensión se usa para pulverizar (hasta que
el agua chorrea) árboles alternados en una plantación
5 de manzanos. Las pulverizaciones se aplican a intervalos
de una semana desde el 25 de Abril hasta el 6 de Junio.
Desde el 6 de Junio hasta el final de la temporada, las
pulverizaciones se aplican a intervalos de dos semanas.
Los restantes árboles de la plantación se dejan sin pul-
10 verizar.

A principios de Septiembre se examinan cuidadosa-
mente todos los árboles. Los árboles que han sido pul-
verizados con el compuesto de esta invención son saludables y están exentos de infestaciones de ácaros y de da-
15 ños causados por los hongos. La fruta de los árboles
pulverizados no tiene manchas y es de buen tamaño. Por
otra parte, el follaje de los árboles no pulverizados
está intensamente infestado con el hongo de la roña del
manzano (Venturia inaequalis) y el hongo del mildiu pul-
20 verulento (Podosphaera leucotricha). Asimismo las ho-
jas de las plantas no pulverizadas están muy infestadas
de ácaro rojo europeo (Panonychus ulmi). El fruto de
los árboles no pulverizados presenta manchas de roña y
es de pequeño tamaño.

25 Los siguientes compuestos pueden formularse aná-

339900



hok 1967

1 logamente y, cuando se usan como se ha indicado más arriba, dan resultados similares.

ácido 2-(isopropoxicarbonilamino)-1-tionobencimidazol-carboxílico, éster metílico

5 ácido 2-(isopropoxicarbonilamino)-1-tiolbencimidazol-carboxílico, éster metílico

EJEMPLO 39

La siguiente formulación se prepara mezclando íntimamente los ingredientes y moliendo la mezcla en una tritadora neumática hasta que el tamaño de partícula es notablemente inferior a 5 micras y volviendo a mezclar después.

10	ácido 2-(butoxicarbonilamino)-1-tionobencimidazol-carboxílico, éster metílico	50,0
15	dioctilsulfosuccinato sódico	1,0
	metilcelulosa de baja viscosidad	0,3
	sílice	48,7

20 Unas semillas de algodón deslinterado al ácido, tratadas ya con 85 g de disulfuro de tetrametiltiuram por cada 45,3 kg de semilla, se trata de nuevo en un aparato para suspensiones con la formulación descrita más arriba, de forma que se obtienen 1,3 g de ingrediente activo por cada 45,3 kg de semilla. Con fines comparativos se utiliza un lote similar de semilla tratado solamente con

25 disulfuro de tetrametiltiuram. Los dos lotes de semilla

339900



7 ABR. 1967

1 se plantan en surcos alternos en el mismo campo. La semi-
 lla tratada solamente con disulfuro de tetrametiltiltiuram
 emerge dando una buena vegetación pero muchas plántulas
 mueren más tarde debido al Rhizoctonia solani y el desa-
 5 rrollo de las plantas supervivientes es pobre. La mayoría
 de las plántulas que sobreviven presentan lesiones causa-
 das por el Rhizoctonia. Las semillas tratadas con el com-
 puesto de esta invención, por otra parte, dan una vegeta-
 ción en la que se produce una escasa podredumbre húmeda de
 10 post-emergencia que se desarrolla rápidamente.

EJEMPLO 40

La siguiente formulación se prepara mezclando íntima-
 mente los ingredientes y micropulverizándolos hasta que to-
 das las partículas son notablemente menores de 20 micras.

15 ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-tiolbencimidazol-

carboxílico, éster butílico	50
éster de ácido oleico de isetionato sódico	2
laurilsulfato sódico	1
sílice sintética fina	47

20 La formulación anterior en polvo mojable al 50 % se
 dispersa en agua para dar una concentración de ingredien-
 te activo de 3,6 g por litro de agua.* Se seleccionan para
 ensayo ocho manzanos uniformes de la misma vá-

25 *Se añade a la pulverización un éster de alcohol polihídri-
 co como agente superficialmente activo ("Trem" 014) en can-
 tidad equivalente a 300 ppm de la suspensión final.

339900



1 riedad. Cuatro de ellos se pulverizan hasta chorrear,
lo que significa aproximadamente 2850 litros por hec-
tárea, a intervalos de una semana durante la tempora-
da de desarrollo con la formulación anterior y los
5 otros cuatro se dejan sin pulverizar. Al final de la
temporada los árboles no pulverizados han desarrolla-
do poblaciones muy altas de arañas de los huertos y
están intensamente infectados de la roña del manzano,
Venturia inaequalis. Debido a la alimentación de los
10 ácaros, el follaje enrojece y cae prematuramente. Igual-
mente los árboles no tratados presentan un desarrollo
pobre de brotes y pequeños frutos manchados. Los árbo-
les pulverizados con el ingrediente activo están prác-
ticamente exentos de ácaros, de sus huevos y de la ro-
ña del manzano. Como resultado del excelente control
15 de los ácaros, los árboles pulverizados tienen un fo-
llaje de un intenso color verde oscuro y presentan un
desarrollo de brotes y un tamaño de frutos buenos.

Cualquiera de los compuestos citados en los Ejem-
20 plos 1-10 pueden ser formulados como se ha descrito en
esté ejemplo y, cuando se usan como se ha indicado,
dan resultados similares.

EJEMPLO 41

Se prepara una formulación en polvo a partir de .
25 los ingredientes siguientes en las proporciones indica-

339900



1 Las parcelas tratadas con un polvo fino que con-
tenía methoxychlor, pero sin ácido 2-(metoxicarbonil-
amino)-1-bencimidazolditiocarboxílico, no presentan da-
ños causados por el escarabajo japonés. Sin embargo,
5 son seriamente dañadas por los ácaros y las manchas ne-
gras.

Los siguientes compuestos pueden formularse aná-
logamente y, cuando se utilizan en la forma indicada,
dan resultados similares.

- 10 ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-tionobencimidazolcarbo-
xílico, éster etílico
ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-tionobencimidazoloarbo-
xílico, éster metílico

EJEMPLO 42

15 Los siguientes ingredientes se convierten en un
polvo fino en la forma indicada:

- ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-tionobencimidazol-
carboxílico, éster butílico 20
pirofilita 79
20 ácido alquilnaftalensulfónico, sal sódica 1

Se muelen con el agente superficialmente activo
partes iguales de ingrediente activo y de diluyente y
después se diluye con la pirofilita restante en una mez-
cladora de cinta. A continuación los componentes se mez-
25 clan hasta homogeneidad.

339900



1967

1 Unas plantas de algodón situadas en parcelas se-
leccionadas se espolvorean por completo, con la formula
ción en forma de polvo fino anterior, a razón de 10 kg
5 de polvo fino por hectárea en cada aplicación, el 20
de Junio y a intervalos de dos semanas a partir de en
tonces hasta mediados de Agosto, en adición a un pro-
grama insecticida regular. Unas parcelas similares re-
ciben solamente la aplicación de insecticida. A finales
de Agosto las parcelas que solamente reciben el insecti-
10 cida presentan una alta incidencia de podredumbre de la
cápsula causada por el Aspergillus niger y tienen gran-
des poblaciones de arañuelas Tetranychus sp., que hacen
que las hojas de las plantas de algodón adquieran un co-
lor castaño rojizo, se retuerzan y caigan al suelo. Mu-
15 chas cápsulas están completamente podridas y la pérdida
de hojas produce la caída de pequeñas cápsulas e impide
que el línter se desarrolle completamente. Las plantas
de algodón tratadas con la formulación en polvo fino an-
terior conservan un follaje sano y producen una buena
20 cosecha de cápsulas sanas y de tamaño normal.

Los siguientes compuestos pueden formularse aná-
logamente y, cuando se utilizan como antes, dan resul-
tados similares.

25 ácido 2-(metoxycarbonilamino)-1-tiolbencimidazolcarbo-
xílico, éster metílico

339900



967

- 1 ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-tiolbencimidazolcarboxílico, éster isopropílico
- ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-tionobencimidazolcarboxílico, éster metílico

5

EJEMPLO 43

Se prepara un polvo fino concentrado de la forma siguiente:

- ácido 2-(etoxicarbonilamino)-1-tionobencimidazolcarboxílico, éster metílico 80 %
- 10 sílice sintética fina 20

Los ingredientes anteriores se mezclan y se muelen hasta un tamaño de partícula menor de 10 micras, seguido de nueva mezcla.

- 15 Se preparan dos lotes experimentales de pintura para viviendas de forma semejante a excepción de que en un lote se muele con los ingredientes secos el 0,5 % en peso del compuesto activo de esta formulación, mientras que el otro lote no contiene fungicida. Se pintan con cada uno de los lotes unos tableros de ensayo. Después de un año de exposición en Florida, el tablero con la pintura exenta de fungicida estaba muy manchado por el desarrollo de hongos que incluían la especie Penicillium y otros géneros. El tablero con la pintura que contenía el compuesto de esta invención permanecía brillante.
- 25

339900



ABR 1967

EJEMPLO 44

1

para un polvo fino diluido de la forma siguiente:

5

formulación de polvo fino concentrado del Ejem-	
plo 46	10 %
polvo de tabaco	90

Los ingredientes anteriores se mezclan para formar un polvo fino que fluye libremente.

10

Para el ensayo se selecciona un huerto uniforme de cerezos en Michigan. Se espolvorean cada 14 días árboles alternos a razón de 910 g por árbol con la formulación fungicida en polvo fino anterior. Los restantes árboles se dejan sin proteger. El 1 de Septiembre se

15

examinan los árboles. Los árboles que han sido espolvoreados con el compuesto de esta invención están verdes y sanos, con todas las hojas permaneciendo en el árbol. Para esta época, el follaje de los árboles no protegidos se ha decolorado en gran parte debido al ataque por el hongo de la mancha de las hojas (Coccomyces hie-

20

malis) y la araña roja (Tetranychus telarius). Además, gran parte del follaje de los árboles no protegidos se ha caído debido al efecto de las dos pestes.

25

Los siguientes compuestos pueden formularse análogamente y, cuando se utilizan como antes, dan resultados similares:

339900



- 1 ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-tionobencimidazolcarboxílico, éster propílico
ácido 2-(isopropoxycarbonilamino)-1-tionobencimidazolcarboxílico, éster metílico
- 5 ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-tiolbencimidazolcarboxílico, éster metílico
ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-tiolbencimidazolcarboxílico, éster isopropílico

EJEMPLO 45

- 10 Se prepara un polvo fino diluido de la forma siguiente:
- | | |
|---|----|
| ácido 2-(isopropoxycarbonilamino)-1-tiolbencimidazolcarboxílico, éster metílico | 5 |
| sílice fina sintética | 5 |
| 15 talco | 90 |

El ingrediente activo y la sílice se mezclan primero y se micropulverizan hasta un tamaño de partícula menor de 25 micras y después se mezclan con el talco.

- 20 Unas secciones de caña de azúcar para semilla cortadas en Noviembre se dividen en ocho lotes. Cuatro de éstos lotes se espolvorean de forma que todas las superficies quedan cubiertas con un polvo preparado como se ha descrito más arriba. Los otros cuatro lotes se espolvorean solamente con el diluyente inerte. Todos los
- 25 lotes se almacenan en condiciones similares hasta el



1967

1 siguiente Febrero, en cuyo momento se examinan. Los cua
tro lotes que han sido tratados con el compuesto de es
ta invención están en buenas condiciones. Por el con-
trario, los cuatro lotes no protegidos están tan podri-
5 dos por los hongos del género Fusarium que no pueden
plantarse.

EJEMPLO 46

Se prepara una suspensión acuosa concentrada de
la forma siguiente:

10	ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-tionobencimidazol- carboxílico, éster butílico	30,00
	ácido poliacrílico, sal sódica	0,35
	alcohol polivinílico de baja viscosidad	1,50
	agua +(hidróxido sódico hasta pH 7,0 añadido al 15 final)	68,15

El componente activo se muele hasta que atraviesa
un tamiz de 30 mallas y después se mezola con los restan
tes ingredientes de la formulación y se muelen en una
trituradora de arena hasta un tamaño de partícula menor
20 de 5 micras.

Se toman 6 cuévanos de naranjas de un arbolado co-
mercial en Florida. Tres de estos cuévanos se sumergen
durante 3 minutos en un baño de agua que contiene una
suspensión preparada a partir de la formulación anterior
25 en cantidad suficiente para dar 300 partes por millón



Oct. 1967

1 en peso del ingrediente activo de esta invención. Tam
bién se encuentra presente un agente superficialmente
activo constituido por un éster polietilenglicólico de
ácido oleico, a razón de 150 ppm del líquido total. Los
5 tres cuévanos restantes se sumergen de forma similar
en agua que contiene solamente el agente superficial-
mente activo. Todos los cuévanos se dejan en un alma-
cén de cítricos durante tres semanas.

Al cabo de este tiempo se examinan todos los fru-
10 tos. El fruto que ha sido tratado por inmersión con el
compuesto de esta invención se encuentra todavía en bue-
nas condiciones, pero el fruto que no ha sido protegido
así está podrido en gran parte por el moho azul (Peni-
cillium digitatum).

15

EJEMPLO 47

Se prepara una suspensión acuosa concentrada de
la forma siguiente:

ácido 2-(butoxicarbonilamino)-1-tionobencimidazolcar-	
boxílico, éster metílico	30,00
20 ácido poliacrílico, sal sódica	0,35
alcohol polivinílico de baja viscosidad	1,50
agua +(hidróxido sódico hasta pH 7,0 añadido al final)	68,5

El componente activo se muele hasta que atraviesa
25 un tamiz de 30 mallas y después se mezcla con los res-



1967

1 tantes ingredientes de la formulación y se muele con arena hasta un tamaño de partícula menor de 5 micras.

Unas maderas de pino verde procedentes de la sierra de un aserradero se sumergen durante 2 minutos en un baño que contiene una suspensión de la formulación preparada en la forma descrita más arriba. La cantidad de concentrado en suspensión utilizada es tal que proporciona 400 partes por millón de compuesto activo en el baño. Una madera similar no se sumerge en el baño. Toda la madera se apila junta en un patio de secado. Al cabo de tres meses se examina la madera. La que ha sido tratada por inmersión está toda brillante y limpia. La madera no protegida está intensamente cubierta de moho verde (Penicillium sp.).

15

EJEMPLO 48

Se prepara una formulación granulada de la forma siguiente:

tusas de maíz granuladas (15-30 mallas)	90
ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-tiolbencimida-	
20 zolcarboxílico, éster propílico	10

; El compuesto activo se disuelve en cloroformo templado y la solución en cloroformo se pulveriza sobre la tusa de maíz granulada que está siendo volteada en un mezclador. La evaporación del cloroformo da lugar a un gránulo terminado en el que está absorbido

25

339900



1967

1 el ingrediente activo.

Se siembra con algodón en la forma normal un campo en California, a excepción de que los gránulos preparados en la forma antes descrita se añaden sobre hileras alternas. Estos gránulos se dejan caer de tal forma que algunos caen en el surco y otros se mezclan con la tierra de cubrir. La proporción en que se aplican los gránulos es tal que se emplean 0,45 kg del producto químico activo de esta invención por cada 3600 metros lineales de hilera. Las hileras restantes no son tratadas.

Seis semanas después de la siembra, muchas de las plantas de las hileras que no contienen los gránulos han muerto y otras presentan lesiones pustulentas causadas por el Rhizoctonia solani, así como densas poblaciones del ácaro del Pacífico (Tetranychus pacificus). En las hileras que han recibido los gránulos, todas las plantas permanecen vivas y están sanas y libres de ácaros. El efecto sobre los ácaros es claramente sistémico.

Los siguientes compuestos pueden formularse análogamente y, cuando se utilizan como antes, dan buenos resultados:

ácido 2-(etoxicarbonilamino)-1-tionobencimidazolcarboxílico, éster metílico

339900



7 ABR 1967

1 ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-tionobencimidazol-
carboxílico, éster etílico

EJEMPLO 49

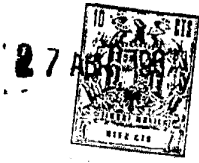
5 Se prepara un aerosol a partir de los siguien-
tes ingredientes en las proporciones dadas:

ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-tiolbencimi-	
dazolcarboxílico, éster butílico	3,0
cloruro de metileno	22,0
10 Freon 11 (tricloromonofluormetano)	37,5
Freon 12 (diclorodifluormetano)	37,5

15 El ingrediente activo se disuelve en el clo-
ruro de metileno y después se carga en el depósi-
to aerosol. A continuación se cargan en frío los
Freones.

20 Se cubren ligeramente con una neblina con el
aerosol descrito anteriormente, a intervalos de
una semana, unos rosales alternados cultivados en
invernadero. Después de 2 meses de cumplir este
programa, las plantas tratadas están sanas, con un
atractivo follaje verde oscuro y se desarrollan
bien. Por otra parte, las plantas no tratadas tie-
nen gran partes del follaje descolorido y arrolla-
do debido a la infección causada por el organismo
25 del mildiu pulverulento del rosal, Sphaerotheca

339900



1 humuli. Otro follaje de las plantas no tratadas ha
marilleado debido al ataque por el ácaro atlánti-
co (Tetranychus atlanticus). Debido al extenso daño
causado al follaje, las plantas no tratadas con el
5 compuesto de esta invención se desarrollan mucho
más lentamente que las plantas protegidas.

Los siguientes compuestos pueden formu-
larse análogamente y, cuando se utilizan como
antes, dan buenos resultados.

- 10 ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-tionobencimidazol-
carboxílico, éster propílico
- ácido 2-(isopropoxicarbonilamino)-1-tionobencimida-
zolcarboxílico, éster metílico
- ácido 2-(isopropoxicarbonilamino)-1-tionobencimida-
15 zolcarboxílico, éster etílico
- ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-tionobencimidazol-
carboxílico, éster propílico
- ácido 2-(metoxicarbonilamino)-1-tionobencimidazolcar-
boxílico, éster butílico

20

EJEMPLO 50

Se prepara una formulación en polvo mojable de
la forma siguiente:

- 1- (m-toluoil)carbamoil -2-bencimidazolcarbamoil
25 de metilo 70,0

339900



1	tierra de diatomáceas	28,7.
	alquilarilsulfonatos de sodio	1,0
	metilcelulosa	0,3

5 Los ingredientes anteriores se mezclan y micro-
pulverizan hasta un tamaño de partícu-
lo menor de 50 micras y después se vuelve a mezclar.

10 El polvo mojable así preparado se añade so-
bre agua a razón de 0,45 kg de ingrediente activo
por cada 378 litros de agua (0,03 %). Se añade un
agente superficialmente activo constituido por una
resina ftálico-glicerol-alquídica ("Triton" B 1956)
modificada en cantidad suficiente para dar 400 ppm
en la pulverización final. Esta suspensión se uti-
liza para pulverizar, hasta chorrear, árboles alter-
15 nados en una plantación de manzanos. Las pulveriza-
ciones se aplican a intervalos de una semana desde
el 25 de Abril hasta el 6 de Junio. Desde el 6 de
Junio hasta el final de la temporada, las pulveri-
zaciones se aplican a intervalos de dos semanas. Los
20 restantes árboles de la plantación se dejan sin pul-
verizar.

25 A primeros de Septiembre se examinan cuidadosamente
todos los árboles. Los árboles pulverizados con el com-
puesto de esta invención están sanos y libres de infes-
taciones de ácaros y de daños causados por los hongos.



1 El fruto de los árboles pulverizados no tienen manchas y
es de buen tamaño. Por otra parte, el follaje de los ár-
boles no pulverizados está intensamente infestado por el
hongo de la roña del manzano (Venturia inaequalis) y el
5 hongo del mildiu pulverulento (Podosphaera leucotricha).
También las hojas de las plantas no pulverizadas están muy
infestadas de ácaro rojo europeo (Panonychus ulmi). El fruto
de los árboles no pulverizados está manchado de roña y es pequeño.
Los siguientes compuestos pueden formularse análoga-
10 mente y, cuando se utilizan como antes, dan resultados si-
milares.
1-(metilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
1-(etilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
1-(propilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
15 1-(butilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
1-(pentilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
1-(hexilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
1-(octilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
1-[(p-nitrofenil)carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de metilo
20 También en el ejemplo anterior pueden sustituirse los
siguientes agentes superficialmente activos para dar resul-
tados similares:
laurilsulfato sódico ("Duponol" ME)
oleato/laurato de polioxietilensorbitol ("Atttox" 1045A)

25

339900



EJEMPLO 51

Se prepara una formulación en polvo mojable a partir de los siguientes ingredientes:

	1-(hexilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo	50
5	caolinita	45
	ligninsulfonato sódico	1
	dioatilsulfosuccinato sódico	2
	silice sintética finamente dividida	2

Estos ingredientes se combinan, se mezclan y se micropulverizan hasta un tamaño de partícula menor de 10 micras y después se vuelven a mezclar.

Una plantación uniforme de cantalupo en Carolina del Norte se inocula con el hongo del mildiu pulverulento (Erysiphe cichoracearum). Al cabo de 10 días este organismo está bien establecido en las plantas. En este momento se pulverizan hileras alternas con agua que contiene una suspensión del polvo mojable preparado en la forma descrita más arriba y una cantidad adicional de éster de alcohol polihídrico ("Trem" 014) como agente superficialmente activo. La concentración de esta suspensión química es tal que da 227 g del compuesto activo de esta formulación por cada 378 litros de agua (0,06 %) y 400 ppm de agente superficialmente activo. La pulverización se aplica a razón de un volumen de 1410 litros por hectárea. Las hileras restantes se dejan sin pulverizar.



ABR. 1967

1 Al cabo de otros 15 días, las hileras no pulverizadas
han sido intensamente dañadas por el mildiu pulverulento
y algunas de las plantas están muriéndose. Sin embargo,
las hileras pulverizadas están sanas y se desarrollan rá-
5 pidamente. Los resultados indican que el compuesto activo
de la suspensión actúa como fungicida curativo.

EJEMPLO 52

La siguiente formulación se prepara mezclando íntima-
mente los ingredientes y moliendo la mezcla en una tritu-
10 radora neumática hasta que el tamaño de partícula es nota-
blemente inferior a 5 micras, volviendo a mezclar después.

1-(metilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo	50,0
dioctilsulfosuccinato sódico	1,0
metilcelulosa de baja viscosidad	0,3
15 sílice	48,7

Unas semillas de algodón deslinterado al ácido, ya
tratadas con 85 g de disulfuro de tetrametiltiuram
por cada 45,3 kg de semilla, se tratan otra vez en un
aparato para suspensiones con la formulación descrita
20 más arriba, de forma que se proporcionan 113 g de ingre-
diente activo por cada 45,3 kg de semilla. Un lote de
semillas similar, tratado solamente con disulfuro de te-
trametiltiuram, se usa para fines comparativos. Los dos
lotes de semillas se siembran en hileras alternas en el
25 mismo campo. La semilla tratada con disulfuro de tetra-



1 metiltiuram solamente emerge dando una buena vegetación
pero muchas plántulas mueren más tarde debido al Rhizoc-
tonia solani y el desarrollo de las plantas supervivien
5 tes es pobre. La mayor parte de las plántulas que sobre
viven presentan lesiones pustulentas causadas por el Rhi-
zoctonia. Las semillas tratadas también con la formula-
ción anterior, por otra parte, dan una vegetación en la
que se produce una escasa podredumbre húmeda de
10 post-emergencia y que se desarrolla rápidamente.

10 EJEMPLO 53

La siguiente formulación se prepara mezolando inti-
mamente los siguientes ingredientes y micropulverizándo-
los hasta que todas las partículas son notablemente meno-
res de 20 micras.

15 1-(propilcarbamoil)-2-bencimidazolo carbamato de meti-
lo 50
éster de ácido oleico de isetionato sódico 2
laurilsulfato sódico 1
sílice sintética fina 47

20 La anterior formulación en polvo mojable al 50 %
se dispersa en agua para dar una concentración de ingre-
diente activo de 3,6 g por litro de agua. Se seleccio-
nan para ensayo 8 manzanos uniformes de la misma varie-
dad. Cuatro de ellos se pulverizan hasta chorrear, lo
25 que significa aproximadamente 2850 litros por hectárea,

339900



1967

1 con la formulación anterior, a intervalos de una semana
durante la temporada de desarrollo y los otros cuatro
se dejan sin pulverizar.

5 Al final de la temporada, los árboles no pulveriza-
dos han desarrollado poblaciones muy altas de arañas
de los huertos y están intensamente infectados de la ro-
ña del manzano, Venturia inaequalis. Debido a la alimen-
tación de los ácaros, el follaje enrojece y cae prematu-
ramente. Igualmente, los árboles no tratados presentan un
10 desarrollo pobre de brotes y pequeños frutos manchados.
Los árboles pulverizados con 1-(propilcarbamoil)-2-bencoi-
midazolcarbamato de metilo están prácticamente exentos
de ácaros, de sus huevos y de la roña del manzano. Como
resultado del excelente control de los ácaros, los árbo-
15 les pulverizados tienen un follaje de un intenso color
verde oscuro y presentan un desarrollo de brotes y un ta-
maño de frutos buenos.

Cualquiera de los compuestos citados en los Ejem-
plos 10 a 18 pueden ser formulados como se ha descrito
20 en este Ejemplo y, cuando se usan como se ha indicado,
dan resultados similares.

EJEMPLO 54

Se prepara una formulación en polvo mojable a
partir de los siguientes ingredientes en las propor-
25 ciones dadas:

339900



1967

1	1-(butilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo .	25
	O-(metilcarbamil)-tiolacetohidroxamato de metilo	10
5	éster de ácido oleico de isetionato sódico	2
	laurilsulfato sódico	2
	sílice de diatomáceas	61

Todos los ingredientes se combinan y se hacen
girar en una mezcladora hasta que se han mezclado uni-
formemente. A continuación la totalidad de la mezcla
se muele en molino neumático para producir particu-
las de las cuales la mayoría tienen un tamaño menor
de 10 micras.

Se añade sobre agua una cantidad del polvo mo-
jable anterior suficiente para proporcionar 2,5 g de
O-(metilcarbamil)-tiolacetohidroxamato de metilo por
litro de agua. La suspensión resultante se pulveriza
entonces a intervalos de una semana sobre una de dos
parcelas adyacentes similares en un campo de habichue-
las en Florida, a razón de 2 kg de 1-(butilcarbamoil)-
2-bencimidazolcarbamato de metilo por hectárea. La superficie de
ensayo seleccionada padece una intensa infestación de
arañuela roja, Tetranychus bimaculatus y de la cocinea
la mejicana de la habichuela, Epilachna varivestis. La
parcela pulverizada con la formulación anterior perma-

339900



ABR. 1967

1 nece libre de araña roja y de coccinela mejicana
 de la habichuela durante toda la temporada de desa-
 rrollo y da una buena cosecha de habichuelas. La par-
 ceta no pulverizada es atacada por las dos pestes an-
 5 teriores y es dañada hasta el punto de que la cosecha
 se reduce grandemente. Unas superficies similares que se
 pulverizan solamente con O-(metilcarbamil)-tiolaceto-
 hidroxamato de metilo no son atacadas por la coccinela
 mejicana de la habichuela pero son dañadas por la
 10 araña.

En el ejemplo anterior, el O-(metilcarbamil)-
 tiolacetohidroxamato de metilo puede ser sustituido
 por O-(carbamil)-tiolacetohidroxamato de metilo con
 resultados prácticamente equivalentes.

15

EJEMPLO 55

Se prepara una formulación en polvo mojable a
 partir de los siguientes ingredientes en las propor-
 ciones dadas:

1-(isobutilcarbamil)-2-bencimidazolcarbamate	
20 de metilo	30
methoxychlor	30
laurilsulfato sódico	1
éster de ácido oleico de isetionato sódico	2
arcilla montmorillonite de no hinchable	37

25

Todos los ingredientes se combinan y se hacen



1967

1 girar en una mezcladora hasta que se han mezclado uniformemente. A continuación la totalidad de la mezcla se muele en molino neumático para producir partículas considerablemente menores de 40 micras.

5 El polvo mojable preparado antes se añade sobre agua en una cantidad tal que se proporcionan 2,5 g de cada uno de los ingredientes activos por litro de agua. La suspensión resultante se pulveriza a razón de 10 kg
10 sobre una parcela de una superficie cubierta de grama común en Florida. La superficie seleccionada para el ensayo está intensamente infestada con un ácaro que se alimenta de plantas, Aceria neocynodomis y chinches, Bli-
15 ssus leucopterus insularis. Las chinches mueren en la parcela tratada y la infestación de ácaros desaparece pronto. El césped recupera rápidamente un aspecto saludable y atractivo.

20 En una parcela semejante no tratada, los ácaros y chinches continúan multiplicándose, y, al tener que alimentarlos, la grama común se decolora y el césped refleja muchas zonas muertas antiestéticas. Las parcelas similares pulverizadas solamente con methoxychlor no sufren daños debidos a las chinches pero son dañadas por la intensa infestación de ácaros.

25 Los siguientes compuestos pueden sustituir al 1-is



10K 1967

1 butilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo y
se pueden formular análogamente. Cuando se utilizan en
la forma indicada más arriba, dan resultados similares.

1-[(2-metilciclohexil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarba-
5 mato de metilo

1-(butilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo

EJEMPLO 55

La siguiente formulación se prepara mezclando
íntimamente los ingredientes y moliendo la mezcla en
10 una trituradora neumática hasta que el tamaño de par-
tícula es considerablemente menor de 5 micras y vol-
viendo después a mezclar.

1-(butilcarbamoil)-1-bencimidazolcarbamato

	de metilo	85,0
15	ácido alquilnaftalensulfónico, sal sódica	1,5
	N-metil-N-oleoiltaurato sódico	2,0
	sílice sintética fina	11,5

Se seleccionan cuatro plantas de judías simila-
res enmacetadas (una planta por tiesto). La tierra de
20 dos de estos tiestos se inunda con una suspensión acuo-
sa de la formulación en polvo mojable descrita anterior-
mente, en una proporción suficiente para suministrar 30
partes por millón en peso en la cantidad total de tie-
rra del tiesto. Los dos tiestos restantes se dejan sin
25 tratar.

339900



1967

1 Cinco días después del tratamiento, se colocan
50 ácaros adultos (Tetranychus telarius) en una hoja
terminal de cada una de las plantas de ensayo. Veinti-
cuatro horas más tarde, estos ácaros adultos, todos
5 ellos todavía vivos, se transfieren al follaje de ju-
día sin tratar. Al cabo de otras veinticuatro horas,
se retiran todos los ácaros adultos de forma que no
se produce ningún daño a los huevos puestos durante el
periodo de 24 horas sobre el follaje sin tratar.

10 El número de huevos depositados por cada remesa
de 50 ácaros es prácticamente el mismo. Se deja trans-
currir un tiempo suficiente para que todos los huevos
viables incuben. Los contajes demuestran que no se in-
cuba ningún huevo entre los depositados por los ácaros
15 que se han alimentado del follaje de los tiestos cuya
tierra contiene el compuesto de esta formulación. Por
otra parte, la incubación para dar crías vivas es com-
pleta entre los huevos depositados por los ácaros tra-
tados de forma similar pero con la diferencia de que
20 las plantas que proporcionan el sustento no estuvieron
en contacto con el compuesto de esta formulación. Este
experimento demuestra el movimiento sistémico en las
plantas y el efecto ácaro-ovícida.

25 Los siguientes compuestos pueden formularse aná-
logamente y, cuando se utilizan como antes, dan resul-



ABR. 1961

1 tados semejantes.

1-(hexilcarbamoil)-1-bencimidazolcarbamato de metilo

1-(ciclopentilcarbamoil)-1-bencimidazolcarbamato de
metilo

5

EJEMPLO 57

Se prepara un concentrado en polvo fino de la
forma siguiente:

1-(fenilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato

de metilo 80

10

sílice sintética fina 20

Los ingredientes anteriores se mezclan y se mue-
len hasta un tamaño de partícula menor de 10 micras,
seguido de nueva mezcla.

15

Se preparan dos lotes experimentales de pintura
para viviendas de forma semejante a excepción de que
en un lote se muele con los ingredientes secos el 0,5%
en peso del compuesto activo de esta formulación, mien-
tras que al otro lote no se añade nada del concentra-
do. Con cada uno de los lotes se pintan unos tableros
de ensayo. Después de un año de exposición en Florida,
el tablero con la pintura a la que no se ha añadido el
concentrado está muy manchado por el desarrollo de hon-
gos que incluyen la especie Penicillium y otros géneros.
El tablero con la pintura que contiene el compuesto de
esta invención permanece brillante.

25



7 ABR. 1967

EJEMPLO 58

Se prepara un polvo fino diluido de la forma siguiente:

formulación de polvo fino concentrado del Ejem-

5	plo 61	10
	fosforita molida	90

Los ingredientes anteriores se mezclan para formar un polvo fino que fluye libremente.

Para el ensayo se selecciona un huerto uniforme de cerezos en Michigan. Cada 14 días se espolvorean árboles alternos, a razón de 2 libras (908 g) por árbol, con la formulación en polvo fino anterior. Los restantes árboles se dejan sin proteger.

El 1 de Septiembre se examinan los árboles. Los árboles que han sido espolvoreados con el compuesto de esta invención están verdes y sanos, permaneciendo en el árbol todas las hojas. Para esta época, el follaje de los árboles no protegidos se ha decolorado en gran parte debido al ataque por el hongo de la mancha de las hojas (Coccomyces hiemalis) y la arañuela roja (Tetranychus telarius). Además, gran parte del follaje de los árboles no protegidos se ha caído debido al efecto de las dos pestes.

Los siguientes compuestos pueden formularse análogamente y, cuando se utilizan como antes, dan resultados

339900



1967

1 .similares:

1-(isopropilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de me-
tilo

5 1-(isobutilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de meti-
lo

1-(octilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo

EJEMPLO 59

Se prepara un polvo fino diluido de la forma si-
guiente:

10 1-(etilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de
etilo

5

pirofilita

95

15 El ingrediente activo y una cantidad igual de pi-
rofilita se mezclan primero y se micropulverizan hasta
un tamaño de partícula menor de 100 micras y después se
vuelven a mezclar con el resto del diluyente.

20 Se dividen en 8 lotes unas secciones de caña de
azúcar para semilla cortadas en Noviembre. Cuatro de
estos lotes se espolvorean de forma que todas las super-
ficies quedan cubiertas con el polvo fino preparado en
la forma descrita más arriba. Los otros cuatro lotes se
espolvorean solamente con el diluyente inerte. Todos los
lotes se almacenan en condiciones similares hasta el si-
guiente mes de Febrero, en cuyo momento se examinan. Los
cuatro lotes que han sido tratados con el compuesto de
25 esta invención están en buenas condiciones. Por el contra

339900



7 ABR. 1967

1 rio, los cuatro lotes no protegidos están tan podri-
dos por los hongos del género Fusarium que no pueden
plantarse.

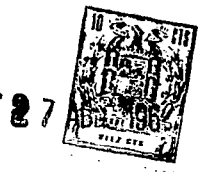
EJEMPLO 60.

5 Los siguientes ingredientes se convierten en un
polvo fino en la forma indicada:

1-(etilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de	
metilo	20
pirofilita	79
10 ácido alquilnaftalensulfónico, sal sódica	1

15 Se muelen con el agente superficialmente activo
partes iguales de ingrediente activo y de diluyente y
después se diluye con la pirofilita restante en una
mezcladora de cinta. A continuación los compuestos se
mezclan hasta homogeneidad.

20 Unas plantas de algodón situadas en parcelas selec-
cionadas se espolvorean por completo, a razón de 10 kg
de polvo fino por hectárea en cada aplicación, el 20 de
Junio y a intervalos de dos semanas a partir de enton-
25 ves hasta mediados de Agosto, con la formulación en for-
ma de polvo fino anterior, en adición a un programa in-
secticida regular. Unas parcelas similares reciben sola-
mente la aplicación de insecticida. A finales de Agosto
las parcelas que solamente han recibido el insecticida
presentan una elevada incidencia de podredumbre de la



1 cápsula causada por el Aspergillus niger y tienen
grandes poblaciones de arañuelas, Tetranychus sp.
que hacen que las hojas de las plantas de algodón
adquieran un color castaño rojizo, se retuerzan y
5 caigan al suelo. Muchas cápsulas están completa-
mente podridas y la pérdida de hojas produce la caída de
pequeñas cápsulas e impide que el linter se desarrolle
por completo. Las plantas de algodón tratadas con la
anterior formulación en polvo fino conservan un follla-
10 je sano y producen una buena cosecha de cápsulas sanas
y de tamaño normal.

Los siguientes compuestos pueden formularse aná-
logamente y, cuando se utilizan como antes, dan resul-
tados similares.

- 15 1- (carbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
- 1- [(p-toluoil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de
metilo
- 1- (o-clorofenil)-carbamoil -2-bencimidazolcarbamato
de metilo
- 20 1-(isopropilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de me-
tilo
- 1-(octadecilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de me-
tilo

EJEMPLO 61

25 Se prepara una formulación en forma de polvo fino



1 a partir de los siguientes ingredientes en las proporciones indicadas:

	1-(heptilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato	
	de metilo	5
5	methoxychlor	5
	alquilnaftalensulfato sódico	1
	arcilla de pirofilita	89

10 Los ingredientes anteriores se combinan y se hacen girar en una mezcladora hasta que se han mezclado uniformemente. Después se muele la composición para producir partículas de diámetro notablemente inferior a 50 micras. El polvo fino anteriormente preparado se aplica entonces a una plantación especial de rosas de té.

15 La plantación está formada por parcelas uniformes con tres variedades de rosas en cada una. El período de ensayo se prolonga desde el 1 de Junio al 31 de Agosto. Al final del período de ensayo, las rosas de todas las parcelas no protegidas han sido seriamente dañadas por la arañuela roja, Tetranychus telarius, la mancha negra del rosal, Diplocarpon rosae y el esacarabajo japonés, Popillia japonica.

20 Unas parcelas seleccionadas al azar, espolvoreadas a intervalos de una semana con la composición preparada antes hasta obtener un recubrimiento completo de la planta con la formulación, permanecen libres de daños y producen buenas cosechas de

25



1 flores durante todo el periodo de ensayo.

Las parcelas tratadas con un polvo fino que conte
nía methoxychlor, pero sin 1-(heptilcarbamoil)-2-bencimi
dazolcarbamato de bencilo, no presentan daños causados
5 por el escarabajo japonés. Sin embargo, son seriamente
dañadas por los ácaros y las manchas negras.

El 1-(heptilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de
metilo puede ser sustituido por los siguientes compues
tos que, cuando se formulan y se usan en forma análoga
10 a la descrita, dan resultados similares:

1-(fenilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo

1-[3,4-diclorofenil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato
de metilo

1-(etoxicarbonilmetilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbama to
15 de metilo

1-(p-nitrofenilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de me
tilo

EJEMPLO 62

Se prepara una suspensión acuosa concentrada de
20 la forma siguiente:

1-(ciclohexilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato	
de metilo	30,00
ácido poliacrílico, sal sódica	0,35
alcohol polivinílico de baja viscosidad	1,50
25 agua + (hidróxido sódico hasta pH 7,0 añadido al	68,15
final)	

339900



1 El componente activo se muele hasta que atraviesa
un tamiz de 30 mallas y después se mezcla con los res-
tantes ingredientes de la formulación y se muelen en una
trituradora de arena hasta un tamaño de partícula menor
5 de 5 micras.

Se toman 6 cuévanos de naranjas de un arbolado co-
mercial en Florida. Tres de estos cuévanos se sumergen
durante 3 minutos en un baño de agua que contiene una
suspensión preparada a partir de la formulación ante-
10 rior en cantidad suficiente para dar 300 partes por mi-
llón en peso del ingrediente activo de esta invención.
También se encuentra presente un agente superficialmen-
te activo constituido por un éster polietilenglicólico
de ácido oleico, a razón de 150 ppm del líquido total.
15 Los 3 cuévanos restantes se sumergen de forma similar
en agua que contiene solamente el agente superficialmen-
te activo. Todos los cuévanos se dejan en un almacén de
cítricos durante 3 semanas. Al cabo de este tiempo se
examinan todos los frutos. El fruto que ha sido tratado
20 por inmersión con el compuesto de este invento se en-
cuentra todavía en buenas condiciones, pero el fruto que
no ha sido protegido así está podrido en gran parte por
el hongo del moho azul (Penicillium digitatum).

EJEMPLO 63

25 Se prepara una suspensión acuosa concentrada de

339900



1. la forma siguiente:
- | | |
|---|-------|
| 1-(butilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo | 30,00 |
| ácido poliacrílico, sal sódica | 0,35 |
| 5 alcohol polivinílico de baja viscosidad | 1,50 |
| agua + (hidróxido sódico hasta pH.7,0 añadido al final) | 68,15 |

El compuesto activo se muele hasta que atraviesa un tamiz de 30 mallas y después se mezcla con los restantes ingredientes de la formulación y se muele con arena hasta un tamaño de partícula menor de 5 micras.

Unas maderas de pino verde procedentes de la sierra de un aserradero se sumergen durante 2 minutos en un baño que contiene una suspensión de la formulación preparada en la forma descrita más arriba. La cantidad de concentrado en suspensión utilizada es tal que proporciona 400 partes por millón de compuesto activo en el baño. Una madera similar no se sumerge en el baño. Toda la madera se apila junta en un patio de secado. Al cabo de 3 meses se examina la madera. La que ha sido tratada por inmersión está toda brillante y limpia. La madera no protegida está intensamente cubierta de moho verde (Penicillium sp.).

EJEMPLO 64

25 Se prepara una formulación granulada de la forma



1 siguiente:

tusas de maíz granuladas (15-30 mallas) 90

1-(pentilcarbamoil)-2-bencimidazolcarba-
mato de metilo 10

5 El compuesto activo se disuelve en cloroformo templado y la solución en cloroformo se pulveriza sobre la tusa de maíz granulada que está siendo volteada en un mezclador. La evaporación del cloroformo da lugar a un gránulo terminado en el que está absorbido el ingrediente activo. Se siembra con algodón, en la forma normal, un campo en California, a excepción de que los gránulos preparados en la forma antes descrita se añaden sobre hileras alternas. Estos gránulos se dejan caer de tal forma que algunos caen en el surco y otros se mezclan con la tierra de cubrir. La proporción en que se aplican los gránulos es tal que se emplean 0,45 kg del producto químico activo de esta invención por cada 3600 metros de hilera. Las hileras restantes no son tratadas.

20 Seis semanas después de la siembra, muchas de las plantas de las hileras que no contienen los gránulos han muerto y otras presentan lesiones pustulentas causadas por el Rhizoctonia solani, así como densas poblaciones del ácaro del Pacífico (Tetranychus pacificus). En las hileras que han recibido los gránulos, to-



1 das las plantas permanecen vivas y están sanas y además
libres de ácaros. El efecto sobre los ácaros es clara-
mente sistémico.

5 Los siguientes compuestos pueden formularse aná-
logamente y, cuando se utilizan como antes, dan buenos
resultados.

1-(butilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo

1-(3-cloro-4-metilfenil)-2-bencimidazolcarbamato de me-
tilo

10 1-[(m-toluoil)-carbamoil]-2-bencimidazolcarbamato de me-
tilo

1-(etoxicarbonilmetilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato
de metilo

15 1-[(p-etoxicarbonilfenil)carbamoil]-2-bencimidazolcar-
bamato de metilo

EJEMPLO 65

Se prepara un aerosol a partir de los siguientes
ingredientes en las proporciones dadas:

20	1-(isopropilcarbamoil)-1-bencimidazolcarbamato de etilo	3,0
	cloruro de metileno	22,0
	Freon 11 (tricloromonofluormetano)	37,5
	Freon 12 (diclorodifluormetano)	37,5

25 El ingrediente activo se disuelve en el cloruro
de metileno y después se carga en el depósito aerosol.

339900



1 A continuación se cargan en frío los Freones.

Se cubren ligeramente con una neblina con el aerosol descrito anteriormente, a intervalos de una semana, unos rosales alternados cultivados en invernadero.

5 Después de dos meses de cumplir este programa, las plantas tratadas están sanas, con un atractivo follaje verde oscuro y se desarrollan bien. Por otra parte, las plantas no tratadas tienen gran parte del follaje descolorido y arrollado debido a la infección causada por el organismo del mildiu pulverulento del rosal, Sphaerotheca humuli. Otro follaje de las plantas no tratadas ha amarilleado debido al ataque por el ácaro atlántico (Tetranychus atlanticus). Debido al extenso daño causado al follaje, las plantas no tratadas con el compuesto de esta invención se desarrollan más lentamente que las plantas protegidas.

Los siguientes compuestos pueden formularse análogamente y, cuando se utilizan como antes, dan buenos resultados:

- 20 1-(butilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de etilo
- 1-(hexilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
- 1-(bencilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
- 1-(alilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo
- 1-(γ -dodecenilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato de metilo

25

tilo

339900



1967

EJEMPLO 66

1 Se prepara una formulación en polvo mojable de la forma siguiente:

ácido 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazolcarbá-

5	mico, éster metílico	70,0
	tierra de diatomáceas	28,7
	alquilarilsulfonatos de sodio	1,0
	metilcelulosa	0,3

10 Los ingredientes anteriores se mezclan y micropulverizan hasta un tamaño de partícula menor de 50 micras y después se vuelven a mezclar.

15 El polvo mojable así preparado se añade sobre agua a razón de 454 g de ingrediente activo por cada 378 litros de agua (0,03 %). Se añade un agente superficialmente activo constituido por una resina ftálico-glicerolalquídica modificada en cantidad suficiente para dar 400 ppm en la pulverización final. Esta suspensión se utiliza para pulverizar, hasta chorrear, árboles alternados en una plantación de manzanos. Las pulverizaciones se aplican a intervalos de una semana desde el 25 de 20 Abril hasta el 6 de Junio. Desde el 6 de Junio hasta el final de la temporada, las pulverizaciones se aplican a intervalos de dos semanas. Los restantes árboles de la plantación se dejan sin pulverizar.

25 A primeros de Septiembre se examinan cuidadosamen

339900



1 te todos los árboles. Los árboles pulverizados con el
 compuesto de esta invención están sanos y libres de
 infestaciones de ácaros y de daños causados por los
 hongos. El fruto de los árboles pulverizados no tiene
 5 manchas y es de buen tamaño. Por otra parte, el folia-
 je de los árboles no pulverizados está intensamente in-
 festado por el hongo de la roña del manzano (Venturia
inaequalis) y el hongo del mildiu pulverulento (Podos-
phaera leucotricha). También las hojas de las plantas
 10 no pulverizadas están muy infestadas de ácaro rojo eu-
 ropeo (Panonychus ulmi). El fruto de los árboles no pul-
 verizados está manchado de roña y es de pequeño tamaño.
 Los siguientes compuestos pueden formularse análogamen-
 te y, cuando se utilizan como antes, dan resultados si-
 15 milares:

- ácido 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazolcarbámico, és-
 ter etílico
- ácido 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazolcarbámico, és-
 ter n-propílico

20 La eficacia de los compuestos de fórmula V para
 impedir la reproducción y controlar la infestación de
 ácaros y controlar las enfermedades causadas por los
 hongos es demostrada claramente por los ensayos en la-
 boratorio y en la práctica de los siguientes ejemplos:

25

339900



EJEMPLO 67

Se prepara la siguiente formulación mezclando íntimamente los ingredientes y moliendo la mezcla en una trituradora neumática hasta un tamaño de partícula notablemente inferior a 5 micras y después se vuelve a mezclar.

	ácido 1-(triclorometiltilio)-2-bencimidazolcarbámico, éster n-butílico	85,0
	ácido alquilnaftalensulfónico, sal sódica	1,5
10	N-metil-N-oleoiltaurato	2,0
	sílice sintética fina	11,5

Se seleccionan cuatro plantas de judías similares enmacetadas (una planta por tiesto). La tierra de dos de estos tiestos se inunda con una suspensión acuosa de la formulación en polvo mojable descrita anteriormente, en una proporción suficiente para suministrar 30 partes por millón en peso de la cantidad total de tierra del tiesto. Los dos tiestos restantes se dejan sin tratar.

Cinco días después del tratamiento, se colocan 50 ácaros adultos (Tetranychus telarius) en una hoja terminal de cada una de las plantas de ensayo. Veinticuatro horas más tarde, estos ácaros adultos, todos ellos todavía vivos, se transfieren al follaje de judía sin tratar. Al cabo de otras 24 horas, se retiran todos los ácaros adultos de forma que no se produce ningún daño a

339900



1967

1 los huevos puestos durante el periodo de 24 horas sobre el follaje sin tratar.

5 El número de huevos puestos por cada remesa de 50 ácaros es prácticamente el mismo. Se deja transcurrir un tiempo suficiente para que todos los huevos viables incuben. Los contajes demuestran que no se incubaba ningún huevo entre los depositados por los ácaros que se han alimentado del follaje de los tiestos cuya tierra contiene el compuesto de esta invención. Por

10 otra parte, la incubación para dar crías vivas es completa entre los huevos depositados por los ácaros tratados de forma similar pero con la diferencia de que las plantas que proporcionan el sustento no estuvieron en contacto con el compuesto de esta invención. Este

15 experimento demuestra el movimiento sistémico en las plantas y el efecto ácaro-ovicida.

EJEMPLO 68

Se prepara una formulación en polvo mojable de la forma siguiente:

20	ácido 1-(triclorometiltio)-2-benzimidazolcarbá-	
	" mico, éster propílico	50
	caolinita	45
	ligninsulfonato sódico	1
	dioctilsulfosuccinato sódico	2
25	sílice sintética finamente dividida	2

339900



1 Estos ingredientes se combinan, se mezclan y se micropulverizan hasta un tamaño de partícula menor de 10 micras y después se vuelven a mezclar.

5 Una plantación uniforme de cantalupo en Carolina del Norte se incula con el hongo del mildiu pulverulento (Erysiphe cichoracearum). Al cabo de 10 días este organismo está bien establecido en las plantas. En este momento se pulverizan hileras alternas con agua que contiene una suspensión del polvo mojable preparado en la forma descrita más arriba y una cantidad adicional de 10 un agente superficialmente activo formado por éster de alcohol polihídrico ("Trem" 014). La concentración de esta suspensión química es tal que da 227 g del compuesto activo de esta invención por cada 378 litros de agua 15 (0,06 %) y 400 ppm de agente superficialmente activo. La pulverización se aplica a razón de un volumen de 1410 litros por hectárea. Las hileras restantes se dejan sin pulverizar.

20 Al cabo de otros 15 días, las hileras no pulverizadas han sido intensamente dañadas por el mildiu pulverulento y algunas de las plantas están muriéndose. Las hileras pulverizadas, sin embargo, están sanas y se desarrollan rápidamente. Los resultados indican que el compuesto activo de la suspensión actúa como fungicida 25 curativo.

339900



ABR. 1967

EJEMPLO 69

1 Se prepara un polvo fino concentrado de la forma siguiente:

ácido 1-(triclorometiltio)-2-benzimidazolcarbá-

5 mico, éster metílico 80
sílice sintética fina 20

Los ingredientes anteriores se mezclan y se muelen hasta un tamaño de partícula menor de 10 micras, seguido de nueva mezcla.

10 Se preparan dos lotes experimentales de pintura para viviendas de forma semejante, con la diferencia de que en un lote se muele con los ingredientes secos el 0,5 % en peso del compuesto activo de esta formulación, mientras que al otro lote no se añade nada del
15 concentrado. Con cada uno de los lotes se pintan unos tableros de ensayo. Después de 1 año de exposición en Florida, el tablero con la pintura a la que no se ha añadido el concentrado está muy manchado por el desarrollo de hongos que incluyen la especie Penicillium
20 y otros géneros. El tablero con la pintura que contiene el compuesto de esta invención permanece brillante.

EJEMPLO 70

Se prepara la siguiente formulación mezclando íntimamente los ingredientes y moliendo la mezcla en
25 una trituradora neumática hasta que el tamaño de partícula

339900



367

1 es notablemente inferior a 5 micras y volviendo a mez-
clar después.

ácido 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazolcarbá-

	mico, éster sec-butílico	50,0
5	dioctilsulfosuccinato sódico	1,0
	metilcelulosa de baja viscosidad	0,3
	silice	48,7

Unas semillas de algodón deslinterado al ácido,
ya tratadas con 85 g de disulfuro de tetrametiltiuram
10 por cada 45,3 kg de semilla, se tratan otra vez en un
aparato para suspensiones con la formulación descrita
más arriba, de forma que se proporcionan 1,3 g del in-
grediente activo por cada 45,3 kg de semilla. Un lote
de semillas similar, tratado solamente con disulfuro de
15 tetrametiltiuram, se usa para fines comparativos. Los
dos lotes de semillas se siembran en hileras alternas
en el mismo campo. La semilla tratada con disulfuro de
tetrametiltiuram solamente emerge dando una buena vege-
tación, pero muchas plántulas mueren más tarde debido al
20 Rhizoctonia solani y el desarrollo de las plantas super-
vivientes es pobre. La mayor parte de las plántulas que
sobreviven presentan lesiones pustulentas causadas por
el Rhizoctonia. Las semillas tratadas también con la
formulación anterior, por otra parte, dan una vegetación
25 en la que se produce una escasa podredumbre húmeda.

339900



1967
1937

1 de post-emergencia y que se desarrolla rápidamente.

EJEMPLO 71

Se prepara una formulación granulada de la forma siguiente:

5	tusas de maíz granulado (15-30 mallas)	90
	ácido 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazol-	
	carbámico, éster terc-butílico	10

El compuesto activo se disuelve en cloroformo templado y la solución en cloroformo se pulveriza sobre
10 la tusa de maíz granulada que está siendo volteada en un mezclador. La evaporación del cloroformo da lugar a un gránulo terminado en el que está absorbido el ingrediente activo.

Un campo en California se siembra con algodón en
15 la forma normal, a excepción de que los gránulos preparados en la forma antes descrita se añaden sobre hileras alternas. Estos gránulos se dejan caer de tal forma que algunos caen en el surco y otros se mezclan con la tierra de cubrir. La proporción en que se aplican los
20 gránulos es tal que se emplean 0,45 kg del producto químico activo de esta invención por cada 3600 metros de hilera. Las hileras restantes no son tratadas.

Seis semanas después de la siembra, muchas de las plantas de las hileras que no contienen los gránulos
25 los han muerto y otras presentan lesiones marginales

339900



1 causadas por el Rhizoctonia solani, así como densas po-
pulaciones del ácaro del Pacífico (Tetranychus pacifi-
cus). En las hileras que han recibido los gránulos, to-
das las plantas permanecen vivas y están sanas y además
5 libres de ácaros. El efecto sobre los ácaros es clara-
mente sistémico.

El compuesto siguiente puede ser formulado aná-
logamente y, cuando se utiliza como antes, da resulta-
dos similares:

10 ácido 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazolcarbámico,
éster isopropílico

EJEMPLO 72

La siguiente formulación se prepara mezclando
íntimamente los siguientes ingredientes y micropulveri-
zándolos hasta que todas las partículas son notablen-
15 te menores de 20 micras.

ácido 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazolcarbá-	
mico, éster metílico	50
éster de ácido oleico de isetonato sódico	2
20 laurilsulfato sódico	1
sílice fina sintética	47

La anterior formulación en polvo mojable al 50 %
se dispersa en agua para dar una concentración de in-
25 grediente activo de 3,6 g por litro de agua. Se seleccio-
nan para ensayo 8 manzanos uniformes de la misma varie-

339900



1967

1 dad. Cuatro de ellos se pulverizan con la formulación
anterior hasta chorrear, lo que significa aproximada-
mente 2850 litros por hectárea, a intervalos de una
semana durante la temporada de desarrollo y los otros
5 cuatro se dejan sin pulverizar.

Al final de la temporada, los árboles no pulve-
rizados han desarrollado poblaciones muy altas de ara-
ñas de los huertos y están intensamente infestados de
la roña del manzano, Venturia inaequalis. Debido a la
10 alimentación de los ácaros, el follaje enrojece y cae
prematuramente. Igualmente, los árboles no tratados pre-
sentan un desarrollo pobre de brotes y pequeños frutos
manchados. Los árboles pulverizados con éster sec-amili-
co de ácido 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazolcarbámi-
15 co, están prácticamente exentos de ácaros, de sus hue-
vos y de la roña del manzano. Como resultado del exce-
lente control de los ácaros, los árboles pulverizados
tienen un follaje de un intenso color verde oscuro y
presentan un desarrollo de brotes y un tamaño de frutos
20 buenos.

* Cualquiera de los compuestos citados en los Ejem-
plos 19 a 22 pueden ser formulados como se ha descrito
en este ejemplo y, cuando se usan como se ha indicado,
dan resultados similares.

25

339900



EJEMPLO 73

Se prepara una formulación en polvo mojable a partir de los siguientes ingredientes en las proporciones dadas:

5	ácido 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazolcarbámico, éster isopropílico	25
	O-(metilcarbamil)tiolacetohidroxamato de metilo	10
	éster de ácido oleico de isetonato sódico	2
	laurilsulfato sódico	2
10	sílice de diatomáceas	61

Todos los ingredientes se combinan y se hacen girar en una mezcladora hasta que se han mezclado uniformemente. A continuación la totalidad de la mezcla se muele en molino neumático para producir partículas considerablemente menores de 10 micras en su mayor parte.

El polvo mojable anterior se añade sobre agua en una cantidad suficiente para proporcionar 2,5 g de O-(metilcarbamil)tiolacetohidroxamato de metilo por litro de agua. La suspensión resultante se pulveriza a continuación a intervalos de una semana sobre una de dos parcelas adyacentes similares en un campo de habichuelas en Florida a razón de 2 kg de éster isopropílico del ácido 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazolcarbámico por hectárea. La superficie de ensayo seleccionada padece una intensa infestación de arañuela roja, Tetranychus

339900



1 bimaculatus y de la cochinela mejicana de la habichue
la, Epilachna varivestis. La parcela pulverizada con
la formulación anterior permanece libre de araña roja
y de cochinela mejicana de la habichuela durante to
5 da la temporada de desarrollo y da una buena cosecha de
habichuelas. La parcela no pulverizada es atacada por
las dos plagas anteriores y es dañada hasta el punto de
que la cosecha se reduce grandemente. Unas superficies
similares pulverizadas solamente con O-(metilcarbamil)-
10 tiolacetohidroxamato de metilo no son atacadas por la
cochinela mejicana de la habichuela pero son dañadas
por la araña.

En el ejemplo anterior, el O-(metilcarbamil)-
tiolacetohidroxamato de metilo puede sustituirse por
15 O-(carbamil)tiolacetohidroxamato de metilo con resulta-
dos prácticamente equivalentes.

EJEMPLO 74

Se prepara una formulación en polvo mojable a par
tir de los siguientes ingredientes en las proporciones
20 dadas:

ácido 1-(triclorometiltio)-2-benzimidazolcarbá-	
mico, éster n-propílico	30
methoxychlor	30
laurilsulfato sódico	1
25 éster de ácido oleico de isetionato sódico	2

339900



1967

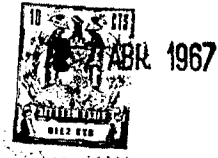
1 arcilla montmorillonicoide no hinchable 37

Todos los ingredientes se combinan y se hacen girar en una mezcladora hasta que se han mezclado uniformemente. A continuación la totalidad de la mezcla
5 se muele en un molino de aire para producir partículas de un tamaño considerablemente menor de 40 micras.

El polvo mojable preparado antes se añade sobre agua en una cantidad tal que se proporcionan 2,5 g de cada uno de los ingredientes activos por litro de agua.
10 La suspensión resultante se pulveriza, a razón de 10 kg por hectárea para cada uno de los ingredientes activos, sobre una parcela de una superficie cubierta de grama común en Florida. La superficie seleccionada para el ensayo está intensamente infestada por un ácaro que se
15 alimenta de plantas, Aceria neocynodomis y chinches, Blissus leucopterus insularis. Las chinches mueren en la parcela tratada y la infestación de ácaros desaparece pronto. El césped recupera rápidamente un aspecto saludable y atractivo.

20 En una parcela semejante no tratada, los ácaros y chinches continúan multiplicándose y, al tener que alimentarlos, la grama común se decolora y el césped refleja muchas zonas muertas antiestéticas. Las parcelas similares pulverizadas solamente con methoxychlor
25 no sufren daños debidos a los pulgones pero son dañadas

339900



1 por la intensa infestación de ácaros.

Los siguientes compuestos pueden ser formulados análogamente y, cuando se usan como antes, dan resultados similares.

5 ácido 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico

ácido 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazolcarbámico, éster etílico

EJEMPLO 75

10 Se prepara un polvo fino diluido de la forma siguiente:

formulación de polvo fino concentrado del Ejem-

plo 69 10

polvo fino de tabaco 90

15 Los ingredientes anteriores se mezclan para formar un polvo fino que fluye libremente.

Para el ensayo se selecciona un huerto uniforme de cerezos en Michigan. Cada 14 días se espolvorean árboles alternos, a razón de 910 g por árbol, con la formulación fungicida en polvo fino anterior. Los restantes árboles se dejan sin proteger.

25 El 1 de Septiembre se examinan los árboles. Los árboles que han sido espolvoreados con el compuesto de esta invención están verdes y sanos, permaneciendo en el árbol todas las hojas. Para esta época, el follaje

339900



1 de los árboles no protegidos se ha decolorado en gran
 parte debido al ataque por el hongo de la mancha de
 las hojas (Coccomyces hiemalis) y la arañuela roja
 (Tetranychus telarius). Además, gran parte del follaje
 5 de los árboles no protegidos se ha caído debido al
 efecto de las dos pestes.

Los siguientes compuestos pueden formularse aná-
 logamente y, cuando se utilizan como antes, dan resulta-
 dos similares:

- 10 ácido 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazolcarbámico, és-
 ter n-butílico
 ácido 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazolcarbámico, és-
 ter metílico

EJEMPLO 76

15 Los siguientes ingredientes se convierten en un
 polvo fino en la forma indicada:

- | | |
|---|----|
| ácido 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazolcar- | |
| bámico, éster isobutílico | 20 |
| pirofilita | 79 |
| 20 ácido alquilnaftalensulfónico; sal sódica | 1 |

Se muelen con el agente superficialmente activo
 partes iguales de ingrediente activo y de diluyente y
 después se diluye con la pirofilita restante en una
 mezcladora de cinta. A continuación los compuestos se
 25 mezclan hasta homogeneidad.

339900



1 Unas plantas de algodón situadas en parcelas se-
leccionadas se espolvorean por completo, a razón de 10
kg de polvo fino por hectárea en cada aplicación, el 20
de Junio y a intervalos de dos semanas a partir de en-
5 tonces hasta mediados de Agosto, con la formulación en
forma de polvo fino anterior, en adición a un programa
insecticida regular. Unas parcelas similares reciben so-
lamente la aplicación de insecticida. A finales de Agus-
to las parcelas que solo han recibido el insecticida pre-
10 sentan una elevada incidencia de podredumbre de la cápsu-
la causada por el Aspergillus niger y tienen grandes po-
pulaciones de arañuelas, Tetranychus sp. que hacen que
las hojas de las plantas de algodón adquieran un color
castaño rojizo, se retuerzan y caigan al suelo. Muchas
15 cápsulas están completamente podridas y la pérdida de
hojas produce la caída de pequeñas cápsulas e impide que
el líter se desarrolle por completo. Las plantas de
algodón tratadas con la anterior formulación en polvo
fino conservan un follaje sano y producen una buena co-
20 secha de cápsulas sanas y de tamaño normal.

• Los siguientes compuestos pueden formularseaná-
logamente y, cuando se utilizan como antes, dan resul-
tados similares:

25 ácido 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazolcarbámico, és-
ter sec-butílico

339900



1 ácido 1-(triclorometiltio)-2-benzimidazolcarbámico, éster isopropílico

EJEMPLO 77

5 Se prepara una formulación en polvo fino a partir de los ingredientes siguientes en las proporciones indicadas:

ácido 1-(triclorometiltio)-2-benzimidazolcarbámico, éster sec-butílico	5
methoxychlor	5
10 alquilnaftalensulfonato sódico	1
arcilla de pirofilita	89

Los ingredientes anteriores se combinan y se hacen girar en una mezcladora hasta que se han mezclado uniformemente. Después se muele la composición en un molino de aire para producir partículas de un diámetro prácticamente inferior a 50 micras. El polvo fino anteriormente preparado se aplica entonces a una plantación especial de rosas de té. La plantación está formada por parcelas uniformes con tres variedades de rosas en cada una. El periodo de ensayo se extiende desde el 1 de Junio hasta el 31 de Agosto. Al final del periodo de ensayo, las rosas de todas las parcelas no protegidas han sido seriamente dañadas por la arañuela roja, Tetranychus telarius, la mancha negra del rosal, Diplocarpon rosae, y el escarabajo japonés, Popillia japonica. Unas



1 parcelas seleccionadas al azar, espolvoreadas a inter
 valos de una semana con la composición preparada antes
 hasta obtener un recubrimiento total de la planta con
 la formulación, permanecen libres de daños y producen
 5 buenas cosechas de flores durante todo el periodo de
 ensayo.

Las parcelas tratadas con un polvo fino que con
 tenía methoxychlor, pero sin ácido 1-(triclorometiltio)-
 2-bencimidazolcarbámico, éster sec-butílico, no presen-
 10 tan daños causados por el escarabajo japonés. Sin embar
 go, son seriamente dañados por los ácaros y las manchas
 negras.

Los siguientes compuestos pueden formularse aná-
 logamente y, cuando se utilizan en la forma indicada,
 15 dan resultados similares:

- ácido 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazolcarbámico, és-
 ter terc-butílico
- ácido 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazolcarbámico, és-
 ter propílico

20 EJEMPLO 78

Se prepara un polvo fino diluido de la forma si-
 guiente:

- ácido 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazolcarbá-
 mico, éster terc-butílico 5
- 25 sílice sintética fina 5

339900



1967

1 talco

90

El ingrediente activo y la sílice se mezclan primero y se micropulverizan hasta un tamaño de partícula menor de 25 micras y después se mezclan con el talco.

5 Se dividen en ocho lotes unas secciones de caña de azúcar para semilla cortadas en Noviembre. Cuatro de estos lotes se espolvorean de forma que todas las superficies quedan cubiertas con el polvo fino preparado en la forma descrita más arriba. Los otros cuatro lotes se espolvorean solamente con el diluyente inerte. 10 Todos los lotes se almacenan en condiciones similares hasta el siguiente mes de Febrero, en cuyo momento se examinan. Los cuatro lotes tratados con el compuesto de esta invención están en buenas condiciones. Por el contrario, los cuatro lotes no protegidos están tan 15 podridos por los hongos del género Fusarium que no pueden plantarse.

EJEMPLO 79

20 Se prepara una suspensión acuosa concentrada de la forma siguiente:

ácido 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazolcarbá-	
mico, éster metílico	30,00
ácido poliacrílico, sal sódica	0,35
alcohol polivinílico de baja viscosidad	1,50
25 agua + (hidróxido sódico hasta pH 7,0 añadido	



APR. 1967

1 al final)

68,15

5 El componente activo se muele hasta que atravie-
sa un tamiz de 30 mallas y después se mezcla con los
restantes ingredientes de la formulación y se muelen en
una trituradora de arena hasta un tamaño de partícula
menor de 5 micras.

10 Se toman 6 cuévanos de naranjas de un arbolado
comercial en Florida. Tres de estos cuévanos se sumer-
gen durante 3 minutos en un baño de agua que contiene
una suspensión preparada a partir de la formulación an-
terior en cantidad suficiente para dar 300 partes por
15 millón en peso del ingrediente activo de esta invención.
También se encuentra presente un agente superficialmen-
te activo constituido por un éster polietilenglicólico
de ácido oleico, a razón de 150 ppm del líquido total.
Los 3 cuévanos restantes se sumergen de forma similar
en agua que contiene solamente el agente superficial-
mente activo. Todos los cuévanos se dejan en un almacén
de cítricos durante tres semanas. Al cabo de este tiem-
20 po se examinan todos los frutos. El fruto que ha sido
tratado por inmersión con el compuesto de esta inven-
ción se encuentra todavía en buenas condiciones, pero
el fruto que no ha sido protegido así está podrido en
gran parte por el hongo del moho azul (Penicillium di-
25 gitatum).

339900



1967

EJEMPLO 80

Se prepara una suspensión acuosa concentrada de la forma siguiente:

ácido 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazolcarbá-

5	mico, éster isopropílico	30,00
	ácido poliacrílico, sal sódica	0,35
	alcohol polivinílico de baja viscosidad	1,50
	agua + (hidróxido sódico hasta pH 7,0 añadido al final)	68,15

- 10 El compuesto activo se muele hasta que atraviesa un tamiz de 30 mallas y después se mezcla con los restantes ingredientes de la formulación y se muele con arena hasta un tamaño de partícula menor de 5 micras. Unas maderas de pino verde procedentes de la sierra de
- 15 un aserradero se sumergen durante 2 minutos en un baño que contiene una suspensión de la formulación preparada en la forma descrita más arriba. La cantidad de concentrado en suspensión utilizada es tal que proporciona 400 partes por millón del compuesto activo en el baño.
- 20 Una madera similar no se sumerge en el baño. Toda la madera se apila junta en un patio de secado. Al cabo de tres meses se examina la madera. La que ha sido tratada por inmersión está toda brillante y limpia. La madera no protegida está intensamente cubierta de moho verde
- 25 de (Penicillium sp.).

339900



EJEMPLO 81

Se prepara un aerosol a partir de los siguientes ingredientes en las proporciones dadas:

ácido 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazolcarbá-	
5 mico, éster sec-butílico	3,0
cloruro de metileno	22,0
Freon 11 (tricloromonofluoretano)	37,5
Freon 12 (diclorodifluormetano)	37,5

El ingrediente activo se disuelve en el cloruro de metileno y después se carga en el depósito aerosol. A continuación se cargan en frío los Freones.

Se cubren ligeramente con una neblina con el aerosol descrito anteriormente, a intervalos de una semana, unos rosales alternados cultivados en invernadero. Después de dos meses de cumplir este programa, las plantas tratadas están sanas, con un atractativo follaje verde oscuro y se desarrollan bien. Por otra parte, las plantas no tratadas tienen gran parte del follaje descolorido y arrollado debido a la infección causada por el organismo del mildiu pulverulento del rosal, Sphaerotheca humuli. Otro follaje de las plantas no tratadas ha amarilleado debido al ataque por el ácaro atlántico (Tetranychus atlanticus). Debido al extenso daño causado al follaje, las plantas no tratadas con el compuesto de esta invención se desarrollan más lentamente que las



1967

1 plantas protegidas.

Los siguientes compuestos pueden formularse análogamente y, cuando se utilizan como antes, dan buenos resultados:

5 ácido 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazolcarbámico, éster isobutílico

ácido 1-(triclorometiltio)-2-bencimidazolcarbámico, éster isopropílico

La eficacia de los compuestos de fórmula VI para
10 impedir la reproducción y controlar la infestación de ácaros y controlar las enfermedades causadas por los hongos es demostrada claramente por los ensayos en laboratorio y en la práctica de los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 82.

15 Se prepara una formulación en polvo mojable de la forma siguiente:

2-propionamidobencimidazol	70,0
tierra de diatomáceas	28,7
alquilarilsulfonatos de sodio	1,0
20 metilcelulosa	0,3

Los ingredientes anteriores se mezclan y micropulverizan hasta un tamaño de partícula menor de 50 micras y después se vuelven a mezclar.

El polvo mojable así preparado se añade sobre
25 agua a razón de 454 g de ingrediente activo por cada

339900



1967

1 378 litros de agua (0,03 %). Se añade un agente super-
ficialmente activo constituido por una resina ftálico-
glicerol-alquíidica modificada en cantidad suficiente
5 sión se utiliza para pulverizar, hasta chorrear, árbo-
les alternados en una plantación de manzanos. Las pulve-
rificaciones se aplican a intervalos de una semana desde
el 25 de Abril hasta el 6 de Junio. Desde el 6 de Junio
hasta el final de la temporada, las pulverizaciones se
10 aplican a intervalos de dos semanas. Los restantes árbo-
les de la plantación se dejan sin pulverizar.

A primeros de Septiembre se examinan ouidadosamen-
te todos los árboles. Los árboles pulverizados con el
compuesto de esta invención están sanos y libres de in-
15 festaciones de ácaros y de daños causados por los hon-
gos. El fruto de los árboles pulverizados no tiene man-
chas y es de buen tamaño. Por otra parte, el follaje de
los árboles no pulverizados está intensamente infestado
por el hongo de la roña del manzano (Venturia inaequa-
20 lis) y el hongo del mildiu pulverulento (Podospaera
leucoptricha). También las hojas de las plantas no pul-
verizadas están muy infestadas de ácaro rojo europeo
(Panonychus ulmi). El fruto de los árboles no pulve-
rizados está manchado de roña y es de pequeño tamaño.

25 Los siguientes compuestos pueden formularse análo-

339900



Apr. 1967

1 gamente y, cuando se utilizan como antes, dan resultados similares:

2-ciclopropilcarboxamidobencimidazol

1-(metilcarbamoil)-2-propionamidobencimidazol

5

EJEMPLO 83

Se prepara una formulación en polvo mojable a partir de los siguientes ingredientes:

	1-propionil-2-propionamidobencimidazol	50
	caolinita	45
10.	ligninsulfonato sódico	1
	dioctilsulfosuccinato sódico	2
	silice sintética fina	2

Estos ingredientes se combinan, se mezclan y se micropulverizan hasta un tamaño de partícula menor de 10 micras y después se vuelven a mezclar.

Una plantación uniforme de cantalupo en Carolina del Norte se inocula con el hongo del mildiu pulverulento (Erysiphe cichoracearum). Al cabo de 10 días este organismo está bien establecido en las plantas. En este momento se pulverizan hileras alternas con agua que contiene una suspensión del polvo mojable preparado en la forma descrita más arriba y una cantidad adicional de éster de alcohol polihídrico ("Trem" 014) como agente superficialmente activo. La concentración de esta suspensión química es tal que da 227 g del compuesto activo de



ABR. 1967

1 esta invención por cada 378 litros de agua (0,06 %) y
400 ppm de agente superficialmente activo. La pulveri-
zación se aplica a razón de un volumen de 1410 litros
por hectárea. Las hileras restantes se dejan sin pulve-
5 rizar.

Al cabo de otros 15 días, las hileras no pulveri-
zadas han sido intensamente dañadas por el mildiu pul-
verulento y algunas de las plantas están muriéndose.
Las hileras pulverizadas, sin embargo, están sanas y se
10 desarrollan rápidamente. Los resultados indican que el
compuesto activo de la suspensión actúa como fungicida
curativo.

EJEMPLO 84

Se prepara un polvo fino concentrado de la forma
15 siguiente:

1-ciclopropilcarbonil-2-propionamidobencimidazol	80
sílice sintética fina	20

Los ingredientes anteriores se mezclan y micropul-
verizan hasta un tamaño de partícula menor de 100 micras
20 y después se vuelven a mezclar.

Se preparan dos lotes experimentales de pintura
para viviendas de forma semejante, con la diferencia de
que en un lote se muelen con los ingredientes secos el
0,5 % en peso del compuesto activo de esta invención for-
mulado como se ha descrito anteriormente, mientras que
25

339900



1967

1 al otro lote no se añade nada del concentrado. Con cada uno de los lotes se pintan unos tableros de ensayo. Después de 1 año de exposición en Florida, el tablero con la pintura a la que no se ha añadido el concentrado
5 está muy manchado por el desarrollo de hongos que incluyen la especie Penicillium y otros géneros. El tablero con la pintura que contiene el compuesto de esta invención permanece brillante.

EJEMPLO 85

10 formulación de polvo fino concentrado del Ejem-

plo 90.

10

polvo fino de tabaco

90

Los ingredientes anteriores se mezclan para formar un polvo fino que fluye libremente.

15 Para el ensayo se selecciona un huerto uniforme de cerezos en Michigan. Cada 14 días se espolvorean árboles alternos, a razón de 910 g por árbol, con la formulación fungicida en polvo fino anterior. Los restantes árboles se dejan sin proteger. El 1 de Septiembre
20 se examinan los árboles. Los árboles que han sido espolvoreados con el compuesto de esta invención están verdes y sanos, permaneciendo todas las hojas en el árbol. Para esta época, el follaje de los árboles no protegidos se ha decolorado en gran parte debido al ataque por
25 el hongo de la mancha de las hojas (Coccomyces hiemalis)

339900



1967

1 y la araña roja (Tetranychus telarius). Además, gran parte del follaje de los árboles no protegidos se ha caído debido al efecto de las dos pestes.

5 Los siguientes compuestos pueden formularse análogamente y, cuando se utilizan como antes, dan resultados similares:

1-(butilcarbamoil)-2-propionamidobencimidazol

1-(butilcarbamoil)-2-ciclopropilcarboxamidobencimidazol

EJEMPLO 86

10 Se prepara una suspensión acuosa concentrada de la forma siguiente:

1-(metilcarbamoil)-2-ciclopropilcarboxamidobenci	
midazol	30,00
ácido poliacrílico, sal sódica	0,35
15 alcohol polivinílico de baja viscosidad	1,50
agua + (hidróxido sódico hasta pH 7,0 añadido al	
final)	68,15

20 El componente activo se muele hasta que atraviesa un tamiz de 30 mallas y después se mezcla con los restantes ingredientes de la formulación y se muelen en una trituradora de arena hasta un tamaño de partícula menor de 5 micras.

25 Se toman 6 cuévanos de naranjas de un arbolado comercial en Florida. Tres de estos cuévanos se sumergen durante 3 minutos en un baño de agua que contiene una

339900



1967

1 suspensión preparada a partir de la formulación anterior en cantidad suficiente para dar 300 partes por millón en peso del ingrediente activo de esta invención. También se encuentra presente un agente superficialmente activo constituido por un éster polietilenglicólico de ácido oleico, a razón de 150 ppm del líquido total. Los 3 cuévanos restantes se sumergen de forma similar en agua que contiene solamente el agente superficialmente activo. Todos los cuévanos se dejan en un almacén de cítricos durante tres semanas. Al cabo de este tiempo se examinan todos los frutos. El fruto que ha sido tratado por inmersión con el compuesto de este invento se encuentra todavía en buenas condiciones, pero el fruto que no ha sido protegido así está podrido en gran parte por el hongo del moho azul (Penicillium digitatum).

EJEMPLO 87

Se prepara un polvo fino diluido de la forma siguiente:

1-(hexilcarbamoil)-2-propionamidobencimidazol	5
20 talco	90
sílice fina sintética	5

Se mezclan primero el ingrediente activo y la sílice y se micropulverizan hasta un tamaño de partícula menor de 25 micras y después se vuelven a mezclar con el talco.



1967

1 ys tratadas con 85. g de disulfuro de tetrametiltiuram
por cada 45,3 kg de semilla, se tratan otra vez en un
aparato para suspensiones con la formulación descrita
más arriba, de forma que se proporcionan 113 g de in-
5 ingrediente activo por cada 45,3 kg de semilla. Un lote
de semillas similar, tratado solamente con disulfuro
de tetrametiltiuram, se usa para fines comparativos.
Los dos lotes de semillas se siembran en hileras alter-
nas en el mismo campo. La semilla tratada solamente con
10 disulfuro de tetrametiltiuram emerge dando una buena
vegetación, pero muchas plántulas mueren más tarde debi-
do al Rhizoctonia solani y el desarrollo de las plantas
supervivientes es pobre. La mayor parte de las plántu-
las que sobreviven presentan lesiones postulentas cau-
15 sadas por el Rhizoctonia. Las semillas tratadas también
con la formulación anterior, por otra parte, dan una
vegetación en la que se produce una escasa podredumbre
húmeda de post-emergencia y que se desarrolla rápida-
mente.

20

EJEMPLO 89

Se prepara una formulación granulada de la forma
siguiente:

tusas de maíz granuladas	90
1-(butilcarbamoil)-2-propionamidobencimidazol	10

25

El compuesto activo se disuelve en cloroformo tem



1967

1 plado y la solución en cloroformo se pulveriza sobre la
tusa de maíz granulada que está siendo volteada en un
mezclador. La evaporación del cloroformo da lugar a un
gránulo terminado en el que está absorbido el ingredien
5 te activo.

Se siembra con algodón un campo en California en
la forma normal, a excepción de que los gránulos prepa-
rados en la forma antes descrita se añaden sobre hileras
alternas. Estos gránulos se dejan caer de tal forma que
10 algunos caen en el surco y otros se mezclan con la tie-
rra de cubrir. La proporción en que se aplican los grá-
nulos es tal que se emplea 0,45 kg del producto químico
activo de esta invención por cada 3600 metros de hile-
ra. Las hileras restantes no son tratadas.

15 Seis semanas después de la siembra, muchas de las
plantas de las hileras que no contienen los gránulos han
muerto y otras presentan lesiones pustulentas causadas
por el Rhizoctonia solani, así como densas poblaciones
del ácaro del Pacífico (Tetranychus pacificus). En las
20 hileras que han recibido los gránulos, todas las plan-
tas permanecen vivas y están sanas y además libres de
ácaros. El efecto sobre los ácaros es claramente sisté-
mico.

Los siguientes compuestos pueden formularse análo-
25 gamente, y, cuando se utilizan como antes, dan buenos



APR. 1967

1 resultados:

2-propionamidobencimidazol

2-ciclopropilcarboxamidobencimidazol

EJEMPLO 90

5 Se prepara una suspensión acuosa concentrada de la forma siguiente:

1-(butilcarbamoil)-2-ciclopropilcarboxamidoben-	
imidazol	30,00
ácido poliacrílico, sal sódica	0,35
10 alcohol polivinílico de baja viscosidad	1,50
agua + (hidróxido sódico hasta pH 7,0 añadido al final)	68,15

El compuesto activo se muele hasta que atraviesa un tamiz de 30 mallas y después se mezcla con los res-

15 tantes ingredientes de la formulación y se muelen con arena hasta un tamaño de partícula menor de 5 micras.

Unas maderas de pino verde procedentes de la sierra de un aserradero se sumergen durante 2 minutos en un baño que contiene una suspensión de la formulación preparada en la forma descrita más arriba. La cantidad

20 de concentrado en suspensión utilizada es tal que proporciona 400 partes por millón de compuesto activo en el baño. Una madera similar no se sumerge en el baño. Toda la madera se apila junta en un patio de secado. La

25 que ha sido tratada por inmersión está toda brillante

339900



1 y limpia. La madera no protegida está intensamente ou-
bierta de moho verde (Penicillium sp.).

EJEMPLO 91

5 Los siguientes ingredientes se convierten en un
polvo fino en la forma indicada:

1-metilcarbamoil-2-propionamidobencimidazol	20
pirofilita	79
ácido alquilnaftalensulfónico, sal sódica	1

10 Se muelen con el agente superficialmente activo
partes iguales de ingrediente activo y de diluyente y
después se diluye con la pirofilita restante en una mez-
cladora de cinta. A continuación los componentes se mez-
clan hasta homogeneidad.

15 Unas plantas de algodón situadas en parcelas se-
leccionadas se espolvorean por completo con la formula-
ción en forma de polvo fino anterior, a razón de 10 kg
de polvo fino por hectárea en cada aplicación, el 20 de
Junio y a intervalos de dos semanas a partir de entonces
hasta mediados de Agosto, en adición a un programa inse-
20 cticida regular. Unas parcelas similares reciben solamente
la aplicación de insecticida. A finales de Agosto las
parcelas que solamente han recibido el insecticida pre-
sentan una elevada incidencia de podredumbre de la cáp-
sula causada por el Aspergillus niger y tienen grandes
25 poblaciones de arañuelas, Tetranychus sp., que hacen

339900



ABR 1967

1 que las hojas de las plantas de algodón adquirieran un
color castaño rojizo, se retuerzan y caigan al suelo.
Muchas cápsulas están completamente podridas y la pér-
dida de hojas produce la caída de pequeñas cápsulas e
5 impide que el linter se desarrolle por completo. Las
plantas de algodón tratadas con la anterior formula-
ción en polvo fino conservan un follaje sano y produ-
cen una buena cosecha de cápsulas sanas y de tamaño nor-
mal.

10 Los siguientes compuestos pueden formularse aná-
logamente y, cuando se utilizan como antes, dan resulta-
dos similares:

1-ciclopropilcarbonil-2-propionamidobencimidazol

1-metilcarbamoil-2-ciclopropilcarboxamidobencimidazol

15

EJEMPLO 92

La siguiente formulación se prepara mezclando in-
timamente los siguientes ingredientes y micropulverifi-
cándolos hasta que todas las partículas son notablen-
te menores de 20 micras.

20	1-propionil-2-propionamidobencimidazol	50,0
	éster de ácido oleico de isetionato sódico	2,0
	laurilsulfato sódico	1,0
	sílice sintética fina	47,0

25 La anterior formulación en polvo mojable al 50 %
se dispersa en agua para dar una concentración de in-



1967

1 grediente activo de 3,6 g por litro de agua. Se selec-
cionan para ensayo 8 manzanos uniformes de la misma va-
riedad. Cuatro de ellos se pulverizan hasta chorrear,
lo que significa aproximadamente 2850 litros por hac-
5 tárea, con la formulación anterior, a intervalos de una
semana durante la temporada de desarrollo y los otros
cuatro se dejan sin pulverizar.

Al final de la temporada, los árboles no pulveri-
zados han desarrollado poblaciones muy altas de arañas
de los huertos y están intensamente infestados de la
10 roña del manzano, Venturia inaequalis. Debido a la ali-
mentación de los ácaros, el follaje enrojece y cae pre-
maturamente. Igualmente, los árboles no tratados pre-
sentan un desarrollo pobre de brotes y pequeños frutos
15 manchados. Los árboles pulverizados con 1-propionil-2-
propionamidobencimidazol están prácticamente exentos de
ácaros, de sus huevos y de la roña del manzano. Como
resultado del excelente control de los ácaros, los ár-
boles pulverizados tienen un follaje de un intenso co-
lor verde oscuro y presentan un desarrollo de brotes y
20 un tamaño de frutos buenos.

Cualquiera de los compuestos citados en los Ejem-
plos 23 a 30 pueden ser formulados como se ha descrito
en este ejemplo y, cuando se usan como se ha indicado,
25 dan resultados similares.

339900



1967

EJEMPLO 93

Se prepara una formulación en polvo mojable a partir de los siguientes ingredientes en las proporciones dadas:

5	1-(hexilcarbamoil)-2-propionamidobencimidazol	25
	0-(metilcarbamil)tiolacetohidroxamato de metilo	10
	éster de ácido oleico de isetonato sódico	2
	laurilsulfato sódico	2
	sílice de diatomáceas	61

10 Todos los ingredientes se combinan y se hacen girar en una mezcladora hasta que se han mezclado uniformemente. A continuación la totalidad de la mezcla se muele en molino neumático para producir partículas de las cuales la mayoría tienen un tamaño menor de 40 micras.

15 Se añade sobre agua una cantidad del polvo mojable anterior suficiente para proporcionar 2,5 g de 0-(metilcarbamil)-tiolacetohidroxamato de metilo por litro de agua. La suspensión resultante se pulveriza entonces a intervalos de una semana sobre una de dos parcelas adyacentes similares en un campo de habichuelas en Florida, a razón de 2 kg de 1-(hexilcarbamoil)-2-propionamidobencimidazol por hectárea. La superficie de ensayo seleccionada padece una intensa infestación de araña roja, Tetranychus bimaaculatus y de la coci

20

25



ABR. 1967

1 nela mejicana de la habichuela, Epilachna varivestis.
La parcela pulverizada con la formulación anterior
permanece libre de arañuela roja y de cocinela mejica-
na de la habichuela durante toda la temporada de desa-
5 rrollo y da una buena cosecha de habichuelas.

La parcela no pulverizada es atacada por las
dos pestes anteriores y es dañada hasta el punto de que
la cosecha se reduce grandemente. Unas superficies si-
milares que se pulverizan solamente con O-(metilcarba-
10 mil)-tiolacetohidroxamato de metilo no son atacadas
por la cocinela mejicana de la habichuela pero son da-
ñadas por la arañuela.

En el ejemplo anterior, el O-(metilcarbamil)-
tiolacetohidroxamato de metilo puede ser sustituido por
15 O-(carbamil)-tiolacetohidroxamato de metilo con resul-
tados prácticamente equivalentes.

EJEMPLO 94

Se prepara una formulación en polvo mojable a
partir de los siguientes ingredientes en las proporcio-
20 nes dadas:

1-ciclopropilcarbonil-2-ciclopropilcarboxamido-	
bencimidazol	30
methoxychlor	30
laurilsulfato sódico	1
25 éster de ácido oleico de isetionato sódico	2



1967

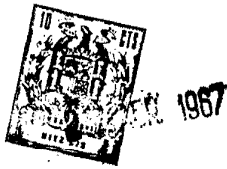
1 arcilla montmorillonicoide no hinchable

37

Todos los ingredientes se combinan y se hacen girar en una mezcladora hasta que se han mezclado uniformemente. A continuación la totalidad de la mezcla se muele en molino neumático para producir partículas considerablemente menores de 40 micras.

El polvo mojable preparado antes se añade sobre agua en una cantidad tal que se proporcionan 2,5 g de cada uno de los ingredientes activos por litro de agua. La suspensión resultante se pulveriza a razón de 10 kg por hectárea para cada uno de los ingredientes activos, sobre una parcela de una superficie cubierta de grama común en Florida. La superficie seleccionada para el ensayo está intensamente infestada con un ácaro que se alimenta de plantas, Aceria neocynodomis y chinches, Blissus leucopterus insularis. Las chinches mueren en la parcela tratada y la infestación de ácaros desaparece pronto. El césped recupera rápidamente un aspecto saludable y atractivo.

En una parcela semejante no tratada, los ácaros y chinches continúan multiplicándose y, al tener que alimentarlos, la grama común se decolora y el césped refleja muchas zonas muertas antiestéticas. Las parcelas similares pulverizadas solamente con methoxychlor no sufren daños debidos a las chinches pero son dañadas



1 por la intensa infestación de ácaros.

Los siguientes compuestos pueden formularse análogamente y, cuando se utilizan como antes, dan resultados similares:

- 5 2-propionamidobencimidazol
2-ciclopropilcarboxamidobencimidazol
1-(metilcarbamoil)-2-propionamidobencimidazol

EJEMPLO 95

10 Se prepara una formulación en forma de polvo fino a partir de los siguientes ingredientes en las proporciones indicadas:

1-propionil-2-propionamidobencimidazol	5
methoxychlor	5
alquilnaftalensulfato sódico	1
15 arcilla de pirofilita	89

Los ingredientes anteriores se combinan y se hacen girar en una mezcladora hasta que se han mezclado uniformemente. Después se muele la composición en molino neumático para producir partículas de diámetro notablemente inferior a 50 micras. El polvo fino anteriormente preparado se aplica entonces a una plantación especial de rosas de té. La plantación está formada por parcelas uniformes con tres variedades de rosas en cada una. El periodo de ensayo se prolonga desde el 1 de Junio hasta el 31 de Agosto. Al final del periodo de en-

20

25



1 sayo, las rosas de todas las parcelas no protegidas han
 sido seriamente dañadas por la arañuela roja, Tetrany-
 chus telarius, la mancha negra del rosal, Diplocarpon
 rosae y el escarabajo japonés, Popillia japonica. Unas
5 parcelas seleccionadas al azar, espolvoreadas a inter-
 valos de una semana con la composición preparada antes
 hasta obtener un recubrimiento completo de la planta
 con la formulación, permanecen libres de daños y produ-
 cen buenas cosechas de flores durante todo el período
10 de ensayo. Las parcelas tratadas con un polvo fino que
 contenía methoxychlór, pero sin 1-propionil-2-propiona-
 midobencimidazol, no presentan daños causados por el
 escarabajo japonés. Sin embargo, son seriamente dañadas
 por los ácaros y las manchas negras.

15 Los siguientes compuestos pueden formularse aná-
 logamente y, cuando se usan como antes, dan resultados
 semejantes:

1-ciclopropilcarbonil-2-propionamidobencimidazol

1-(metilcarbamoil)-2-ciclopropilcarboxamidobencimidazol

20

EJEMPLO 96

Se prepara un aerosol a partir de los siguientes
ingredientes en las proporciones dadas:

1-(butilcarbamoil)-2-propionamidobencimidazol	3,0
cloruro de metileno	22,0
25 Freon 11 (tricloromonofluorometano)	37,5



1 ra impedir la reproducción de ácaros y controlar la in-
festación por los mismos y las enfermedades causadas
por los hongos se demuestra claramente por los ensayos
en laboratorio y en la práctica de los ejemplos si-
5 guientes.

EJEMPLO 97

La siguiente formulación se prepara mezclando in-
timamente los ingredientes y moliendo la mezola en una
trituradora neumática hasta que el tamaño de partícula
10 es considerablemente menor de 5 micras y volviendo a
mezclar después.

ácido 1-metilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico,	
éster metílico	85,0
ácido alquilnaftalensulfónico, sal sódica	1,50
15 N-metil-N-oleoiltaurato sódico	2
silice fina sintética	11,50

Una plantación uniforme de cantalupo en Carolina
del Norte se inocula con el hongo del mildiu pulverulen-
to (Erysiphe cichoracearum). Al cabo de 10 días este
20 organismo está bien establecido en las plantas. En es-
te momento se pulverizan hileras alternas con agua que
contiene una suspensión del polvo mojable preparado en
la forma descrita más arriba y una cantidad adicional
de un agente superficialmente activo formado por éster
25 de alcohol polihídrico.



1967

1 La concentración de esta suspensión química es
tal que da 227 g del compuesto activo de esta inven-
ción por cada 378 litros de agua (0,06 %) y 400 ppm
de agente superficialmente activo. La pulverización se
5 aplica a razón de un volumen de 1410 litros por hec-
tárea. Las hileras restantes se dejan sin pulverizar.
Al cabo de otros 15 días, las hileras no pulverizadas
han sido intensamente dañadas por el mildiu pulverulen-
to y algunas de las plantas están muriéndose. Las hi-
10 leras pulverizadas, sin embargo, están sanas y se de-
sarrollan rápidamente. Los resultados indican que el
compuesto activo actúa como fungicida curativo.

EJEMPLO 98

15 Se prepara una formulación en polvo mojable de
la forma siguiente:

ácido 1-butilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico,	
éster metílico	70,0
tierra de diatomáceas	28,7
alquilarilsulfonato de sodio	1,0
20 metilcelulosa	0,3

 Los ingredientes anteriores se mezclan y micro-
pulverizan hasta un tamaño de partícula menor de 50 mi-
cras y después se vuelven a mezclar.

25 El polvo mojable así preparado se añade sobre
agua a razón de 454 g de ingrediente activo por cada



1967

1 378 litros de agua (0,03 %). Se añade un agente super-
ficialmente activo constituido por una resina ftálico-
glicerol-alquídica modificada en cantidad suficiente pa-
5 ra dar 400 ppm en la pulverización final. Esta suspen-
sión se utiliza para pulverizar, hasta chorrear, árbo-
les alternados en una plantación de manzanos. Las pulve-
rificaciones se aplican a intervalos de una semana desde
el 25 de Abril hasta el 6 de Junio. Desde el 6 de Junio
hasta el final de la temporada, las pulverizaciones se
10 aplican a intervalos de dos semanas. Los restantes árbo-
les de la plantación se dejan sin pulverizar.

A primeros de Septiembre se examinan cuidadosa-
mente todos los árboles. Los árboles pulverizados con el
compuesto de esta invención están sanos y libres de in-
15 festaciones de ácaros y de daños causados por los hongos.
El fruto de los árboles pulverizados no tiene manchas y
es de buen tamaño. El follaje de los árboles no pulveri-
zados, por otra parte, está intensamente infestado por
el hongo de la roña del manzano (Venturia inaequalis) y
20 el hongo del mildiu pulverulento (Podosphaera leucotri-
cha). También las hojas de las plantas no pulverizadas
están muy infestadas de ácaro rojo europeo (Panonychus
ulmi). El fruto de los árboles no pulverizados está man-
chado de roña y es de pequeño tamaño.

25 Los siguientes compuestos pueden formularse aná-



1 logamente y, cuando se utilizan como antes, dan resultados similares:

ácido 1-propilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico

5 ácido 1-isopropilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico

EJEMPLO 99

La siguiente formulación se prepara mezclando in timamente los ingredientes y moliendo la mezcla en una 10 tritadora neumática hasta un tamaño de partícula con siderablemente inferior a 5 micras y volviendo a mezclar después.

	ácido 1-etilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico	85,0
15	ácido alquilnaftalensulfónico, sal sódica	1,5
	N-metil-N-oleoiltaurato sódico	2,0
	silice sintética	11,5

Se seleccionan cuatro plantas de judías similares enmacetadas (una planta por tiesto). La tierra de 20 dos de estos tiestos se inunda con una suspensión acuosa de la formulación en polvo mojable descrita anteriormente, en una proporción suficiente para suministrar 30 partes por millón en peso en la cantidad total de tierra del tiesto. Los dos tiestos restantes se dejan sin tratar.

25 Cinco días después del tratamiento, se colocan



1 50 ácaros adultos (Tetranychus telarius) en una hoja
terminal de cada una de las plantas de ensayo. Veinti-
cuatro horas más tarde, estos ácaros adultos, todos
ellos todavía vivos, se transfieren al follaje de ju-
5 día sin tratar. Al cabo de otras 24 horas, se retiran
todos los ácaros adultos de forma que no se produce nin-
gún daño a los huevos depositados durante el periodo de
24 horas sobre el follaje sin tratar. El número de hue-
vos depositados por cada remesa de 50 ácaros es prácti-
10 camente el mismo. Se deja transcurrir un tiempo sufi-
ciente para que todos los huevos viables incuben. Los
contajes demuestran que no se incuba ningún huevo entre
los depositados por los ácaros que se han alimentado
del follaje de los tiestos cuya tierra contiene el com-
15 puesto de esta invención. Por otra parte, la incubación
para dar crías vivas es completa entre los huevos depo-
sitados por los ácaros tratados de forma similar pero
con la diferencia de que las plantas que proporcionan el
sustento no han estado en contacto con el compuesto de
20 esta invención. Este experimento demuestra el movimiento
sistémico en las plantas y el efecto ácaro-ovicida.

EJEMPLO 100

La siguiente formulación se prepara mezclando in-
timamente los ingredientes y moliendo la mezola en una
25 trituradora neumática hasta que el tamaño de partícula

339900



1 es considerablemente inferior a 5 micras y volviendo a mezclar después.

ácido 1-terc-butylcarbonil-2-bencimidazolcarbá-

	mico, éster metílico	50,0
5	dioctilsulfosuccinato sódico	1,0
	metilcelulosa de baja viscosidad	0,3
	sílice	48,7

 Unas semillas de algodón deslinterado al ácido, ya
tratadas con 85 g de disulfuro de tetrametiltiuram por
10 cada 45,3 kg de semilla, se tratan otra vez en un apa-
rato para suspensiones con la formulación descrita más
arriba de forma que se proporcionan 113 g del ingredien-
te activo por cada 45,3 kg de semilla. Un lote de semi-
llas similar, tratado solamente con disulfuro de tetra-
15 metiltiuram, se usa para fines comparativos. Los dos lo-
tes de semillas se siembran en hileras alternas en el
mismo campo. La semilla tratada con disulfuro de tetra-
metiltiuram solamente emerge dando una buena vegetación,
pero muchas plántulas mueren más tarde debido al Rhizo-
20 tonia solani, y el desarrollo de las plantas supervi-
vientes es pobre. La mayor parte de las plántulas que
sobreviven presentan lesiones pustulentas causadas por
el Rhizoctonia. Por otra parte, las semillas tratadas
también con la formulación anterior, dan una vegetación
25 en la que se produce una escasa podredumbre húmeda de



1 post-emergencia y que se desarrolla rápidamente.

EJEMPLO 101

La siguiente formulación se prepara mezclando in-
timamente los siguientes ingredientes y micropulverizán-
5 dolos hasta que todas las partículas son notablemente
menores de 20 micras.

	ácido 1-metilcarbonil-2-benzimidazolcarbámico,	
	éster butílico	50
	éster de ácido oleico de isetionato sódico	2
10	laurilsulfato sódico	1
	sílice sintética fina	47

La anterior formulación en polvo mojable al 50 %
se dispersa en agua para dar una concentración de ingre-
diente activo de 3,6 g por litro de agua. Se seleccio-
15 nan para ensayo 8 manzanos uniformes de la misma varie-
dad. Cuatro de ellos se pulverizan hasta chorrear, lo
que significa aproximadamente 2850 litros por hectárea,
con la formulación anterior, a intervalos de una semana
durante la temporada de desarrollo y los otros cuatro
20 se dejan sin pulverizar.

Al final de la temporada, los árboles no pulveri-
zados han desarrollado poblaciones muy altas de arañas
de los huertos y están intensamente infestados de la ro-
ña del manzano, Venturia inaequalis. Debido a la alimen-
25 tación de los ácaros, el follaje enrojece y cae prematu

339900



1 ramente. Igualmente, los árboles no tratados presentan
 un desarrollo pobre de brotes y pequeños frutos mancha
 dos. Los árboles pulverizados con éster butílico de
 ácido 1-metilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico están prác
 5 ticamente exentos de ácaros, de sus huevos y de la roña
 del manzano. Como resultado del excelente control de
 los ácaros, los árboles pulverizados tienen un follaje
 de un intenso color verde oscuro y presentan un desarro
 llo de brotes y un tamaño de frutos buenos.

10 Cualquiera de los compuestos citados en los Ejem
 plos 30 a 33 pueden ser formulados como se ha descrito
 en este ejemplo y, cuando se usan como se ha indicado,
 dan resultados similares.

EJEMPLO 102

15 Se prepara una formulación en polvo mojable a
 partir de los siguientes ingredientes en las proporcio
 nes dadas:

	ácido 1-metilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico,	
	éster isopropílico	25
20	O-(metilcarbamil)-tioacetohidroxamato de	
	metilo	10
	éster de ácido oleico de isetionato sódico	2
	laurilsulfato sódico	2
	sílice de diatomáceas	61

25 Todos los ingredientes se combinan y se hacen gi-

339900



1 rar en una mezcladora hasta que se han mezclado unifor-
memente. A continuación la totalidad de la mezcla se
muele en molino neumático para producir partículas de
las cuales la mayoría tienen un tamaño menor de 40 mi-
5 cras.

Se añade sobre agua una cantidad del polvo moja-
ble anterior suficiente para proporcionar 2,5 g de O-
(metilcarbamil)-tiolacetohidroxamato de metilo. La sus-
pensión resultante se pulveriza entonces a intervalos
10 de una semana sobre una de dos parcelas adyacentes si-
milares en un campo de habichuelas en Florida, a razón
de 2 kg de éster isopropílico de ácido 1-metilcarbonil-
2-bencimidazolcarbámico por hectárea. La superficie de
ensayo seleccionada padece una intensa infestación de
15 arañuela roja, Tetranychus bimaculatus y de la coccinela
mejicana de la habichuela, Epilachna varivestis. La par-
cela pulverizada con la formulación anterior permanece
libre de arañuela roja y de coccinela mejicana de la ha-
bichuela durante toda la temporada de desarrollo y da
20 una buena cosecha de habichuelas. La parcela no pulveri-
zada es atacada por las dos plagas anteriores y es da-
ñada hasta el punto de que la cosecha se reduce grande-
mente. Unas superficies similares que se pulverizan so-
lamente con O-(metilcarbamil)-tiolacetohidroxamato de
25 metilo no son atacadas por la coccinela mejicana de la



1 habiéndose pero son dañadas por la arañuela.

En el ejemplo anterior, el O-(metilcarbamil)-
tiolacetohidroxamato de metilo puede ser sustituido
por O-(carbamil)-tiolacetohidroxamato de metilo con
5 resultados prácticamente equivalentes.

EJEMPLO 103

Se prepara una formulación en polvo mojable a
partir de los siguientes ingredientes en las propor-
ciones dadas:

10	ácido 1-etilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico,	
	éster isopropílico	30
	methoxychlor	30
	laurilsulfato sódico	1
	éster de ácido oleico de isetionato sódico	2
15	arcilla montmorillonicoide no hinchable	37

Todos los ingredientes se combinan y se hacen gi-
rar en una mezcladora hasta que se ha mezclado unifor-
memente. A continuación la totalidad de la mezcla se
muele en molino neumático para producir partículas con
20 siderablemente menores de 40 micras.

El polvo mojable preparado antes se añade sobre
agua en una cantidad tal que se proporcionan 2,5 g de
cada uno de los ingredientes activos por litro de agua.
La suspensión resultante se pulveriza a razón de 10 kg
25 por hectárea para cada uno de los ingredientes activos,



1 sobre una parcela de una superficie cubierta de grama
común en Florida. La superficie seleccionada para el
ensayo está intensamente infestada con un ácaro que
se alimenta de plantas, Aceria neocynodomis y chinches,
5 Blissus leucopterus insularis. Las chinches mueren en
la parcela tratada y la infestación de ácaros desaparece pronto. El césped recupera rápidamente un aspecto saludable y atractivo.

En una parcela semejante no tratada, los ácaros y chinches continúan multiplicándose y, al tener
10 que alimentarlos, la grama común se decolora y el césped refleja muchas zonas muertas antiestéticas. Las parcelas similares pulverizadas solamente con methoxychlor no sufren daños debidos a las chinches pero son dañadas
15 por la intensa infestación de ácaros.

Los siguientes compuestos pueden formularse análogamente y, cuando se utilizan de la misma forma, dan resultados similares:

20 ácido-1-isopropilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster isopropílico

ácido 1-etilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster terebutílico

EJEMPLO 104

Se prepara un concentrado en polvo fino de la forma siguiente:
25

339900



- 1 ácido 1-metilcarbonil-2-benzimidazolcarbámico, 80
- éster metílico
- sílice sintética fina 20

Los ingredientes anteriores se mezclan y se muelen hasta un tamaño de partícula menor de 10 micras, seguido de nueva mezcla.

Se preparan dos lotes experimentales de pintura para viviendas de forma semejante con la diferencia de que en un lote se muele con los ingredientes secos el 0,5 % en peso del compuesto activo de esta invención, formulado como se ha descrito más arriba, mientras que al otro lote no se añade nada del concentrado. Con cada uno de los lotes se pintan unos tableros de ensayo. Después de un año de exposición en Florida, el tablero con la pintura a la que no se añadió el concentrado está muy manchado por el desarrollo de hongos que incluyen la especie Penicillium y otros géneros. El tablero con la pintura que contiene el compuesto de esta invención permanece brillante.

EJEMPLO 105

Se prepara un polvo fino diluido de la forma siguiente:

formulación de polvo fino concentrado del Ejemplo 104

- 25 polvo fino de tabaco 10
- 339900** 90



1 Los ingredientes anteriores se mezclan para formar un polvo fino que fluye libremente.

5 Para el ensayo se selecciona un huerto uniforme de cerezos en Michigan. Cada catorce días se espolvorean con la formulación en polvo fino anterior árboles alternos, a razón de 910 g por árbol. Los restantes árboles se dejan sin proteger. El 1 de Septiembre se examinan los árboles. Los árboles que han sido espolvoreados con el compuesto de esta invención están verdes y sanos, permaneciendo en el árbol todas las hojas. Para esta época, el follaje de los árboles no protegidos se ha decolorado en gran parte debido al ataque por el hongo de la mancha de las hojas (Coccomyces hiemalis) y la araña roja (Tetranychus telarius). Además, gran parte del follaje de los árboles no protegidos se ha caído debido al efecto de las dos pestes.

15 Los siguientes compuestos pueden formularse análogamente y, cuando se utilizan como antes, dan resultados similares:

20 ácido 1-propilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico

ácido 1-isopropilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico

EJEMPLO 106

25 Se prepara un polvo fino diluido de la forma si-



1967

1	ter metílico	20
	pirofilita	79
	ácido alquilnaftalensulfónico, sal sódica	1

5 Se muelen con el agente superficialmente activo partes iguales de ingrediente activo y de diluyente y después se diluye con la pirofilita restante en una mezcladora de cinta. A continuación los compuestos se mezclan hasta homogeneidad.

10 Unas plantas de algodón situadas en parcelas seleccionadas se espolvorean por completo con la formulación en forma de polvo fino anterior, a razón de 10 kg de polvo fino por hectárea en cada aplicación, el 20 de Junio y a intervalos de dos semanas a partir de entonces hasta mediados de Agosto, en adición a un programa
15 insecticida regular. Unas parcelas similares reciben solamente la aplicación de insecticida. A finales de Agosto las parcelas que solamente han recibido el insecticida presentan una elevada incidencia de podredumbre de la cápsula causada por el Aspergillus niger y tienen grandes
20 poblaciones de arañuelas, Tetranychus sp., que hacen que las hojas de las plantas de algodón adquieran un color castaño rojizo, se retuerzan y caigan al suelo. Muchas cápsulas están completamente podridas y la pérdida de hojas produce la caída de pequeñas cápsulas e impide
25 que el linter se desarrolle por completo. Las plantas de

339900



APR. 1967

1 algodón tratadas con la anterior formulación en polvo fino conservan un follaje sano y producen una buena cosecha de cápsulas sanas y de tamaño normal:

5 Los siguientes compuestos pueden formularse análogamente y, cuando se utilizan como antes, dan resultados similares:

ácido 1-terc-butilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico

10 ácido 1-metilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster butílico

EJEMPLO 108

Se prepara una formulación en forma de polvo fino a partir de los siguientes ingredientes en las proporciones indicadas:

15	ácido 1-metilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster isopropílico	5
	methoxychlor	5
	alquilnaftalensulfato sódico	1
	arcilla de pirofilita	89

20 Los ingredientes anteriores se combinan y se hacen girar en una mezcladora hasta que se han mezclado uniformemente. Después se muele la composición en molino neumático para producir partículas de diámetro notablemente inferior a 50 micras. El polvo fino anteriormente preparado

25 se aplica entonces a una plantación especial de rosas de

339900



ABR. 1967

1 té. La plantación está formada por parcelas uniformes
con tres variedades de rosas en cada una. El periodo
de ensayo se prolonga desde el 1 de Junio hasta el 31
de Agosto. Al final del periodo de ensayo, las rosas
5 de todas las parcelas no protegidas han sido seriamen-
te dañadas por la arañuela roja, Tetranychus telarius,
la mancha negra del rosal, Diplocarpon rosae y el esca-
rabajo japonés, Popillia japonica. Unas parcelas selec-
cionadas al azar, espolvoreadas a intervalos de una se-
10 mana con la composición preparada antes hasta obtener un
recubrimiento completo de la planta con la formulación,
permanecen libres de daños y producen buenas cosechas de
flores durante todo el periodo de ensayo.

Las parcelas tratadas con un polvo fino que conte-
15 nía methoxychlor pero sin éster isopropílico de ácido 1-
metilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, no presentan da-
ños causados por el escarabajo japonés. Sin embargo, son
seriamente dañadas por los ácaros y las manchas negras.

Los siguientes compuestos pueden formularse aná-
20 logamente y, cuando se usan como antes, dan resultados
similares:

ácido 1-isopropilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster
isopropílico

25 ácido 1-etilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster terco-
butílico

339900



APR 1967

1 vo. Todos los cuévanos se dejan en un almacén de cítri-
cos durante tres semanas. Al cabo de este tiempo se
examinan todos los frutos. El fruto que ha sido trata-
do por inmersión con el compuesto de este invento se
5 encuentra todavía en buenas condiciones, pero el fru-
to que no ha sido protegido así está podrido en gran
parte por el hongo del moho azul (Penicillium digita-
tum).

EJEMPLO 110

10 Se prepara una suspensión acuosa concentrada de
la forma siguiente:

ácido 1-etilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico	30,00
ácido poliacrílico, sal sódica	0,35
15 alcohol polivinílico de baja viscosidad	1,50
agua + (hidróxido sódico hasta pH 7 añadido al final)	68,15

El compuesto activo se muele hasta que atraviesa un tamiz de 30 mallas y después se mezcla con los restan-
20 tes ingredientes de la formulación y se muele con arena hasta un tamaño de partícula menor de 5 micras.

Unas maderas de pino verde procedentes de la sie-
rra de un aserradero se sumergen durante dos minutos en un baño que contiene una suspensión de la formulación
25 preparada en la forma descrita más arriba. La cantidad

339900



APR. 1967

1 de concentrado en suspensión utilizada es tal que pro-
porciona 400 partes por millón de compuesto activo en
el baño. Una madera similar no se sumerge en el baño.
Toda la madera se apila junta en un patio de secado. Al
5 cabo de 3 meses se examina la madera. La que ha sido
tratada por inmersión está toda brillante y limpia. La
madera no protegida está intensamente cubierta de moho
verde (Penicillium sp.).

EJEMPLO 111

10 Se prepara una formulación granulada de la forma
siguiente:

tusas de maíz granuladas (15-30 mallas)	90
ácido 1-metilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico	10

15 El compuesto activo se disuelve en cloroformo tem-
plado y la solución en cloroformo se pulveriza sobre la
tusa de maíz granulada que está siendo volteada en un
mezclador. La evaporación del cloroformo da lugar a un
gránulo terminado en el que está absorbido el ingrediente
20 activo.

Se siembra con algodón un campo en California en
la forma normal, a excepción de que los gránulos prepa-
rados en la forma antes descrita se añaden sobre hileras
alternas. Estos gránulos se dejan caer de tal forma que
25 algunos caen en el surco y otros se mezclan con la tierra



ABR. 1967

1 de cubrir. La proporción en que se aplican los gránulos es tal que se emplean 0,45 kg del producto químico activo de esta invención por cada 3600 metros lineales de hilera. Las hileras restantes no son tratadas.

5 Seis semanas después de la siembra, muchas de las plantas de las hileras que no contienen los gránulos han muerto y otras presentan lesiones pustulentas causadas por el Rhizoctonia solani, así como densas poblaciones del ácaro del Pacífico (Tetranychus pacificus). En las hileras que han recibido los gránulos, todas las plantas permanecen vivas y están sanas y además libres de ácaros. El efecto sobre los ácaros es claramente sistémico.

15 Los siguientes compuestos pueden formularse análogamente y, cuando se usan como antes, dan resultados similares:

ácido 1-butilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico

20 ácido 1-propilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster metílico

EJEMPLO 112

Se prepara un aerosol a partir de los siguientes ingredientes en las proporciones dadas:

25 ácido 1-etilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster isopropílico

3,0

339900



1967

1	cloruro de metileno	22,0
	Freon 11 (tricloromonofluorometano)	37,5
	Freon 12 (diclorodifluorometano)	37,5

5 El ingrediente activo se disuelve en el cloruro de metileno y después se carga en el depósito aerosol. A continuación se cargan en frío los Freones.

10 Se cubren ligeramente con una neblina con el aerosol descrito anteriormente, a intervalos de una semana, unos rosales alternados cultivados en invernadero. Después de dos meses de cumplir este programa, las plantas tratadas están sanas, con un atractivo follaje verde oscuro y se desarrollan bien. Por otra parte, las plantas no tratadas tienen gran parte del follaje descolorido y arrollado debido a la infección causada por el organismo del mildiu pulverulento del rosal, Sphaerotheca humuli. Otro follaje de las plantas no tratadas ha amarilleado debido al ataque por el ácaro atlántico (Tetranychus atlanticus). Debido al extenso daño causado al follaje, las plantas no tratadas con el compuesto de esta
15 invención se desarrollan más lentamente que las plantas protegidas.
20

Los siguientes compuestos pueden formularse análogamente y, cuando se utilizan como antes, dan buenos resultados:

25 ácido 1-isopropilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster



1	isopropílico	
	ácido 1-etilcarbonil-2-bencimidazolcarbámico, éster	
	terc-butílico	
	<u>EJEMPLO 113</u>	
5	ácido 1-butylcarbamoil-2-bencimidazolcarbámico,	
	éster metílico	51,6
	alquilnaftalensulfonato, sal sódica ("Alka-	
	nol" B)	5,0
	derivado de polivinilpirrolidona ("Ganex" V	
10	904)	1,0
	carbonato cálcico de superficie activada con	
	ácido propiónico	42,4

La mezcla se prepara mezclando, micropulverizan-
do y finalmente moliendo en molino neumático hasta que
15 el tamaño de partícula es menor de unas 5 micras.

Se establecen unas parcelas de ensayo en un cam-
po de arroz. Estas parcelas se pulverizan con agua que
contiene una suspensión del polvo mojable descrito más
arriba junto con un amidoalquilsulfonato alifático como
20 agente superficialmente activo ("Hyfoam" Base II). La
cantidad de polvo mojable utilizada es tal que propor-
ciona 1,5 g del compuesto activo de esta invención por
litro de agua. La cantidad de "Hyfoam" Base II utiliza-
da es de 400 ppm en la pulverización final. La pulveri-
25 zación se aplica a intervalos de una semana, a razón de

339900



1957

1 900 litros por hectárea. El resto del campo se deja sin pulverizar.

Tres meses después de iniciar el ensayo, las parcelas pulverizadas están sanas y se desarrollan bien.

5 Por otra parte, las parcelas no tratadas están seriamente dañadas por el hongo de la roya del arroz, Pivicularia oryzae que reduce grandemente la cosecha.

EJEMPLO 114

La formulación del Ejemplo 113 es también útil para el control de la enfermedad Sigatoka del plátano causada por el hongo Cercospora musae. Esto se demuestra mediante un ensayo en el campo en el cual unas zonas designadas de una plantación de plátanos se tratan con 400 g del ingrediente activo de esta invención por hectárea y una cantidad igual de un éster de alcohol polihídrico ("Trem" 014) como agente superficialmente activo, aplicado en una cantidad de agua suficiente para asegurar una buena distribución. El tratamiento se aplica a intervalos de 14 días.

20 Cuatro meses después de iniciar el ensayo, las plantas de plátano de las parcelas tratadas están libres de enfermedad, mientras que las plantas no tratadas están seriamente dañadas por la enfermedad Sigatoka.

25

339900



1957

EJEMPLO 115

1	ácido 1-(p-nitrofenilcarbamoil)-2-bencimidazol	
	carbámico, éster metílico	72,2
	laurilsulfato sódico ("Duponol" WA)	1,5
5	éster de ácido oleico de isetionato sódico	
	("Igepan" AP 78)	2,0
	tierra de diatomáceas ("Celite" 209)	24,3

La mezcla se prepara mezclando los ingredientes, moliendo en molino de martillos y después dos veces en
10 molino neumático hasta obtener un polvo muy finamente dividido.

Se realiza un ensayo en una plantación de apio en Florida. Unas parcelas al azar establecidas en el campo se pulverizan con agua que contiene una suspensión del
15 polvo mojable descrito más arriba junto con una mezcla de sulfonato aromático y derivados de óxido de etileno ("Agrimul" GM). La cantidad de polvo mojable utilizada es tal que proporciona 2 g del compuesto activo de esta
20 invención por litro de agua. La cantidad de "Agrimol" GM utilizada es tal que proporciona 300 ppm en la pulverización final. La pulverización se aplica semanalmente a razón de 1000 litros por hectárea. El resto del campo se deja sin pulverizar.

25 Tres meses después de la primera aplicación de la pulverización, las parcelas de apio pulverizadas se en-



1 cuentran en condiciones saludables y evidentemente se
desarrollan bien. Por otra parte, las porciones del
campo no tratadas están seriamente infestadas con el
hongo de la roya temprana (Cercospora apii). La enfer-
5 medad produce la muerte de gran parte del follaje y
reduce el desarrollo y el volumen comercializable de
las plantas.

EJEMPLO 116

10 La formulación del Ejemplo 115 es también útil
para controlar la roña del melocotón causada por el
hongo Cladosporium carpophilum. Esto se demuestra me-
diante un estudio en el campo en el que unos árboles
tomados al azar de una plantación de melocotoneros se
pulverizan, comenzando en la primavera, con agua que
15 contiene una suspensión del polvo mojable descrito en
el ejemplo junto con un éster de fosfato orgánico com-
plejo ácido como agente superficialmente activo ("Ga-
fac" RE-610).

20 La cantidad de polvo mojable utilizada es tal que
proporciona 2,5 g del compuesto activo de esta inven-
ción por litro de agua. La cantidad de "Gafac" RE-610
empleada es 400 ppm en la pulverización final.

25 La pulverización se aplica siguiendo un programa
normal fungicida para melocotoneros a razón de 2000 li-
tros por hectárea de estos árboles. Los árboles restan-

339900



1 tes de la plantación se dejan sin pulverizar.

En el momento de la recolección, el fruto de los árboles tratados está sano y tiene un aspecto atractivo para el consumidor. Sin embargo, el fruto de los árboles no tratados está manchado de roña y su valor comercial es reducido.

EJEMPLO 117

	ácido 1-butilcarbamoil-2-bencimidazolcarbámico,	
	éster metílico	51,6
10	alquilnaftalensulfonato, sal sódica (Petro	
	Ag Special)	4,0
	ligninsulfonato sódico neutro, parcialmente de-	
	sulfonado ("Marasperse")	44,4

15 Los agentes superficialmente activos se calientan para eliminar la humedad libre y después de enfriarlos de nuevo se mezclan con el ingrediente activo. La mezcla se muele en molino neumático para obtener un polvo mo-
jable homogéneo de tamaño fino de partícula.

20 Se selecciona una plantación uniforme de remolacha azucarera en Ohio. Unas hileras alternadas se pulverizan con agua que contiene una suspensión del polvo mo-
jable descrito más arriba junto con un dioctilsulfosuccinato sódico como agente superficialmente activo ("Aerosol" OT). La cantidad de polvo mo-
25 jable usada es tal que proporciona 1 g del compuesto activo de esta



1967

1 invención por litro de agua. La cantidad de "Aerosol"
OT utilizada es tal que proporciona 250 ppm en la pul-
verización final. La pulverización se aplica a inter-
valos de una semana, a razón de 1000 litros por hectá-
5 rea. Las restantes hileras se dejan sin pulverizar.

Doce semanas después de iniciado el ensayo, las
hileras pulverizadas de remolacha azucarera están sa-
nas y se desarrollan rápidamente. Las hileras no trata-
das, por otra parte, están intensamente infestadas con
10 el hongo de la mancha de la hoja, Cercospora beticola.
Como consecuencia de esta infección de hongos, las plan-
tas de las hileras no tratadas se desarrollan lentamen-
te y evidentemente proporcionarán una cosecha menor.

EJEMPLO 118

15 La formulación del Ejemplo 117 también es útil
para controlar el mildiu pulverulento de la vid causa-
do por el hongo Uncinula necator. Esto se demuestra me-
diante un ensayo en el campo en el que unas hileras al-
ternadas de vides cultivadas en California se pulveri-
20 zan con una suspensión acuosa del polvo mojable que con-
tiene 2 g del ingrediente activo por litro. Sobre la sus-
pensión para pulverización se añaden también 300 ppm de
N-metil-N-oleoiltaurato sódico ("Igepon" T 77). Las pul-
verizaciones se aplican semanalmente a las hileras tra-
25 tadas a razón de 1200 litros por hectárea.

339900



1 Cerca del final de la temporada de desarrollo
(después de 14 tratamientos semanales), las vides de
las hileras tratadas están sanas y se desarrollan bien.
Las hileras no tratadas, sin embargo, padecen una in-
5 tensa enfermedad causada por el mildiu pulverulento y,
a consecuencia de ello, se desarrollan lentamente.

10

15

20

25

339900

339,900

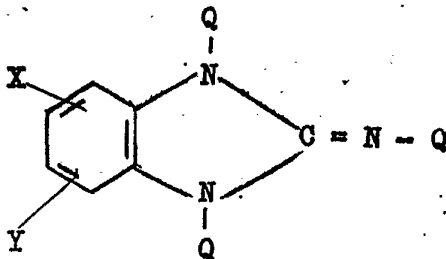


1

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de 2-aminobencimidazoles sustituidos de fórmula:

5



donde

10

X es hidrógeno, halógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, nitró o alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono;

Y es hidrógeno, cloro o bromo;

un radical Q es $-\text{COOR}_1$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N} \begin{matrix} \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{matrix}$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_4$, $-\text{CDER}_1$

15

o SZ;

los otros radicales Q son iguales o diferentes y son

hidrógeno; $-\text{COOR}_1$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_4$; $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N} \begin{matrix} \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{matrix}$; CDER_1 ;

20

$-\text{SZ}$; alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; alquilo de 1 a 4 átomos de carbono sustituido con halógeno, $-\text{CN}$, hidroxilo, $-\text{OR}$ o $-\text{COOR}$; alquilsulfonilo de 1 a 4 átomos de carbono; optativamente

sustituido con cloro; ciano, $-\overset{\text{W}}{\parallel}{\text{P}} \begin{matrix} \text{WR} \\ \text{WR} \end{matrix}$; alquenilo

25

de 2 a 4 átomos de carbono o propargilo;



1

con la condición de que cuando un radical Q es hidrógeno los otros dos no pueden ser ambos -COOR₁;

5

cuando un radical Q es -COOR₁, los otros dos no pueden ser ambos -COOR₁ o hidrógeno; y cuando dos radicales Q son hidrógeno, el otro no puede ser

de ser -CON $\begin{matrix} \diagup R_2 \\ \diagdown R_3 \end{matrix}$ o -SZ; y cuando R₁, R₂, R₃,

10

R₄ o Z forman parte de un grupo en la posición 2 del anillo de 2-aminobenzimidazoles, no pueden totalizar más de 4 átomos de carbono en dicha posición;

R es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;

15

R₁ es un radical alquilo de 1 a 18 átomos de carbono; un radical alquilo de 1 a 18 átomos de carbono sustituido con cloro, bromo, flúor, hidroxilo o ciano; bencilo; fenilo; alquenilo o alquinilo de 3 a 18 átomos de carbono; fenilo o bencilo sustituidos con metilo, halometilo, nitro, cloro, flúor, -OR o alquilsulfonilo de 1 a 4 átomos de carbono;

20

R₂ es hidrógeno; alquilo de 1 a 16 átomos de carbono; alquenilo de 2 a 6 átomos de carbono o alquinilo de 2 a 6 átomos de carbono;

25

R₃ es hidrógeno; alquilo de 1 a 18 átomos de carbono;



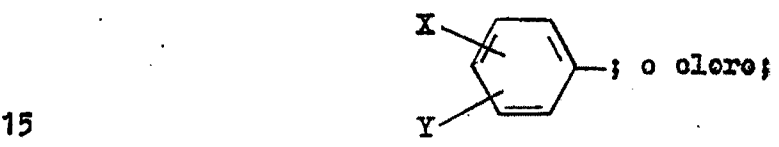
1 no; alquilo de 1 a 18 átomos de carbono susti-
tuído con halógeno, alcoxilo de 1 a 4 átomos de
carbono o alcoxicarbonilo de 2 a 4 átomos de car-
bono; alquenilo de 3 a 18 átomos de carbono; al-
5 quinilo de 3 a 18 átomos de carbono; cicloalqui-
lo de 3 a 8 átomos de carbono optativamente sug-
tituído con metilo, metoxi o cloro; aralquilo de
5 a 8 átomos de carbono; aralquilo sustituído de
5 a 8 átomos de carbono; fenilo sustituido con
10 alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, cloroalqui-
lo de 1 a 4 átomos de carbono, flúoralquilo de
1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo de 1 a 4 áto-
mos de carbono, halógeno, ciano, carbometoxi,
carboetoxi o nitro; cicloalquenilo de 4 a 8 áto-
15 mos de carbono; (cicloalquil)alquilo de 4 a 9
átomos de carbono optativamente sustituido con
metilo, metoxi o cloro; (cicloalquenil)alquilo
de 5 a 9 átomos de carbono; alquilsulfonilo de
1 a 18 átomos de carbono; fenilsulfonilo; o fe-
20 nilsulfonilo sustituido con alquilo de 1 a 4 áto-
mos de carbono; alcoxilo de 1 a 4 átomos de car-
bono, halógeno, ciano, carbometoxi, carboetoxi o
nitro; acilo de 1 a 18 átomos de carbono optati-
vamente sustituido; aroilo de 6 a 10 átomos de
25 carbono optativamente sustituido; con la condit-

339900



1 ción de que R_3 y R_4 pueden tomarse juntos sien-
do un anillo de 2 a 8 átomos de carbono o un anillo de 4 átomos de carbono conteniendo un átomo de oxígeno en el anillo;

5 R_4 es cicloalquilo de 3 a 8 átomos de carbono; cicloalquilo de 3 a 8 átomos de carbono sustituido con metilo o metoxi; alqueno de 2 a 6 átomos de carbono; alquilo de 1 a 18 átomos de carbono; alquinilo de 2 a 6 átomos de carbono; alquilo de 1 a 18 átomos de carbono sustituido con halógeno, ciano, alcoxicarbonilo de 2 a 5 átomos de carbono, hidroxilo u $-OR$; arilo de fórmula:

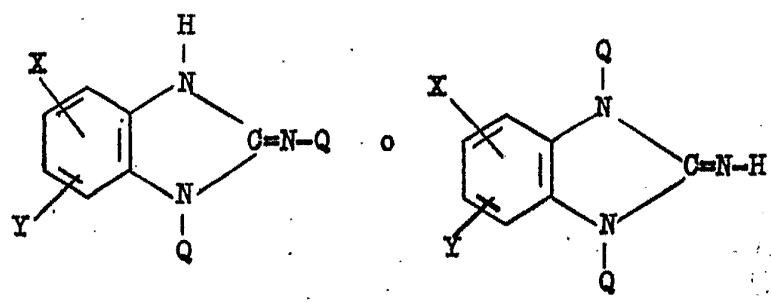


W es oxígeno o azufre;
D y E son oxígeno o azufre con la condición de que uno de ellos debe ser azufre; y
Z es alquilo de 1 a 2 átomos de carbono; alquilo de 1 a 2 átomos de carbono sustituido con cloro o flúor; fenilo; o fenilo sustituido con metilo, nitro, cloro, flúor u $-OR$; o bencilo optativamente sustituido;

cuyo procedimiento consiste en
25 a) hacer reaccionar un compuesto de fórmula:



1



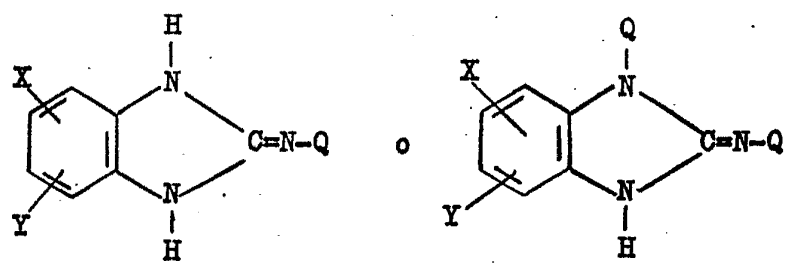
5

con uno o dos equivalentes de un clorotiolformiato de alquilo, clorotionoformiato de alquilo, cloroditioformiato de alquilo o disulfuro de car-
bono; o en

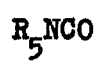
10

b) hacer reaccionar un compuesto de fórmula:

15



con uno o dos equivalentes de un isocianato de fórmula:

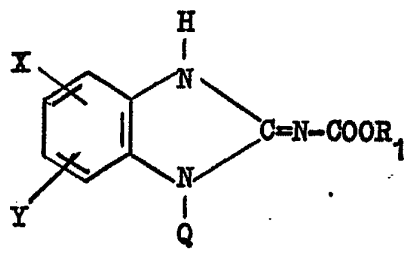


20

donde R_5 es R_2 o R_3 ; o en

c) hacer reaccionar un 2-bencimidazolcarbomato de fórmula:

25



339900

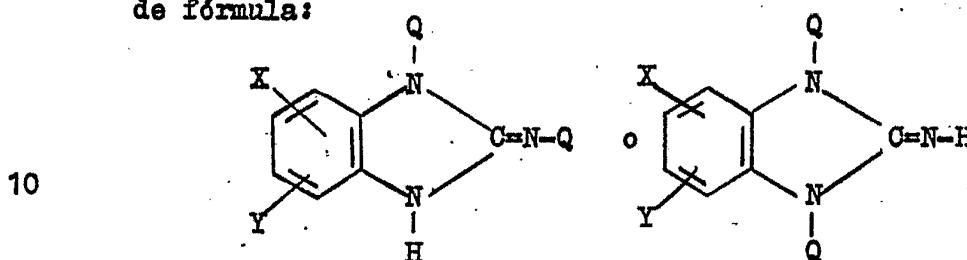


30 APR

1 con fosgeno y un aceptor de ácido y después hacer
 reaccionar el producto de reacción con amoniaco o una
 amina de fórmula:



d) hacer reaccionar un bencimidazolo carbamato sustituido
 de fórmula:



con uno o dos equivalentes de un reactivo electrofili-
 co tal como un

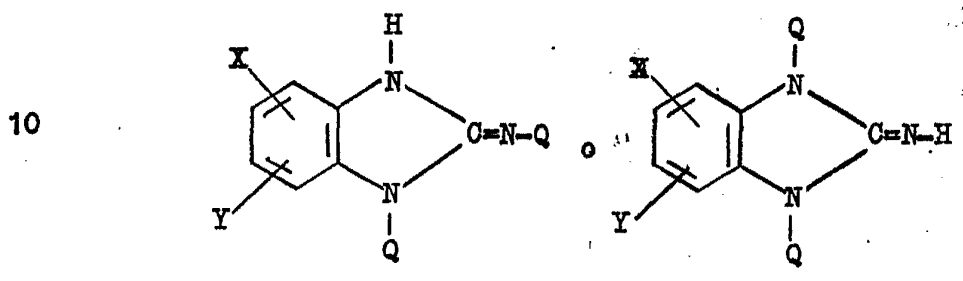
- 15 cloruro de acilo,
 fosgeno,
 isocianato,
 tiolcloroformiato de alquilo,
 tionocloroformiato de alquilo,
 20 ditiocloroformiato de alquilo,
 cloruro de ácido dialquilsulfonotiónico,
 cloruro de alquilsulfonilo,
 cloruro de arilsulfonilo,
 cloruro de alcioxialilo,
 25 haluro de carbamilo,

339900



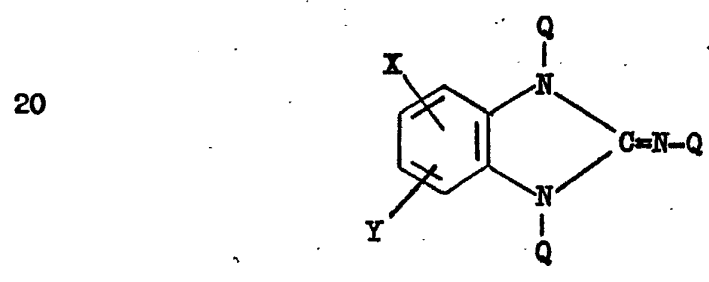
1 dímoro de cetona,
 cloroformiato de alquilo,
 cloruro de cianógeno,
 haluro de propargilo y
 5 haluro de alquilo; o en

e) hacer reaccionar un éster de ácido aminobencimidazolcarboxílico o un amidobencimidazol de fórmula:



15 con uno o dos equivalentes de un cloruro de sulfenilo,
 o por cualquier procedimiento que sea un equivalente
 químico evidente de los mismos.

2. Un procedimiento para la preparación de 2-amino-
 nobencimidazoles sustituidos de fórmula:



donde

25 X es hidrógeno, halógeno, alquilo de 1 a 4 átomos
 de carbono, nitro, o alcoxilo de 1 a 4 átomos de

30



1

5

10

15

20

25

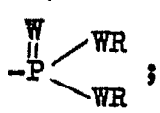
carbono;

Y es hidrógeno, cloro o bromo;

un radical Q es $-COOR_1$ o hidrógeno;

un radical Q es $-CDER_2$;

un radical Q es hidrógeno; $-COOR_1$; $-CDER_2$; alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; alquilo de 1 a 4 átomos de carbono sustituido con halógeno, hidroxilo, $-OR$ o $-COOR$; ciano; alquilsulfonilo de 1 a 6 átomos de carbono; acilo de 1 a 4 átomos de carbono; alilo; benzilo; propargilo; o



R es alquilo de 1 a 2 átomos de carbono;

R_1 y R_2 pueden ser iguales o diferentes y son alquilo de 1 a 18 átomos de carbono; alquilo de 1 a 18 átomos de carbono sustituido con cloro, bromo, flúor o ciano; alquenilo de 3 a 18 átomos de carbono; alquinilo de 3 a 18 átomos de carbono; bencilo; o fenilo;

con la condición de que cuando $-COOR_1$ o $-CDER_2$ están en la posición 2 del anillo de 2-aminobencimidazol, R_1 y R_2 no pueden totalizar más de 4 átomos de carbono en dicha posición;

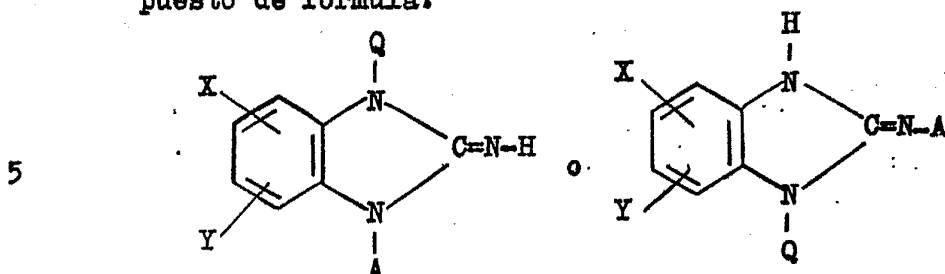
W es oxígeno o azufre; y

D y E son oxígeno o azufre, con la condición de que uno de ellos debe ser azufre;

339900

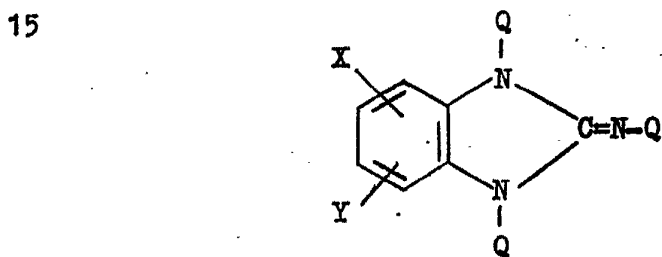


1 cuyo procedimiento consiste en hacer reaccionar un com
 puesto de fórmula:



donde A es $-COOR_1$ o hidrógeno, con uno o dos equivalen
 tes de un clorotioformiato de alquilo, clorotioformi
 10 miato de alquilo, cloroditioformiato de alquilo o disul
 furo de carbono o por cualquier procedimiento que sea
 el equivalente químico evidente del mismo.

3. Un procedimiento para la preparación de 2-
 aminobenzimidazoles sustituidos de fórmula:



20 donde

X es hidrógeno, halógeno, alquilo de 1 a 4 átomos
 de carbono, nitró o alcoxilo de 1 a 4 átomos de
 carbono;

Y es hidrógeno, cloro o bromo;

25 un radical Q es $-COOR_1$;

339900



1

un radical Q es $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{R}_2 \\ \searrow \text{R}_3 \end{array} \end{array}$;

5

un radical Q es hidrógeno; $-\text{COOR}_1$; alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; alquilo de 1 a 4 átomos de carbono sustituido con halógeno, hidroxilo, $-\text{OR}$ o $-\text{COOR}$; alquilsulfonilo de 1 a 6 átomos de carbono; alquenilo de 3 a 4 átomos de carbono; ciano;

10

propargilo; $\begin{array}{c} \text{W} \\ || \\ -\text{P} \begin{array}{l} \nearrow \text{WR} \\ \searrow \text{WR} \end{array} \end{array}$; $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{R}_4 \end{array}$; $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{R}_2 \\ \searrow \text{R}_3 \end{array} \end{array}$; o $-\text{CDER}_1$;

15

R es alquilo de 1 a 2 átomos de carbono;

R_1 es alquilo de 1 a 6 átomos de carbono; alquilo de 1 a 6 átomos de carbono sustituido con cloro, bromo, flúor o ciano; alquenilo de 3 a 6 átomos de carbono; alquinilo de 3 a 6 átomos de carbono; bencilo; o fenilo;

20

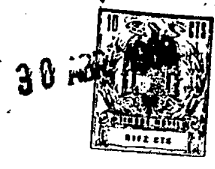
R_2 es hidrógeno; alquilo de 1 a 6 átomos de carbono; alquenilo de 2 a 6 átomos de carbono; o alquinilo de 2 a 6 átomos de carbono;

25

R_3 es hidrógeno; alquilo de 1 a 18 átomos de carbono; alquilo de 1 a 18 átomos de carbono sustituido con halógeno, alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono o alcocarbonilo de 2 a 4 átomos de carbono; alquenilo de 3 a 18 átomos de carbono; alquinilo de 3 a 18 átomos de carbono; cicloalquilo de 3 a 8 átomos



1 de carbono optativamente sustituido; aralquilo
de 5 a 8 átomos de carbono optativamente susti-
tuido; (cicloalquil)alquilo de 4 a 9 átomos de
carbono optativamente sustituido; fenilo; feni-
5 lo sustituido con alquilo de 1 a 4 átomos de car-
bono, cloroalquilo de 1 a 4 átomos de carbono,
flúoralquilo de 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi-
lo de 1 a 4 átomos de carbono, halógeno, ciano,
carbometoxi, carboetoxi o nitro; alquilsulfonilo
10 de 1 a 18 átomos de carbono; cicloalquenilo de
4 a 8 átomos de carbono; (cicloalquenil)alquilo
de 5 a 9 átomos de carbono; fenilsulfonilo; fe-
nilsulfonilo sustituido con 1 o 2 radicales al-
quilo de 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo de 1
15 a 4 átomos de carbono, halógeno, ciano, carbometo-
xi, carboetoxi o nitro; acilo de 1 a 18 átomos de
carbono optativamente sustituido; o arilo de 6
a 10 átomos de carbono optativamente sustituido;
con la condición de que R_2 y R_3 pueden estar uni-
20 dos y formar un anillo de 2 a 8 átomos de carbono
o un anillo de 4 átomos de carbono conteniendo un
átomo de oxígeno en el anillo; y también con la
condición de que cuando R_1 , R_2 , R_3 y R_4 forman par-
te de un grupo unido al nitrógeno en la posición
25 2 del anillo de 2-aminobencimidazol, no pueden to



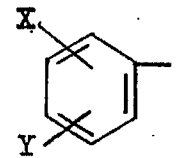
1

talizar más de 4 átomos de carbono en dicha posición;

5

R₄ es alqueno de 2 a 6 átomos de carbono; cicloalquilo de 3 a 8 átomos de carbono; alquino de 2 a 6 átomos de carbono; alquilo de 1 a 6 átomos de carbono sustituido con hidroxilo, cloro, bromo, ciano u -OR; o arilo del tipo

10



; alquilo de 1 a 6 átomos de carbono;

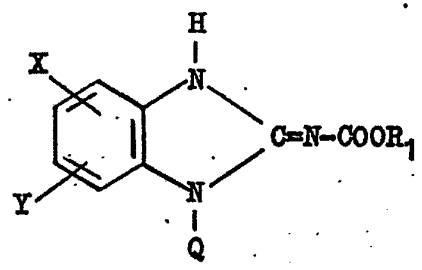
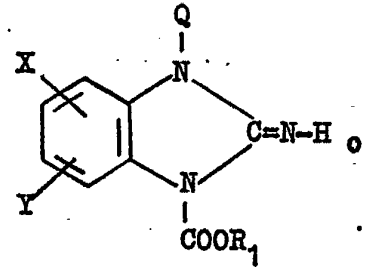
W es oxígeno o azufre; y

D y E son oxígeno o azufre, con la condición de que por lo menos uno de ellos debe ser azufre;

cuyo procedimiento consiste en

15

a) hacer reaccionar un compuesto de fórmula:



20

con uno o dos equivalentes de un isocianato de fórmula -R₅NCO, donde R₅ es R₂ o R₃; o en

b) hacer reaccionar un compuesto de fórmula:

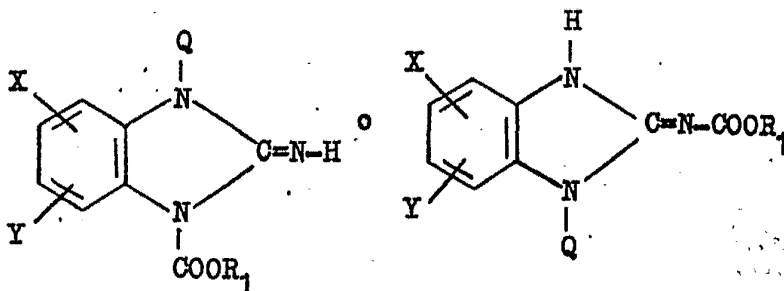
25

339900

30 ABR



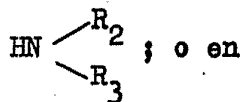
1



5

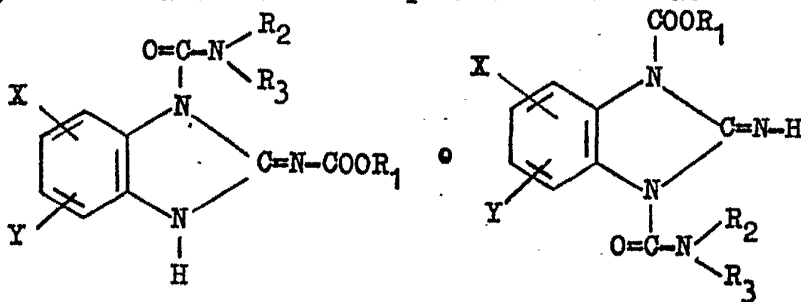
con fosgeno en presencia de un aceptor de ácido y hacer reaccionar el producto de reacción con amoníaco o una amina sustituida de fórmula:

10



c) hacer reaccionar un compuesto de fórmula:

15



con un reactivo electrofílico tal como un

20

cloruro de acilo,

cloroformiato de alquilo,

tiocloroformiato de alquilo,

tionocloroformiato de alquilo,

ditiocloroformiato de alquilo,

cloruro de ácido dialquilfosfonotiónico,

25

cloruro de alcoioxalilo,

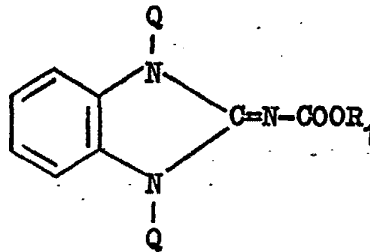
339900



1 cloruro de alquilsulfonilo,
 cloruro de cianógeno,
 haluro de alquilo,
 o por cualquier procedimiento que sea un equivalente
 5 químico evidente de los mismos:

4. Un procedimiento para la preparación de 2-aminobencimidazoles sustituidos de fórmula:

10



donde

15

un radical Q es hidrógeno;

un radical Q es $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-N} \end{array} \begin{array}{l} \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{array}$;

R_1 es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;

R_2 es hidrógeno, alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, alqueno de 2 a 6 átomos de carbono o alquino de 6 a 18 átomos de carbono;

20

R_3 es hidrógeno; alquilo de 1 a 18 átomos de carbono; alquilo de 1 a 18 átomos de carbono sustituido con halógeno, alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono o alcóxicarbonilo de 2 a 4 átomos de carbono;

25

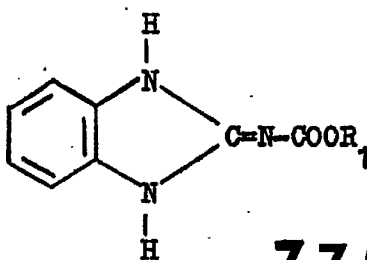


1 quinilo de 3 a 18 átomos de carbono; cicloalqui
lo de 3 a 8 átomos de carbono optativamente sus-
tituido; aralquilo de 5 a 8 átomos de carbono op-
tativamente sustituido; cicloalquanilo de 4 a 8
5 átomos de carbono; (cicloalquil)alquilo de 4 a
9 átomos de carbono optativamente sustituido;
(cicloalquenil)alquilo de 5 a 9 átomos de carbo-
no; fenilo optativamente sustituido; alquilsul-
fonilo de 1 a 18 átomos de carbono; fenilsulfoni-
10 lo optativamente sustituido; acilo de 1 a 18 áto-
mos de carbono optativamente sustituido; aroilo
de 6 a 10 átomos de carbono optativamente susti-
tuido;

con la condición de que R_2 y R_3 pueden estar uni-
15 dos y formar un anillo de 2 a 8 átomos de carbo-
no o un anillo de 4 átomos de carbono conteniendo
un átomo de oxígeno en el anillo;

cuyo procedimiento consiste en hacer reaccionar un com-
puesto de fórmula:

20

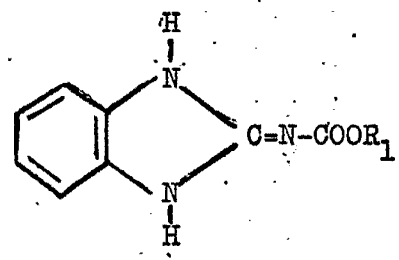


25

339900

1 con un equivalente de un isocianato de fórmula $-R_5NCO$, don-
de R_5 es R_2 o R_3 ; o en hacer reaccionar un compuesto de fór-
mula:

5



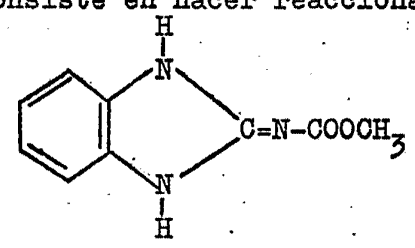
10

con fosgeno en presencia de un aceptor de ácido y hacer reac-
cionar el producto de reacción con amoníaco o una amina de
fórmula $HN \begin{matrix} R_2 \\ R_3 \end{matrix}$; o por cualquier procedimiento que sea un
equivalente químico evidente del mismo.

15

5. Un procedimiento para la preparación del 2-aminoben-
cimidazol sustituido de (butilcarbamoil)-2-bencimidazolcarbamato
de metilo que consiste en hacer reaccionar

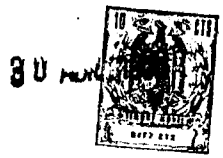
20



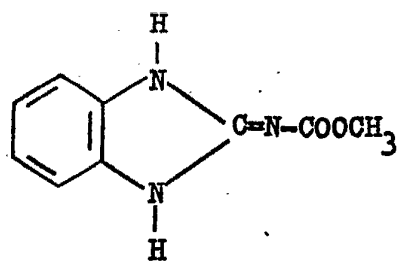
con isocianato de n-butilo o en hacer reaccionar

25

339900



1



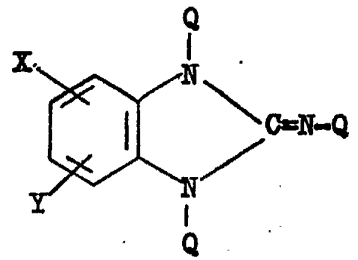
5

con fosgeno en presencia de un aceptor de ácido y hacer reaccionar el producto de reacción con n-butilamina o cualquier procedimiento que sea un equivalente químico evidente del mismo.

10

6. Un procedimiento para la preparación de 2-aminobenzimidazoles sustituidos de fórmula:

15



donde

20

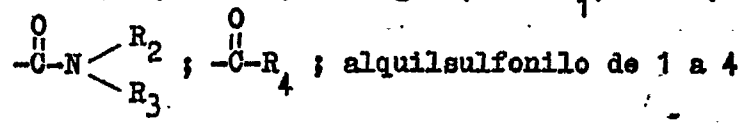
X es hidrógeno, halógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, nitro o alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono;

Y es hidrógeno, cloro o bromo;

un radical Q es -SZ;

un radical Q es -SZ; hidrógeno; -CDER₁; ciano;

25



339900



1 átomos de carbono; $\begin{matrix} W \\ | \\ -P \\ / \quad \backslash \\ WR \quad WR \end{matrix}$; alquilo de 1 a 4

átomos de carbono; alquilo de 1 a 4 átomos de carbono sustituido con hidroxilo, halógeno, ciano, -OR o -COOR; alquenilo de 3 o 4 átomos de

5 carbono; o propargilo;

el otro radical Q es $-COOR_1$ o $\begin{matrix} -C-R_4 \\ || \\ O \end{matrix}$;

con la condición de que cuando R_1, R_2, R_3, R_4 o Z forman parte de un grupo unido a un nitrógeno en la posición 2 del anillo de 2-aminobenzimidazol, no pueden totalizar más de 4 átomos de

10 carbono en dicha posición;

R es alquilo de 1 a 2 átomos de carbono;

R_1 es alquilo de 1 a 6 átomos de carbono o alquilo de 1 a 6 átomos de carbono sustituido con cloro, bromo, flúor o ciano; alquenilo de 3 a 6 átomos de carbono; alquinilo de 3 a 6 átomos de carbono; bencilo o fenilo;

15

R_2 es hidrógeno, alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, alquenilo de 2 a 6 átomos de carbono o alquinilo de 2 a 6 átomos de carbono;

20

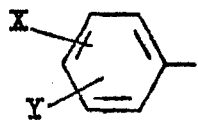
R_3 es hidrógeno; alquilo de 1 a 18 átomos de carbono; alquilo de 1 a 18 átomos de carbono sustituido con halógeno, alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono o alcocarbonilo de 2 a 4 átomos de carbono;

25



- 1 no; alquenilo de 3 a 18 átomos de carbono; al-
- quinilo de 3 a 18 átomos de carbono; cicloalqui-
- 5 lo de 3 a 8 átomos de carbono optativamente sus-
- tituído; aralquilo de 5 a 8 átomos de carbono
- optativamente sustituído; fenilo; fenilo susti-
- tuído con alquilo de 1 a 4 átomos de carbono,
- alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono, halógeno o
- nitro; alquilsulfonilo de 1 a 18 átomos de car-
- 10 bone; fenilsulfonilo optativamente sustituído;
- acilo de 1 a 18 átomos de carbono optativamente
- sustituído; o arilo de 6 a 10 átomos de carbo-
- no optativamente sustituído;
- con la condición de que R_2 y R_3 pueden estar uni-
- dos y formar un anillo de 2 a 8 átomos de carbo-
- 15 no o un anillo de 4 átomos de carbono conteni-
- endo un átomo de oxígeno en el anillo;
- R_4 es alquenilo de 2 a 6 átomos de carbono; alquini-
- lo de 2 a 6 átomos de carbono; alquilo de 1 a 6
- 20 átomos de carbono; cicloalquilo de 3 a 7 átomos
- de carbono; alquilo de 1 a 6 átomos de carbono
- sustituído con cloro, bromo, ciano, hidroxilo u
- OR₁; o arilo del tipo :

25



, donde X e Y son los definidos an-

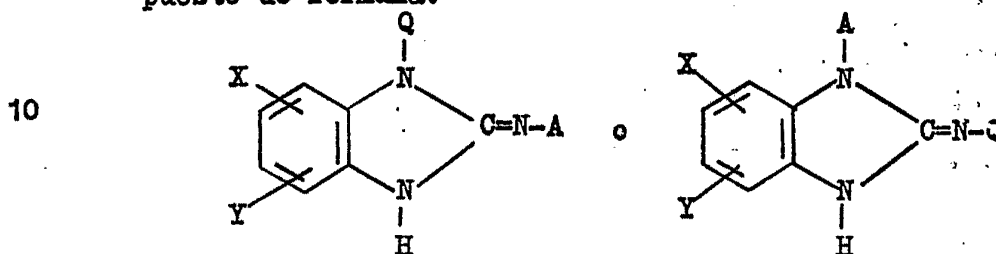
teriormente;



30 ABR

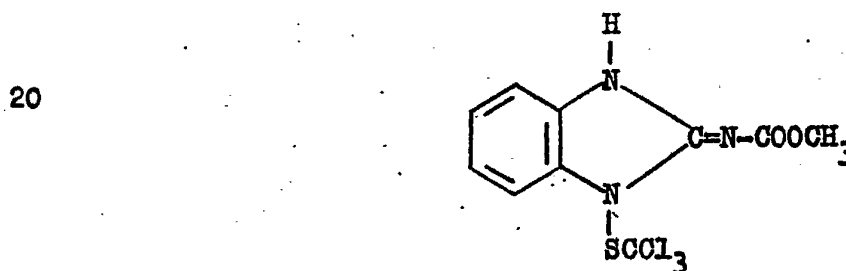
1 D, W y E son oxígeno o azufre; y
 Z es alquilo de 1 a 6 átomos de carbono; alquilo
 de 1 a 6 átomos de carbono sustituido con cloro
 o flúor; fenilo; fenilo sustituido con metilo,
 5 nitro, cloro, flúor u -OR; o bencilo optativamen
 te sustituido;

cuyo procedimiento consiste en hacer reaccionar un com
 puesto de fórmula:



15 donde A es $-\text{COOR}_1$ o $-\text{COR}_4$, con uno o dos equivalentes
 de un cloruro de sulfonilo o cualquier procedimiento
 que sea un equivalente químico evidente del mismo.

7. Un procedimiento para la preparación de 2-ami
 nobencimidazoles sustituidos de fórmula:



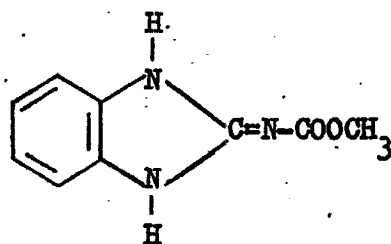
que consiste en hacer reaccionar

25

339900



1

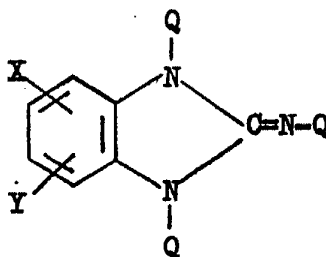


5

con Cl-S-CCl₃ o cualquier procedimiento que sea un equivalente químico evidente del mismo.

8. Un procedimiento para la preparación de 2-aminobenzimidazoles sustituidos de fórmula:

10



15

donde

X es hidrógeno, halógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, nitro o alcóxido de 1 a 4 átomos de carbono;

Y es hidrógeno, cloro o bromo;

20

un radical Q es $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_4$;

los otros radicales Q son iguales o diferentes y son

hidrógeno; $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N} \begin{cases} \text{R}_3 \\ \text{R}_2 \end{cases}$; $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_4$; $-\overset{\text{W}}{\parallel}{\text{P}} \begin{cases} \text{WR} \\ \text{WR} \end{cases}$; ciano;

25

alquilsulfonilo de 1 a 6 átomos de carbono; o $-\text{CDER}_1$;

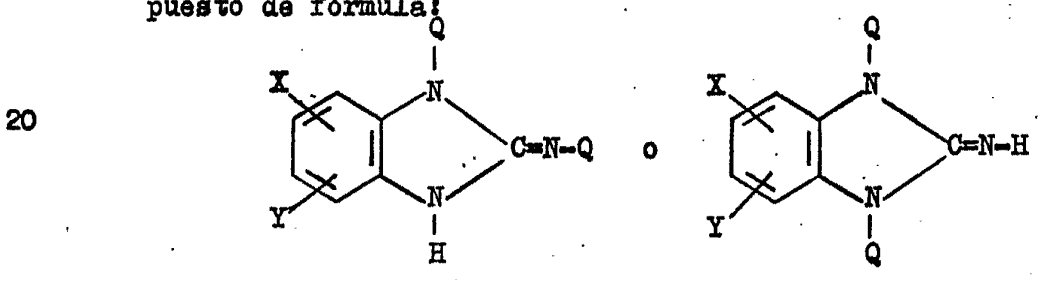
339900



- 1 R es alquilo de 1 a 2 átomos de carbono;
- R₁ es alquilo de 1 a 18 átomos de carbono;
alquilo de 1 a 18 átomos de carbono sustituido
con halógeno o ciano; alqueno de 3 a 18 áto-
5 mos de carbono; alquino de 3 a 18 átomos de
carbono; bencilo o fenilo;
- R₂ es hidrógeno; alquilo de 1 a 6 átomos de car-
bono; alqueno de 2 a 6 átomos de carbono o al-
quino de 2 a 6 átomos de carbono;
- 10 R₃ es hidrógeno; alquilo de 1 a 18 átomos de car-
bono optativamente sustituido; alqueno de 3
a 18 átomos de carbono; alquino de 3 a 18 áto-
mos de carbono; cicloalquilo de 3 a 8 átomos de
carbono optativamente sustituido; aralquilo de
15 5 a 8 átomos de carbono optativamente sustitui-
do; cicloalqueno de 4 a 8 átomos de carbono;
(cicloalquil)alquilo de 4 a 9 átomos de carbono
optativamente sustituido; (cicloalqueno)alqui-
lo de 5 a 9 átomos de carbono; fenilo optativa-
20 mente sustituido; fenilsulfonilo optativamente
sustituido; acilo de 1 a 18 átomos de carbono
optativamente sustituido; aroilo de 6 a 10 áto-
mos de carbono optativamente sustituido;
- R₄ es alquilo de 1 a 6 átomos de carbono optativa-
25 mente sustituido; alqueno de 2 a 6 átomos de



1 carbono; alquínilo de 2 a 6 átomos de carbono; fenilo; fenilo sustituido con alquilo de
 1 a 4 átomos de carbono, alcoxilo de 1 a 4
 5 átomos de carbono, halógeno, nitro o alcoxí-
 carbonilo de 2 a 5 átomos de carbono;
 con la condición de que R₂ y R₃ pueden estar
 unidos formando un anillo de 2 a 8 átomos de
 carbono o un anillo de 4 átomos de carbono
 conteniendo un átomo de oxígeno;
 10 W es oxígeno o azufre;
 D y E son oxígeno o azufre, con la condición de
 que uno de ellos debe ser azufre;
 con la condición de que cuando R₁, R₂, R₃ y R₄
 forman parte de un grupo unido al nitrógeno en
 15 la posición 2, no pueden totalizar más de 4 áto-
 mos de carbono en dicha posición;
 cuyo procedimiento consiste en hacer reaccionar un com-
 puesto de fórmula:



25 con uno o dos equivalentes de un reactivo electrofili-
 cotal como un

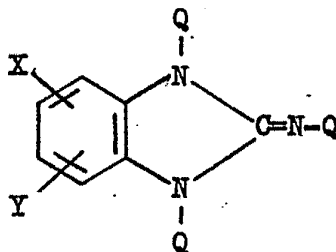
339900



- 1 cloruro de acilo,
 dímero de cetona,
 tiolecloroformiato de alquilo,
 isocianato,
5 ditiocloroformiato de alquilo,
 cloruro de ácido dialquilsfosfenotiónico,
 cloruro de alquilsulfonilo,
 cloruro de arilsulfonilo,
 cloruro de alcoxiexalilo,
10 fosgeno,
 cloroformiato de alquilo,

o cualquier procedimiento que sea un equivalente químico evidente del mismo.

- 15 9. Un procedimiento para la preparación de 2-aminobencimidazoles sustituidos de fórmula:



20

donde

X es hidrógeno, halógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, nitro o alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono;

- 25 Y es hidrógeno, cloro o bromo;

339900



1

un radical Q es $-\text{COOR}_1$;

los otros radicales Q son iguales o diferentes y

5

son hidrógeno; $-\text{COOR}_1$; alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; alquilo de 1 a 4 átomos de carbono sustituido con halógeno, hidroxilo, $-\text{OR}$, o

$-\text{COOR}$; propargilo; $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_4$; alilo; ciano; alquil

sulfonilo de 1 a 6 átomos de carbono; acetacetilo; levulinilo; o

10



con la condición de que cuando un radical Q es hidrógeno, los otros dos no pueden ser ambos $-\text{COOR}_1$; que los otros dos radicales Q no pueden

15

ser ambos $-\text{COOR}_1$ o hidrógeno;

R es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;

R₁ es alquilo de 1 a 6 átomos de carbono; alquilo de 1 a 6 átomos de carbono sustituido con flúor, cloro, bromo o ciano; alqueno de 3 a 6 átomos de carbono; alquino de 3 a 6 átomos de carbono; bencilo; o fenilo;

20

R₄ es cloro; alquilo de 1 a 18 átomos de carbono; alquilo de 1 a 18 átomos de carbono sustituido con ciano, cloro, bromo, $-\text{OR}$ o hidroxilo; alqueno de 2 a 18 átomos de carbono; alquino de

25

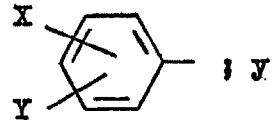
339900

30

1

2 a 18 átomos de carbono; cicloalquilo de 3 a 8 átomos de carbono optativamente sustituido con metilo o metoxi; o arilo del tipo

5



W es oxígeno o azufre;

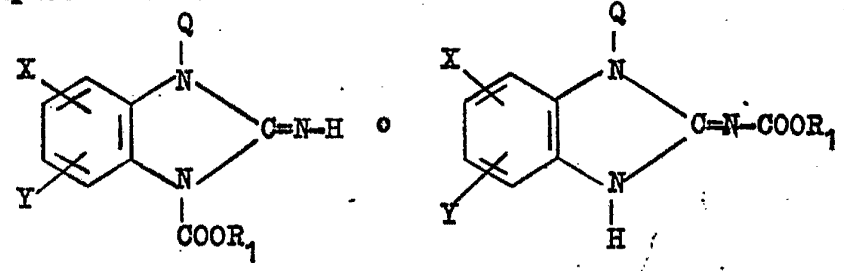
con la condición de que cuando R₁ o R₄ están unidos al átomo de nitrógeno en la posición

10

2, no pueden totalizar más de 4 átomos de carbono en dicha posición;

cuyo procedimiento consiste en hacer reaccionar un compuesto de fórmula:

15



20

con uno o dos equivalentes de un reactivo electrofílico tal como un

- cloruro de acilo,
- cloruro de alcoxióxalilo,
- cloruro de cianógeno,
- cloruro de alquilsulfonilo,
- cloruro de arilsulfonilo,

25

339900



1 cloruro de ácido O,O-dialquilfosfonotiónico,
 cloruro de ácido O,O-dialquilfosfónico,
 haluro de alquilo,
 cloroformiato de alquilo,

5 o cualquier otro procedimiento que sea un equivalente
 químico evidente del mismo.

 10. Se reivindica por último como objeto sobre el
 que de recaer la Patente de Invención que se solicita:
 " UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 2-AMINOBENCI-
10 MIDAZOLES SUSTITUIDOS ".

 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
 presente Memoria descriptiva que consta de trescientas
 cuarenta y siete páginas mecanografiadas.

15

Madrid, 27 de Abril de 1.967

BERNARDO UNGRIA

P.P.

20

25

339900