



1971

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. C.  
CLASE C-07 A-01  
SUBCLASE D N

NUMERO 366.718

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: ELI LILLY AND COMPANY.

RESIDENCIA: 307 East McCarty Street,

INDIANAPOLIS, Indiana, EE. UU.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR

UN COMPUESTO BENZIMIDAZOL"

Prioridad: Patente estadounidense n.º 726.540 del 3-5-68

ES

-1-

POOR  
QUALITY



1971

1                    Se sabe que los bencimidazoles son útiles para com-  
2                    batir los parásitos intestinales de los mamíferos y de las -  
3                    aves. Además, se ha encontrado que los 2-trifluormetilbenci-  
4                    midazoles son útiles como herbicidas, nematocidas, molusqui-  
5                    cidas e insecticidas. (La Patente Británica 1,087,561; la Pa-  
6                    tente de Estados Unidos 3,412,101; la Patente de Sudáfrica  
7                    65/5584; y la Patente de Holanda 67,13786 son ejemplos de  
8                    ello). Los derivados 2-trifluormetilados mas frecuentemente  
9                    empleados como insecticidas han sido sustituidos en la por-  
10                    ción bencénica del sistema cíclico del bencimidazol con gru-  
11                    pos cloro y nitro, siendo los compuestos mas activos 2-tri-  
12                    fluormetil-4,5,6,7 -tetracorobencimidazol, 2-trifluormetil-  
13                    5,6,-diclorobencimidazol, 2-trifluormetil-4-nitro-6-cloro-1-  
14                    bencimidazolcarboxilato de fenilo. En general, estos compues-  
15                    tos han mostrado su mayor actividad contra insectos del or-  
16                    den de los lepidópteros, como la polilla del sur, y del orden  
17                    de los dípteros, como la mosca casera y los mosquitos. Por  
18                    ejemplo, el 2-trifluormetil-4,5-diclorobencimidazol consigue  
19                    un exterminio total de las larvas de la polilla del sur a -  
20                    250 ppm, pero carece de acción contra las chinches, las cu-  
21                    carachas y los gorgojos del algodón a la misma concentración  
22                    y, de hecho, su actividad contra la mosca casera es excelen-  
23                    te solamente a 1000 ppm. El compuesto isómero, 2-trifluor-  
24                    metil-5,6-diclorobencimidazol, posee la misma excelente ac-  
25                    tividad contra la larva de la polilla del sur a 250 ppm, pe-  
26                    ro no posee actividad al mismo nivel frente a la chinche, la  
27                    mosca casera, la cucaracha oriental y el gorgojo del algodón.  
28                    En general, estos bencimidazoles clorados no se acercan, en  
29                    actividad absoluta, a los insecticidas orgánicos fosforados,  
30                    ni tienen el mismo amplio espectro de acción.

POOR  
QUALITY



1971

1 Dos grandes clases de insecticidas comerciales  
que han sido ampliamente usados y que poseen un espectro  
razonablemente amplio frente a muchos órdenes de insectos  
5 más una baja escala de dosificación son los fosfatos orgá-  
nicos y los hidrocarburos clorados. Muchos de los más acti-  
vos insecticidas a base de fosfatos orgánicos son extrema-  
damente tóxicos para el ser humano y su toxicidad por absor-  
ción intradérmica es del mismo orden de magnitud que su to-  
10 xicidad por inhalación. Por lo tanto, estos compuestos alta-  
mente tóxicos son extremadamente peligrosos de manejar, in-  
cluso usando una máscara de gas o de oxígeno. El más segu-  
ro de los insecticidas fosfóricos, el malatión, todavía es  
ampliamente usado, pero su campo de acción no es tan amplio  
15 como sería deseable y muchas especies de insectos y ácaros  
se han hecho resistentes al mismo durante el transcurso de  
los años.

Las deficiencias de los hidrocarburos clorados  
son de diferente naturaleza. La resistencia prevalece, des-  
de luego, pero este problema no es tan serio como se podría  
20 esperar debido a la interminable sucesión de nuevos hidro-  
carburos clorados que se han producido. La principal des-  
ventaja del uso de los hidrocarburos clorados es su per-  
sistencia en el suelo y en el agua durante muchos años,  
atribuida principalmente a su estabilidad metabólica. Esta  
25 persistencia ha comenzado ahora a afectar a otras formas  
de vida, incluyendo las aves y los peces.

Por lo tanto, son necesarios compuestos que po-  
sean al mismo tiempo actividad insecticida y acaricida,  
que posean un amplio campo de acción, que sean seguros en  
30 su manejo y que no sean persistentes.





1971

1 donde M es un átomo de metal alcalino e Y y Z representan lo definido anteriormente, con un compuesto de fórmula R halo donde R y halo representan lo definido anteriormente.

5 En las fórmulas anteriores, se pueden observar que cuando R es hidrógeno, el bencimidazol existe en dos formas tautómeras, una de las cuales se llama (cuando Y y Z son F) 2,6-bis(trifluormetil)-4-nitrobencimidazol y la otra 2,5-bis(trifluormetil)-7-nitrobencimidazol. Ambas estructuras existen en equilibrio en la preparación del compuesto puro. Cuando el hidrógeno del bencimidazol nitrogenado es reemplazado por fenilsulfonilo, carboxilato, tio-carboxamida u otro radical comprendido dentro del término "R" tal como se definió anteriormente, ya no existe la posibilidad de tautomerismo y cada preparado del N-derivado  
10 contiene una mezcla de dos sustancias, una de las cuales se nombraría, por ejemplo, usando el mismo compuesto anterior solo como ilustración 2,6-bis(trifluormetil)-4-nitro-1-fenilsulfonilbencimidazol y el otro sería 2,5-bis(trifluormetil)-7-nitro-1-fenilsulfonilbencimidazol. Solo uno  
15 de los dos isómeros podría ser fácilmente aislable. Se debe entender que este invento incluye dentro de su alcance los 1-sustituidos-4-nitro-6-fluormetil-2-fluoralquilbencimidazoles y los 1-sustituidos-7-nitro-5-fluormetil-2-fluoralquilbencimidazoles.

25 En las fórmulas anteriores, "halo" puede ser cloro, bromo o fluor. Cuando R' es alcóxilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, puede ser metoxi, etoxi, isopropoxi, n-propoxi, sec-butoxi, n-butoxi, iso-butoxi, n-amiloxi, isoamiloxi, ó sec-amiloxi; y cuando R', R'' o R''' son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, pueden ser  
30 metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo,



1 sec-butilo, t-amilo, n-amilo ó sec- amilo. Gando R'' y  
R'''' conjuntamente forman una cadena pentametilénica o  
tetrametilénica, el grupo resultante es piperidino o pi-  
rrolidino. Los grupos que ilustran el alcance de R' in-  
5 cluyen los especificados anteriormente para los alquilo  
C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, tambien los grupos alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> que incluyen  
vinilo, 1-propenilo, isopropenilo, alilo, crotilo, metali-  
lo, 2-pentenilo y sus semejantes y los grupos alquinilo  
C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> que incluyen etinilo, 1-propinilo, 1-butinilo, 1-me-  
10 til-1-butinilo y sus semejantes. Cuando R' es un alquenilo  
C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> halo-sustituido ó un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> halo-sustituido  
se puede usar cualquiera de los grupos anteriores para  
ilustrar el alcance de los términos alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> o al-  
quilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> sustituidos con uno o más halógenos incluyen-  
15 do cloro, bromo y fluor. Los grupos típicos a que se re-  
fieren los términos anteriores incluyen cloroalilo, tri-  
fluormetilo, clorometilo, diclorometilo,  $\alpha$ -bromoetilo,  
1,2-dicloro-2-metilbutilo, 3-bromo-1-pentenilo y los simi-  
lares. Cuando Y o Z son H o F los sustituyentes resultan-  
20 tes son difluormetilo y trifluormetilo respectivamente.  
Cuando Z es Cl, CF<sub>3</sub>, ó C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, el sustituyente resultante  
en 2 es clorodifluormetilo, pentafluoretilo, o heptafluor-  
propilo.

25 Los compuestos representados por la fórmula I  
(a) ó I (b) son convenientemente preparados por reacción  
de la sal sódica del bencimidazol de partida con el apro-  
piado cloruro de bencenosulfonilo ó cloroformiato de arilo  
o alifático, ó cloruro de tiocarbamoilo.

30 Los compuestos de esta invención son útiles  
como insecticidas y acaricidas, y se aplica una cantidad



1971

1 de un bencimidazol insecticida o acaricida de acuerdo con  
la anterior fórmula I(a) ó I(b) al habitat del insecto o  
del arácnido, habitat que puede ser, por ejemplo, el folla-  
5 je u otras partes de una planta viva cuando se van a com-  
batir áfidos, ácaros, chinches y otros similares, ó el  
suelo en el que se ha plantado una cosecha, como cuando  
se desea combatir al gusano de la raiz de los cereales u  
otros semejantes. También, el habitat de un insecto puede  
10 ser la pared de un edificio cuando se desea combatir mos-  
cas o mosquitos.

Un bencimidazol de acuerdo con la fórmula ante-  
rior, se puede aplicar al habitat del arácnido o del in-  
secto puro o en forma relativamente pura si se desea; es  
15 decir, sin mezclar con otros constituyentes. Este método  
de aplicación es, sin embargo ruinoso considerando que  
los compuestos son activos a proporciones tan extremada-  
mente bajas, como se indicará aquí más adelante. Así, las  
propiedades insecticidas y acaricidas de los 2-fluoralquil-  
6-fluormetil-4-nitrobencimidazoles y sus N-derivados son  
20 preferiblemente protegidas por la aplicación de una fór-  
mula que contenga el bencimidazol como agente activo dis-  
persado en un excipiente inerte apropiado, con o sin in-  
gredientes compatibles fungicidas, bactericidas, insecti-  
cidas o herbicidas.

25 Los compuestos que contienen bencimidazol son  
formulados en la forma mas satisfactoria como concentrados  
emulsionables o como polvos finos, aunque también se puede  
usar una forma granulada, o un polvo humectable. Las com-  
posiciones que se adaptan para un rociado o espolvoreado  
30 directo sobre el habitat del insecto o del arácnido se



1971

1 preparan por métodos bien conocidos, como por ejemplo mez-  
clando el bencimidazol con un diluyente no fitotóxico como  
agua más un agente tensoactivo para proporcionar un concen-  
5 trado emulsionable, o arcilla, bentonita, sílice, alúmina  
hidratada, keisselghur o tierra de diatomeas para propor-  
cionar un polvo espolvoreable o humectable donde se inclu-  
ye un surfactante o con uno de estos últimos ingredientes  
seguido de una compresión de la mezcla resultante para  
10 proporcionar un preparado en forma granulada. Es costumbre  
emplear como tales los polvos espolvoreables y los prepa-  
rados granulados, pero los polvos humectables y los concen-  
trados emulsionables se preparan primero como un concentra-  
do y a continuación se diluyen con una sustancia no fito-  
15 tóxica antes de usarlos. El bencimidazol insecticidamente  
activo normalmente está presente en el polvo o en el pro-  
ducto rociable diluidos en una concentración que varia des-  
de aproximadamente un 0,0025 por ciento hasta alrededor de  
un 5 por ciento o preferiblemente de 0,01 a 0,6 por ciento.  
20 La concentración de bencimidazol en los concentrados que  
se usan para preparar polvos humectables o concentrados  
emulsionables es necesariamente mucho más alta y puede va-  
riar desde un 5 por ciento hasta un 80 ó un 90 por ciento  
si se desea. Los compuestos insecticidamente activos men-  
25 cionados anteriormente se aplican al habitat del insecto o  
del arácnido por medio de rociadores de líquido, rociado-  
res de polvo, esparcidores o aparatos semejantes.

30 La cantidad de bencimidazol que se ha de apli-  
car para propósitos de control de insectos o arácnidos en  
una zona determinada de vida de las plantas, desde luego,  
depende de una variedad de factores, tales como la exten-



1971

1 sión de la superficie vegetativa a cubrir, la gravedad de  
la infestación debida a los insectos, la condición del fo-  
llaje a tratar, la temperatura, la humedad, etc. En gene-  
5 ral, sin embargo, la aplicación de 0,1 hasta unas 5,0 li-  
bras (0,045 a 2,270 kg) de un bencimidazol representado  
por la fórmula anterior por acre de (0,45 Ha) habitat de  
la planta infectada de insectos proporciona una acción in-  
secticida efectiva. La aplicación al follaje de la planta  
hasta chorrear de composiciones acuosas que contienen  
10 desde un 0,01 hasta un 0,6 por ciento aproximadamente, cal-  
culado en peso-volumen, de un bencimidazol efectivamente  
controla la vida insecticida o acaricida sobre el mismo.  
Alternativamente un ligero pero completo espolvoreado del  
follaje de la planta con un compuesto en polvo fino que  
15 contiene, en peso, de un 0,01 a un 0,6 por ciento aproxi-  
madamente del bencimidazol tambien proporciona un efectivo  
control insecticida o acaricida.

Los bencimidazoles de este invento se pueden  
formular tambien de forma que contengan otros agentes in-  
20 secticidas compatibles. Entre estos agentes se incluyen  
rotenona; ésteres naturales o sintéticos del ácido cri-  
santemico y sus afines piretrina y aletrina; hidrocarburo-  
s clorados incluyendo BHC, lindane, clordano, heptaclo-  
ro, toxaphen, aldrin, dieldrin, endrin, DDT, TDE, y meto-  
25 xicloro; fosfatos orgánicos incluyendo TEPP, fosfamiden,  
demeton, malathion, ethion, dimetoato, mecarbam, metil-  
paration, paration, isopropilfosforoamidotioato de O-2,4-  
diclorofenil-O-metilo, ronel, metilfosforoamidato de O-4-  
terc-butyl-2-clorofenil-O-metilo, tepa, metepa, diazinon  
30 y metasystox; sulfitos incluyendo el sulfito de 2-(p-terc-



1977

1 butilfenoxi)-1-metiletil-2-cloroetilo; y carbamatos incluyendo el metilcarbamato de 4-dimetilamino-3,5-xililo y carbarilo.

5 Las formulaciones ilustrativas útiles en el proceso de este invento incluyen las siguientes:

I. Polvo Humectable

25 por ciento 1-sustituido 2,6-bis(trifluormetil)-4-nitrobencimidazol

70,5 por ciento caolin

10 3 por ciento alquilarilpolieter alcohol

1,5 por ciento lignín sulfonato sódico

II. Gránulos

15 Se prepara una solución impregnante que contiene seis partes de 1-sustituido 2,6-bis(trifluormetil)-4-nitrobencimidazol mezclado con cuatro partes de metil cellosolve. 17,2 gramos de esta solución se rocian sobre 82,8 gr. de tierra de diatomeas y la mezcla se comprime en granos que contienen 10 por ciento de ingrediente activo.

III. Gránulos

20 Se prepara una solución impregnante que contiene seis partes de la sal sódica del 1-sustituido 2,6-bis(trifluormetil)-4-nitrobencimidazol y cuatro partes de agua corriente. 17,2 gramos de esta solución se rocian sobre tierra de diatomeas y el material rociado se comprime  
25 en gránulos que contienen 10 por ciento de ingrediente activo.

IV. Polvo

30 Se mezcla una parte de 2,6-bis(trifluormetil)-4-nitrobencimidazol con 99 partes de talco después de que ambos ingredientes se han molturado lo suficiente como pa-



1 ra que pasen a través de un tamiz de 325 mallas.

Los bencimidazoles representados por la Fórmula I(a) y I(b) anterior tienen un campo de acción insecticida y acaricida extremadamente amplio. Los compuestos son particularmente activos contra los insectos pertenecientes al orden de los coleópteros --escarabajos-- incluyendo las formas larvaria y adulta del escarabajo de la judia mejicana, gorgojo del algodón, lombriz de la raíz del trigo, escarabajo de la hoja de los cereales, pulgones, perforadores, escarabajo de la patata de Colorado, escarabajos del grano, gorgojo de la alfalfa, polilla, escarabajo de harina, escarabajo del polvo, lombrices, gorgojo del arroz, escarabajo de la rosa, gorgojo de la ciruela, y gusanos blancos. Los 2-fluoralquil-6-fluormetil-4-nitrobencimidazoles y sus N-derivados también son extremadamente activos contra insectos del orden de los hemipteros incluyendo el áfido del melón, áfido de la rosa, mosca blanca, áfido del grano, áfido de la hoja de los cereales, áfido del guisante, chinche de harina, pulgones, saltahojas, áfido de los cítricos, áfido manchado de la alfalfa, áfido del melocotón verde y áfido de la alubia. Los compuestos también tienen una actividad acaricida extremadamente alta, siendo efectivos contra la araña roja (a proporciones de aplicación de 10 ppm o menos), ácaro del trebol, ácaro del orin, ácaro de los cítricos, araña moteada, ácaro del gallo y garrapatas. Estos compuestos son también activos contra insectos del orden de los heterópteros como la chinche de la asclepia, la chinche de las plantas manchadas, chinche de la madera, chinche doméstica,

30



1971

1 chinche de la calabaza y chinches común; dípteros como  
la mosca doméstica, mosquito de la fiebre amarilla, mosca  
de establo, moscardón, querocha y mosca de la roña de la  
zanahoria, y lepidópteros, tal como la polilla del Sur,  
5 polilla del bacalao, agrotis, polilla de la ropa, polilla  
india, arrolladores de hojas, lombriz del cereal, perforador europeo del trigo, engarzador de la col, polilla  
de la cápsula del algodón, gusano de bolsa, gusano telario del cespel y esciara. Finalmente, estos compuestos  
10 han mostrado actividad contra cucarachas del orden de los  
ortópteros a concentraciones comparables a las empleadas  
con los productos insecticidas actualmente comercializados  
para propósitos de control.

15 La actividad insecticida y acaricida de los compuestos de este invento se ilustra con los siguientes ensayos contra insectos y ácaros representativos.

Métodos de ensayo

Gorgojo mejicano de la judía

Epilachna varivestis (Coleóptero)

20 Se colocaron en agua unos cortes de cuatro  
plantas de judías Bountiful de seis días conteniendo dos  
hojas con aproximadamente 5 pulgadas cuadradas (32 cm<sup>2</sup>)  
de superficie de hoja. Las hojas se rociaron hasta quedar  
mojadas con unos 5-10 ml. de una formulación conteniendo  
25 un nivel predeterminado de compuesto a ensayar. La mitad  
de la formulación se roció sobre la parte superior de la  
hoja y la otra mitad sobre la parte inferior utilizando un  
atomizador DeVilbiss a 10 psi (0,7 kg/cm<sup>2</sup>) manteniendo a  
unas 18 pulgadas (45,7 cm) de la hoja. Después que las ho-  
30 jas se han secado se cortan del tallo y se colocan separa-



1971

1 damente en placas petri. Se colocan sobre cada hoja diez larvas de gorgojo mejicano de la judia no mudadas y crecidas sobre judias Bountiful. El control consiste en dos

5 a 500 ppm (patron de referencia), dos hojas rociadas con la formulación sin el ingrediente activo y se reservan dos hojas como control sin someterlas a tratamiento. Después de 48 horas se hizo un recuento de mortandad y se anotó la cantidad de alimento. Las larvas moribundas se

10 contaron como muertas. Se usa la siguiente escala de clasificación.

	<u>Porcentaje de muertes</u>	<u>Escala</u>
	0-10	0
	11-20	1
15	21-30	2
	31-40	3
	41-50	4
	51-60	5
	61-70	6
20	71-80	7
	81-90	8
	91-100	9

Esciara del Sur

Prodenia eridania (Lepidóptero)

25 Diez larvas uniformes de esciara de este tipo de alrededor de 1-1,5 cm. de longitud, desarrolladas sobre judias de lima Henderson, se colocan sobre hojas excincidas de judias en placas petri. Se recogieron las hojas de judia y se rociaron con insecticida en la misma

30 forma que lo fueron las hojas en el ensayo del gorgojo



1971

1 mejicano de la judía. Los patrones de referencia en este caso son hojas rociadas con 5 ml. de solución de DDT a 100 ppm. Los recuentos de mortandad se hacen 48 horas después del rociado y de nuevo las larvas moribundas se cuentan como muertas. Las larvas desaparecidas que probablemente han sido comidas se consideran vivas. Se usa la misma escala de clasificación que para el gorgojo mejicano.

#### Afido del melón

#### Aphis gossypii (Hemíptero)

10 Se plantan cuatro semillas de calabaza Hubbard azul por vasija en vermiculita y las vasijas se riegan desde el fondo. Después de 6 días, se cortan las dos plantas más débiles y uno de los cotiledones y se quitan las hojas primarias de cada una de las dos plantas restantes.

15 El cotiledón restante se infesta con 100 áfidos del melón de una colonia de reserva prendiendo el cotiledón contra un cotiledón de calabaza infestado de áfido de la colonia y permitiendo que los áfidos transmigren. Después de la transferencia, se retira la hoja con la colonia. Cuarenta

20 y ocho horas más tarde, las hojas infestadas se rocian hasta que se mojen con formulaciones que contienen cantidades graduales del insecticida usando un atomizador DeVilbiss a 10 psi (0,7 kg/cm<sup>2</sup>) manteniendo a 12-15 (30,5-38cm) pulgadas de la planta. Los controles consisten

25 en dos plantas de calabaza infestadas y no rociadas y dos plantas infestadas y rociadas hasta mojarse con una formulación que contiene 100 ppm de malatión como patrón de referencia. La mortalidad se estima 24 horas después del rociado por observación usando un microscopio de 10 aumentos.

30 Se usa la misma escala de clasificación que antes.



1

Araña moteada

Tetranychus urticae (Acaro)

5

El procedimiento de este ensayo es el mismo que el del ensayo del áfido anterior, excepto que unos 100 gorgojos de araña moteada procedentes de una colonia de reserva y desarrollados sobre una planta de calabaza se llevan a un cotiledón de calabaza cortado. La mortalidad se estima 48 horas después del rociado. Se usa la misma escala de clasificación.

10

Chinche de la asclepia

Oncopeltis Fasciatus (Hemiptero)

15

Diez chinches adultas se refrigeran y se guardan en una jaula de ensayo. Las jaulas que contienen las chinches se rocian con 5 ml. de una formulación a ensayar que contiene una cantidad predeterminada de insecticida, usando un atomizador DeVilbiss a 10 psi (0,7 kg/cm<sup>2</sup>) manteniendo a 33 (83,8 cm) pulgadas de la parte superior de la jaula. Después de que se ha dejado secar la jaula, se alimentan y riegan las chinches durante 48 horas. Se usa como patrón de referencia una formulación que contiene 500 ppm de malatión y se guardan como control dos jaulas no rociadas. El recuento de mortalidad se hace 48 horas después del rociado. Los adultos moribundos se consideran muertos. Se usa la misma escala de clasificación anterior.

20

25

Mosca doméstica

Musca doméstica (Diptero)

A. Contacto

30

Se enfrían a 35-40°F (2-4°C) durante aproximadamente 1 hora varias jaulas de cría que contienen moscas domésticas adultas de cuatro días. Cien moscas se pasan



1 de estas jaulas a las jaulas de ensayo usando pequeñas  
cucharillas. Las moscas se mantienen en las jaulas duran-  
te 1-2 horas a 70-80°F (21-27°C). Las jaulas se rocian de  
5 la formulación a ensayar. Se mantienen como controles dos  
jaulas no rociadas y otras dos jaulas se rocian con 50  
ppm de una formulación de DDT como patrón de referencia.  
El recuento de mortalidad se hace 24 horas después del  
rociado. Todas las moscas que no vuelan o que no pueden  
10 subir de la parte inferior a la superior de la jaula se  
consideran moribundas. Se usa la misma escala de clasifi-  
cación empleada hasta aquí.

#### B. Estómago

15 Se enfrían diez moscas domésticas y se llevan  
de la jaula de cría a una placa petri y se tapa. Se co-  
locan en la placa petri una hora después de que las mos-  
cas se han retirado de la sala de enfriamiento azucari-  
llos tratados con 0,2 ml. de una formulación que contiene  
un nivel específico del insecticida. Los controles con-  
20 sisten en azucarillos tratados con 0,2 ml. de agua desio-  
nizada y otros azucarillos tratados con 0,2 ml. de una  
formulación que contiene 500 ppm. de malatión. Los recuen-  
tos de mortalidad se hacen 24 horas más tarde. Se usa  
la misma escala de clasificación empleada anteriormente.

25

#### Cucaracha oriental

#### Blatta orientalis (Ortóptero)

30

Se coloca en una cámara fría durante una hora  
un recipiente de cría con cucarachas en su último instar  
(3-4 meses). Se retiran del recipiente diez ninfas y se  
colocan en jaulas y a continuación los insectos enjaula-



NE 1971

1 dos se mantienen a 70-80°F (21-27°C) durante una hora.  
Las jaulas de ensayo se rocian luego de la misma forma  
indicada anteriormente para las chinches de la asclepia  
usando 5 ml. de una formulación que contiene una cantidad  
5 especificada del insecticida. Las jaulas de ensayo se  
mantienen durante 72 horas durante cuyo tiempo no se ali-  
mentan ni mojan las cucarachas. Los controles consisten  
en 2 jaulas no rociadas, 2 jaulas rociadas con la formu-  
lación sola y 2 jaulas con una formulación que contiene  
10 1000 ppm de heptacloro. Los recuentos de mortalidad se ha-  
cen 24 horas después del rociado agitando las jaulas lige-  
ramente. Todas las cucarachas que permanecen en el suelo  
se cuentan como muertas.

Gorgojo del algodón

15 Anthonomus grandis (Coleóptero)

El procedimiento es idéntico al empleado para  
el escarabajo de la judia mejicana y el gusano del Sur  
excepto que los 10 gorgojos del algodón adultos se colocan  
sobre hojas de algodón que se han sumergido en formulacio-  
20 nes de los compuestos a ensayar. Se usa la misma escala  
de clasificación.

Resultados de los ensayos

Las siguientes tablas muestran el efecto de  
los compuestos seleccionados de este invento frente a las  
25 especies de insectos y ácaros anteriores. En cada una de  
las siguientes tablas, el compuesto que se ensaya se in-  
dica con una letra de acuerdo con la siguiente clave:

30 A Mezcla de 2,6-bis(trifluormetil)-4-nitro-1-bencimida-  
zolcarboxilato de bencilo y 2,5-bis(trifluormetil)-7-  
nitro-1-bencimidazolcarboxilato de bencilo



1971

- 1 B Mezcla de 2,6-bis(trifluormetil)-4-nitro-1-bencimidazolcarboxilato de metilo y 2,5-bis(trifluormetil)-7-nitro-1-bencimidazolcarboxilato de metilo
- 5 C 2,6-bis(trifluormetil)-4-nitro-1-bencimidazolcarboxilato de n-hexilo
- D 2,6-bis(trifluormetil)-4-nitro-1-fenilsulfonil bencimidazol
- E 2,6-bis(trifluormetil)-4-nitro-1-bencimidazolcarboxilato de etilo
- 10 F Mezcla de 2,6-bis(trifluormetil)-4-nitro-1-bencimidazolcarboxilato de fenilo y 2,5-bis(trifluormetil)-1-bencimidazolcarboxilato de fenilo
- G 2,6-bis(trifluormetil)-4-nitro-1-bencimidazolcarboxilato de isopropilo
- 15 H 2,6-bis(trifluormetil)-4-nitro-1-bencimidazolcarboxilato de alilo
- I -4-nitro-2,6-bis(trifluormetil)-1-bencimidazolcarboxilato de p-nitrofenilo
- 20 K Mezcla de N-etil-4-nitro-2,6-bis-(trifluormetil)-bencimidazol-1-tiocarboxianilida y N-etil-7-nitro-2,5-bis-(trifluormetil)-bencimidazol-1-tiocarboxianilida.
- L Mezcla de N,N-dimetil-4-nitro-2,6-bis-(trifluormetil) bencimidazol-1-tiocarboxiamida y N,N-dimetil-7-nitro-2,5-bis-(trifluormetil)-bencimidazol-1-tiocarboxiamida.

25 En las siguientes tablas el insecto o ácaro usado como organismo en ensayo se indica en el encabezamiento. La columna 1 de la propia tabla da la letra de referencia para el compuesto ensayado y las columnas 2, etc., el promedio de escala usando la anterior escala de clasificación de 0-9 a concentraciones decrecientes comenzando a 1000 ppm,

30



1 hasta el punto donde el insecticida no muestra virtualmente actividad. En cada ensayo se incluyen uno o mas insecticidas patrón.

Tabla 1.

5 Ensayo del gorgojo mejicano de la judia

Concentraciones en ppm

<u>Compuesto</u>	<u>1000</u>	<u>500</u>	<u>250</u>	<u>100</u>	<u>50</u>	<u>25</u>	<u>10</u>	<u>5</u>
A	9	9	9	9	9	-	-	-
B	9	9	9	9	9	9	9	0
10 C	9	9	9	9	5	7	7,5	2,5
D	9	9	9	9	9	8	7	0
E	9	-	-	-	-	-	-	-
F	9	9	9	9	7	3	4	-
G	9	9	9	9	9	6,5	8	0
15 H	9	-	-	-	-	-	-	-
I	9	9	9	9	9	7	4	-
K	9	9	9	6,5	5,5	6	1,5	-
L	9	8,5	7,5	7	4,5	0	0	-
Malación		7,8						

Tabla 2

Ensayo del gusano del Sur

Concentraciones en ppm.

<u>Compuesto</u>	<u>1000</u>	<u>500</u>	<u>250</u>	<u>100</u>
A	7	6	-	2
25 B	1	-	-	-
C	7,5	5,0	2	0
D	4	0	-	-
E	6	-	-	-
F	1	1	1	-
30 G	8	6	4	0



1971

1	<u>Compuesto</u>	<u>1000</u>	<u>500</u>	<u>250</u>	<u>100</u>
	H	8	-	-	-
	L	3,5	0	0	-
	DDT				7

5

Tabla 3

Ensayo del áfido del melón

Concentraciones en ppm

	<u>Compuesto</u>	<u>1000</u>	<u>500</u>	<u>250</u>	<u>100</u>	<u>50</u>	<u>25</u>	<u>10</u>	<u>5</u>
10	A	8	9	5	0	-	-	-	-
	B	9	9	9	4	2	0	-	-
	C	9	9	9	9,5	8	7	7	1,5
	D	9	9	9	8	2	0	-	-
	E	9	-	-	-	-	-	-	-
15	F	6	8	7	8	4	0	-	-
	G	9	9	6,5	8	8,5	6	3	0
	H	9	-	-	-	-	-	-	-
	I	9	9	7,5	1	0	-	-	-
	L	4,5	7,5	7	4	-	1,5	0	-
20	Malatión					8			

20

Tabla 4

Ensayo de araña moteada

Concentraciones en ppm.

	<u>Compuesto</u>	<u>1000</u>	<u>500</u>	<u>250</u>	<u>100</u>	<u>50</u>	<u>25</u>	<u>10</u>	<u>5</u>	<u>2,5</u>	<u>1</u>
25	A	9	9	9	9	9	7	8	-	-	-
	B	9	9	9	6	9	4	3	-	-	-
	C	9	9	9	9	8	9	8,5	0,5	-	-
	D	9	9	9	9	9	9	6,8	7,5	-	63
30	E	9	-	-	-	-	-	-	-	-	-

30



	<u>Compuesto</u>	<u>1000</u>	<u>500</u>	<u>250</u>	<u>100</u>	<u>50</u>	<u>25</u>	<u>10</u>	<u>5</u>	<u>2,5</u>	<u>1</u>
1	F	9	9	9	9	8	2	5,5	-	-	-
	G	9	9	9	9	9	8	8	0	-	0
	H	9	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	I	9	8,5	8	8	8	9	6	1,5	-	2,5
	K	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	L	9	9	8,5	7,5	7,0	6	4	4	-	3
	Aramite					7-9					

10

Tabla 5

Ensayo de la chinche de la asclepias

Concentraciones en ppm.

	<u>Compuesto</u>	<u>1000</u>	<u>500</u>	<u>250</u>	<u>100</u>	<u>50</u>	<u>25</u>	<u>10</u>
	A	9	8,5	8	-	7	0	0
15	B	9	9	9	8	-	5	-
	C	9	9	8	4	1,5	6,5	0,5
	D	9	9	9	7,5	6	0	0
	E	9	-	-	-	-	-	-
	F	9	9	1	-	-	-	-
20	G	8	9	9	8	1	0	0
	H	9	-	-	-	-	-	-
	I	8	9	9	7	1	0	0
	K	1	-	-	-	-	-	-
	L	2	4	4	4,5	3,5	0	0
25	Malatión			7-8				

30



1971

1

Tabla 6

Ensayo de mosca doméstica (contacto)

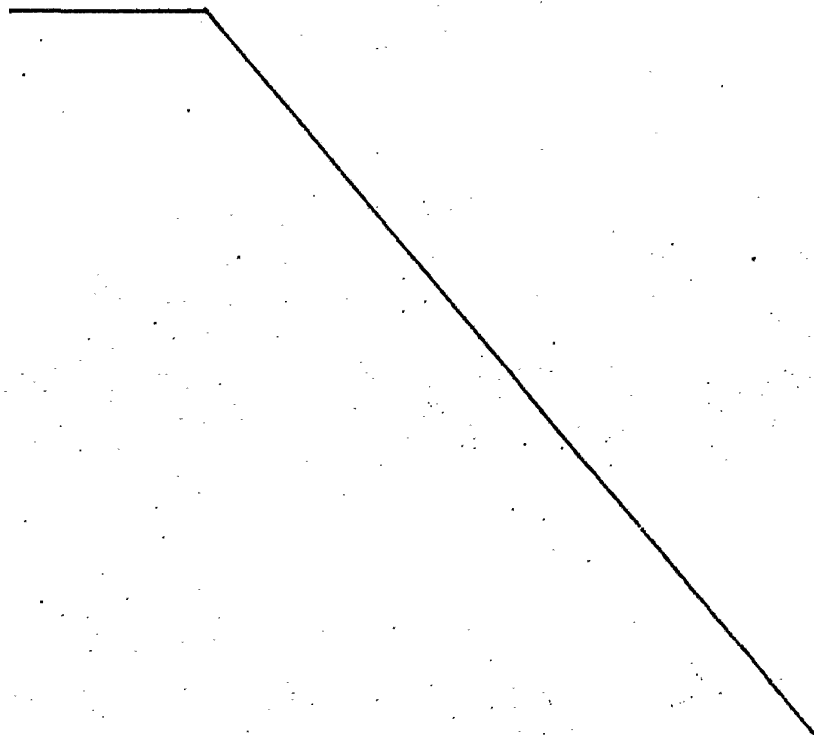
Concentraciones en ppm

Compuesto	1000	500	250	100	50	25	10
5 A	9	9	9	5,5	4	0	0
B	9	9	9	9	9	0	0
C	9	9	9	4	1,5	8	4,5
D	9	9	9	9	9	0	0
E	9	-	-	-	-	-	-
10 F	9	9	9	9	7	7	3
G	9	9	9	9	9	6	5
H	9	-	-	-	-	-	-
I	9	9	9	9	9	8	1
K	7	9	9	8	8	8,5	6,5
15 L	9	9	9	9	9	8,5	4,0
DDT						6-8	

20

25

30



POOR QUALITY



1971

Tabla 7

Ensayo de mosca doméstica (estómago)

Concentraciones en ppm

5	<u>Compuesto</u>	<u>1000</u>	<u>500</u>	<u>250</u>	<u>100</u>	<u>50</u>	<u>25</u>	<u>10</u>	<u>5</u>
	A	9	4	0	-	-	-	-	-
	B	8,5	5,5	2	-	-	-	-	-
	C	9	9	8	7	1	-	-	-
	D	9	9	1	-	-	-	-	-
10	E	0	-	-	-	-	-	-	-
	F	9	-	-	0	-	-	-	-
	G	9	-	9	9	6	0	-	-
	H	9	-	-	-	-	-	-	-
	I	9	9	9	0	0	-	-	-
15	K	1	-	-	-	-	-	-	-
	L	-	9	7	3	0	-	-	-

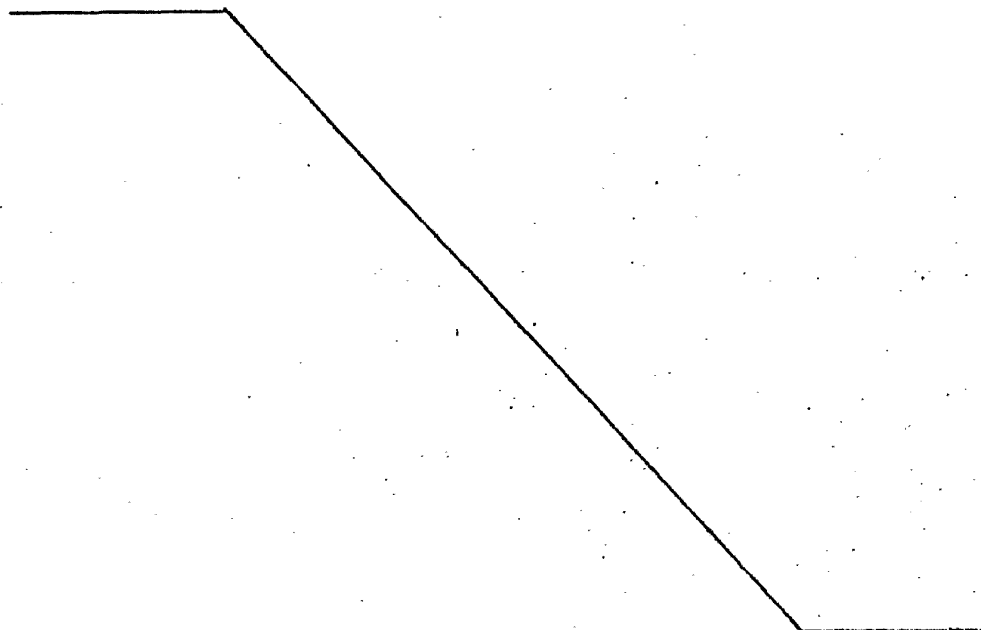
Malatión

6-7

20

25

30





1

Tabla 8

Ensayo de cucaracha oriental

Concentraciones en ppm.

<u>Compuesto</u>	<u>1000</u>	<u>500</u>	<u>250</u>	<u>100</u>	<u>50</u>	<u>25</u>	<u>10</u>
A	9	1,5	0,5	3	1,5	-	-
B	9	9	5,5	0	0	-	-
C	9	8,5	2	2	0	-	-
D	8	4	3	0	0	-	-
E	5,5	-	-	-	-	-	-
F	5	6,5	7	0,5	0	-	-
G	9	6,5	5,5	1,5	0	-	-
H	9	-	-	-	-	-	-
I	5,5	4,5	0	0	0	-	-
K	0	-	-	-	-	-	-
L	8	9	5,5	2,5	0	-	-
Heptacloro	8-9						

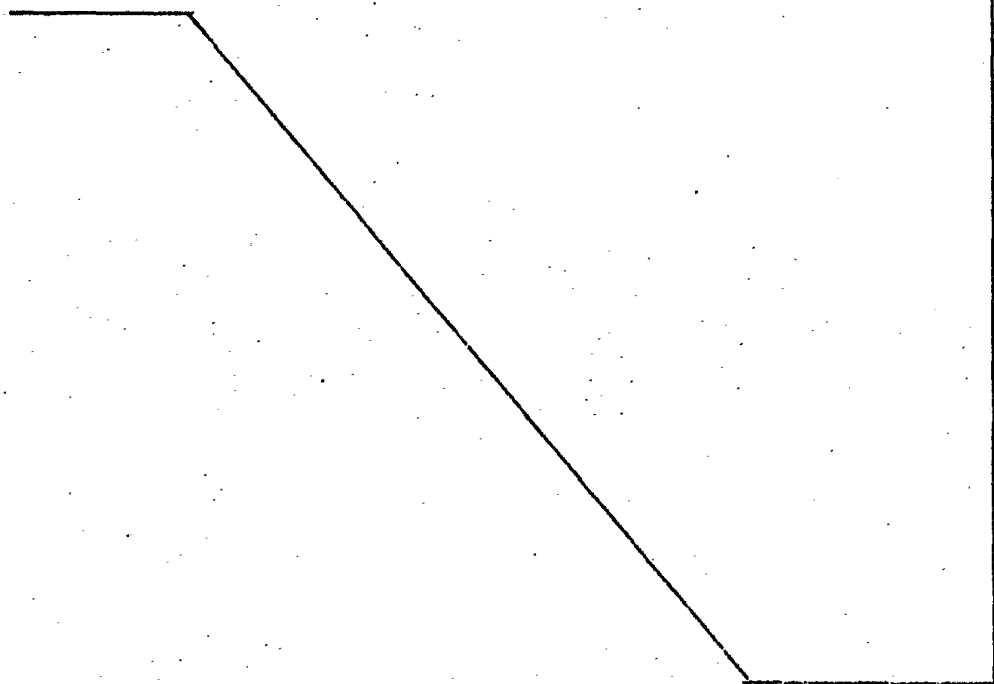
10

15

20

25

30





1971

1

Tabla 9

Ensayo de gorgojo del algodón

Concentraciones en ppm

5

<u>Compuesto</u>	<u>1000</u>	<u>500</u>	<u>250</u>	<u>100</u>	<u>50</u>	<u>25</u>	<u>10</u>	<u>5</u>
A	9	9	9	9	7	8,5	4,5	-
B	9	9	9	9	9	8,5	5,5	0
C	9	9	9	9	9	6,5	8	2
D	9	9	8,5	9	6,5	7,5	4	-
E	9	-	-	-	-	-	-	-
F	9	9	9	9	8	5,5	1	-
G	9	9	9	7,5	8,5	8,5	8	6
H	9	-	-	-	-	-	-	-
I	9	-	-	-	-	3,5	1,5	-
K	9	9	8,5	8	7,5	6,5	0	-
L	9	9	9	9	8	5	1,5	-

10

15

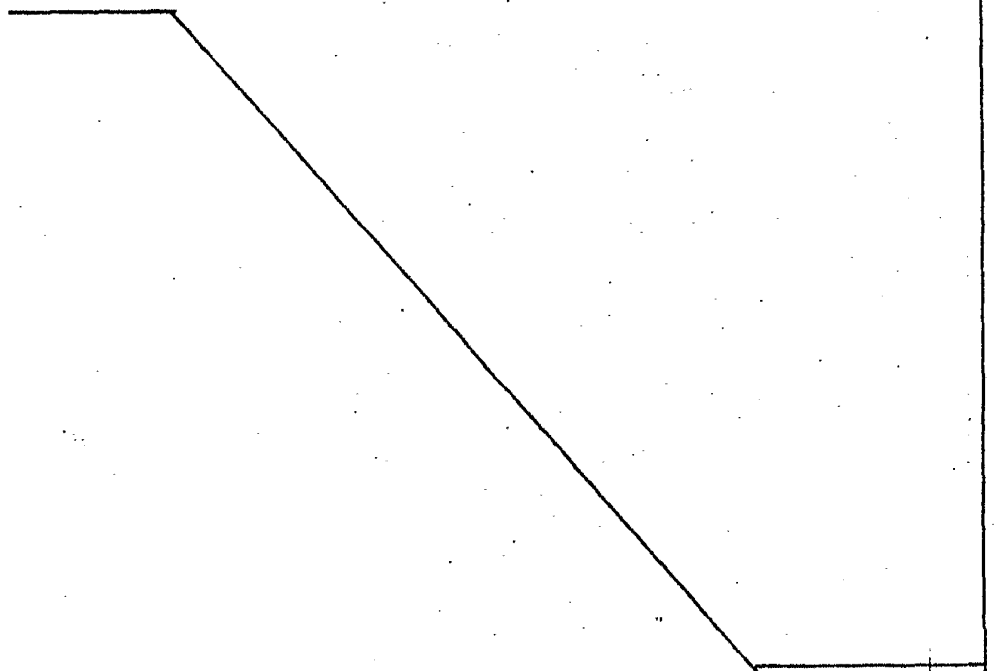
Malatión

7-8

20

25

30

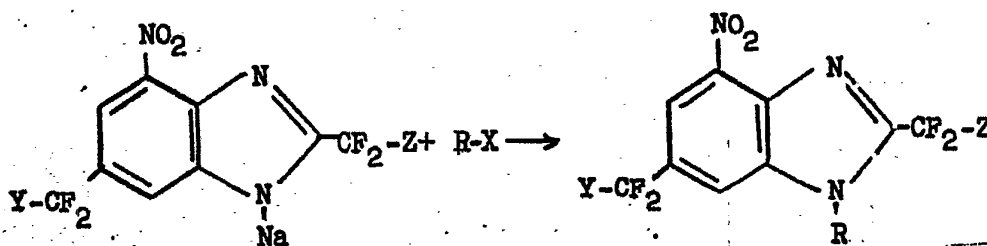




1

Los nuevos compuestos representados por las fórmulas I(a) y I(b) indicadas anteriormente, se preparan por reacción de la sal sódica de un 2-fluoralquil-6-fluormetil-4-nitrobencimidazol con un cloruro ácido de acuerdo con la siguiente reacción:

5



10

15

20

donde Y, Z, R, R', R'', R''', R'''' tienen el mismo significado de antes, y X es fluor, cloro o bromo. (La preparación de los N-derivados de un 2-fluoralquil-6-fluormetil-4-nitrobencimidazol se ha ilustrado refiriéndose solo al isómero 6-fluormetil-4-nitro, pero de la discusión anterior se debe entender que la reacción también produce el isómero 5-fluormetil-7-nitro, y que la sal sódica del 2-fluoralquil-6-fluormetil-4-nitrobencimidazol es una forma tautómera y también incluye la sal sódica del 2-fluoralquil-5-fluormetil-7-nitrobencimidazol).

Los compuestos útiles en los procedimientos insecticidas de este invento se preparan como sigue:

PREPARACION DE UNA SUSTANCIA DE PARTIDA REPRESENTATIVA

2,6-bis-(trifluormetil)-4-nitrobencimidazol

25

Una solución de 40,5 g. de 2,6-dinitro-4-trifluormetil-1-clorobenceno en 300 ml. de benceno se mezcló con 250 ml. de hidróxido amónico 14 N. La mezcla reaccionante se agitó a temperatura ambiente durante aproximadamente 1,5 horas, y llegado este momento se añadieron otros 100 ml. de hidróxido amónico 14 N y se continuó la agita-

30



1 ción durante otras dos horas. El compuesto orgánico se se-  
paró, se lavó con agua y se secó. La separación de los di-  
solventes a vacío produjo 2,6-dinitro-4--fluormetilanilina,  
5 con un punto de fusión de 142-144°C, después de recrista-  
lización a partir de un disolvente mezcla de hexano y ben-  
ceno.

10 Se disolvieron veinticuatro gramos de 2,6-dini-  
tro-4-fluormetilanilina en 300 ml. de etanol. Se calentó  
la solución hasta unos 35°C y se añadieron 110 ml. de una  
solución de polisulfuro amónico al 20 por ciento contien-  
do un 5 por ciento de azufre libre. La temperatura de la  
mezcla reaccionante se elevó espontáneamente hasta unos 60°C  
15 temperatura a la cual se mantuvo con calefacción durante  
10 minutos. La mezcla reaccionante se enfrió hasta 40°C y  
se vertió sobre agua. Se filtró la mezcla resultante. Se  
añadió exceso de benceno al filtrado que luego se evaporó  
hasta sequedad a vacío, usando el azeótropo agua-benceno.  
La recristalización del sólido resultante produjo 3-nitro-  
5-trifluormetil-o-fenilendiamina purificada que fundía a  
20 121-123°C aproximadamente.

25 Una mezcla de reacción conteniendo 3 g. de 3-ni-  
tro-5-trifluormetil-o-fenilendiamina, 10 ml. de ácido tri-  
fluoacético y 25 ml. de agua se hirvió a reflujo durante  
unas 4 horas. El producto de la reacción conteniendo 2,6-bis-  
(trifluormetil)-4-nitro-bencimidazol se vertió sobre agua y  
se agitó hasta solidificación. El bencimidazol se disolvió en  
una base a pH=11 y se filtró la solución. Se bajó entonces el  
pH hasta aproximadamente 7, punto en el que comenzó a crista-  
lizar 2,6-bis-(trifluormetil)-4-nitrobencimidazol. Se separó  
30 el compuesto por filtración, la torta filtrante se lavó con



1971

1 agua y a continuación se secó.

La recrystalización de una mezcla disolvente de - benceno-hexano produjo 2,6-bis-(trifluormetil)-4-nitrobencimidazol, que fundía alrededor de 95-97°C.

5 Análisis: Calculado.- C, 36.13; N, 14.05; H, 1.01

Encontrado.- C, 36.24; N, 13.87; H, 1.32

Los compuestos en los cuales el sustituyente en la posición 2 del anillo del bencimidazol es distinto del trifluormetilo se preparan por el método de Smith y Stienle, J. Am. Chem. Soc. 75, 1292 (1953), cuyo método en este caso incluye el calentamiento de una o-fenilendiamina apropiadamente sustituida con ácido trifluoracético, ácido pentafluoropropiónico, ácido difluoracético, ácido heptafluorbutírico, o ácido clorodifluoracético, todo ello si se desea en presencia de HCl diluido. El 2-clorodifluormetil-4-nitro-6-trifluorometilbencimidazol preparado de esta forma funde a 97-98°C, tras recrystalización de hexano.

15 Análisis: Calculado.- C, 34.25; H, 0.96; N, 13.31

Encontrado.- C, 34.20; H, 1.01; N, 13.35

20 Los compuestos en los cuales el sustituyente en la posición 6(5) del anillo bencénico del bencimidazol es difluormetilo se preparan a partir del 2,6-dinitro-4-difluorometilbenceno de acuerdo con el procedimiento anterior. Este último compuesto se prepara por reacción del  $SO_2Cl_2$  y el 3,5-dinitro-4-hidroxibenzaldehído para producir 2,6-dinitro-4-difluormetilfenol que se convierte en el correspondiente cloruro por medios convencionales. El 2-trifluormetil-4-dinitro-6-difluormetilbencimidazol se preparó a partir de la correspondiente diamina por el procedimiento anterior para preparar una sustancia de partida representativa y funde a 13-

30

POOR  
QUALITY



1971

1 134°C después de una recristalización de benceno.

Análisis: Calculado.- C, 38.44; H, 1.43; N, 14.93

Encontrado.- C, 38.30; H, 1.40; N, 14.82

EJEMPLO I

5 2,6-bis(trifluorometil)-4-nitro-1-fenilsulfonilbencimidazol

Se preparó una solución conteniendo 6,4 gr. de -  
2,6-bis(trifluorometil)-4-nitrobencimidazol sódico anhidro -  
en 50 ml. de acetonitrilo anhidro. Se añadieron 3,5 gramos  
de cloruro de bencenosulfonilo y 20 ml. de acetonitrilo an-  
hidro. El cloruro sódico formado como producto secundario  
de la reacción se separó por filtración y el 2,6-bis(trifluor-  
metil)-4-nitro-1-fenilsulfonilbencimidazol así formado se  
aisló por evaporación del disolvente a vacío. La recrista-  
lización del producto a partir de una mezcla disolvente ben-  
ceno-pentano produjo 2,6-bis(trifluorometil)-4-nitro-1-fenil-  
sulfonilbencimidazol que fundía a 183-185°C. El espectro de  
resonancia magnética nuclear indicó que se había preparado  
el producto deseado y que no había presentes cantidades de-  
tectables de impurezas.

EJEMPLO II

20 2,6-bis(trifluorometil)-4-nitro-1-bencimidazolcarboxilato de  
fenilo y

2,5-bis(trifluorometil)-7-nitro-1-bencimidazolcarboxilato de  
fenilo

25 Se siguió el procedimiento del Ejemplo I, excepto  
que se usó cloroformiato de fenilo en lugar de cloruro de  
bencenosulfonilo. El producto se aisló por el procedimiento  
del Ejemplo II y se recristalizó a partir de pentano para -  
producir dos fracciones, la primera que fundía a 83-90°C y  
30 la segunda a 93-95°C. El espectro RMN indicó que se había

POOR  
QUALITY



1 preparado el compuesto deseado sustancialmente libre de impurezas, aunque no era posible determinar que fracción tenía una estructura particular.

5 Otros compuestos preparados por el procedimiento de los ejemplos anteriores usando el apropiado cloroformiato o cloruro de tiocarbamilo en lugar del cloroformiato de fenilo son los siguientes:

2,6-bis(trifluormetil)-4-nitro-1-bencimidazolcarboxilato de bencilo P.F. = 109-113°C.

10 2,6-bis(trifluormetil)-4-nitro-1-bencimidazolcarboxilato de p-nitrofenilo P.F. = 60-88°C.

2,5-bis(trifluormetil)-7-nitro-1-bencimidazolcarboxilato de metilo P.F. = 93-98°C.

15 2,6-bis(trifluormetil)-4-nitro-1-bencimidazolcarboxilato de metilo P.F. = 93-98°C.

2,6-bis-(trifluormetil)-4-nitro-1-bencimidazolcarboxilato de n-hexilo P.F. = 40-43°C.

2,6-bis(trifluormetil)-4-nitro-1-bencimidazolcarboxilato de etilo P.F. = 78-84°C.

20 2,6-bis(trifluormetil)-4-nitro-1-bencimidazolcarboxilato de fenilo P.F. = 87-95°C.

2,6-bis(trifluormetil)-4-nitro-1-bencimidazolcarboxilato de isopropilo P.F. = 49-55°C.

25 2,6-bis(trifluormetil)-4-nitro-1-bencimidazolcarboxilato de alilo P.F. = 75-80°C.

N-etil-2,6-bis(trifluormetil)-4-nitro-1-bencimidazol-1-tiocarboxianilida P.F. = 96-104°C.

4-nitro-1-piperidinotiocarbonil-2,6-bis(trifluormetil)-bencimidazol P.F. = 112.126°C.

30 1-(N,N-di-n-propiltiocarboxamida-4-nitro-2,6-bis(trifluor-



- 1 metil)-bencimidazol P.F. = 118-127°C.
- 1-(N,N-dietiltiocarboxamida-4-nitro-2,6-bis(trifluormetil)-  
bencimidazol P.F. = 140-143°C.
- 1-(N,N-dimetiltiocarboxamida-4-nitro-2,6-bis(trifluormetil)-  
5 -bencimidazol P.F. = 105-114°C.

La mayor parte de estos compuestos que entran dentro del campo de acción de la Fórmula I(a) y I(b) anteriores son fitotóxicos a dosis de aplicación considerablemente mayores que aquellas a las que los compuestos son insecticidamente activos y muchos son efectivos herbicidas para una amplia variedad de plantas a dosis de aplicación de 8 libras por acre (8,8 kg/Ha) o mayores. Sin embargo, la efectividad extrema de los insecticidas presentados por las Fórmulas I(a) y I(b) provee un margen suficiente de seguridad para permitir su uso, bien en el suelo en presencia de cultivos en crecimiento o en forma de plántulas, o aplicación una sola vez al follaje, como insecticidas para la agricultura.

EJEMPLO III

Preparación de sales

Se prepara una mezcla que contiene 6 g. de 2,6-bis-(trifluormetil)-4-nitrobencimidazol, 1,1 g. de nectóxido sódico y 100 ml. de etanol. La mezcla de reacción se agita y se filtra. La evaporación del filtrado hasta sequedad produce una mezcla de la sal sódica del 2,6-bis(trifluormetil)-4-nitrobencimidazol y de la sal sódica del 2,5-bis-(trifluormetil)-7-nitrobencimidazol, que funden alrededor de 200°C. El compuesto es soluble en agua pero insoluble en ácido.

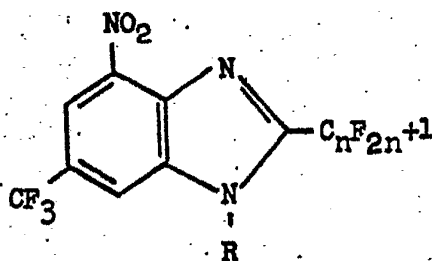
Otras sales de metales alcalinos o alcalino-



1 térreos del 2,6-bis(trifluormetil)-4-nitrobencimidazol se  
preparan sustituyendo el correspondiente alcóxido metáli-  
co por metóxido sódico en la anterior preparación. De es-  
ta forma se pueden preparar las sales de litio, potasio,  
5 cesio, rubidio, estroncio, bario, calcio y magnesio del  
2,6-bis(trifluormetil)-4-nitrobencimidazol (y su tantómero).

Mientras los compuestos de este invento se ase-  
mejan a los fosfatos orgánicos en ser tóxicos al ingerir-  
los, difieren de esos fosfatos orgánicos en que poseen una  
10 baja toxicidad cuando se aplican a la piel.

Un grupo de insecticidas y aracnicidas alta-  
mente activo que entra dentro del campo de acción de la  
Fórmula I(a) y I(b) consiste en el 2,6(5)-bis(trifluorme-  
til)-4(7)-bencimidazol y sus N<sup>1</sup>-derivados tal como se re-  
15 presenta por la Fórmula:



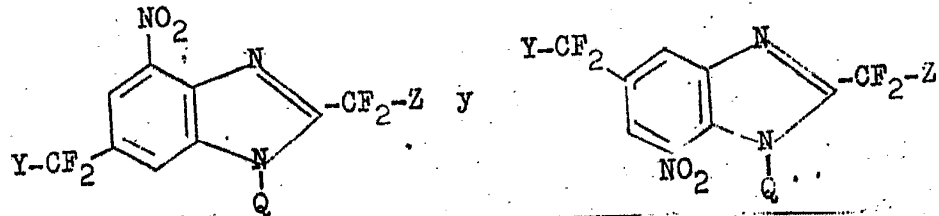
20 donde R, tiene el mismo significado indicado hasta aqui y  
n es 1-3. Los compuestos de esta fórmula constituyen una  
realización preferida de este invento.

25 En resumen, la Patente de Invención que se so-  
licita, deberá recaer sobre las siguientes:

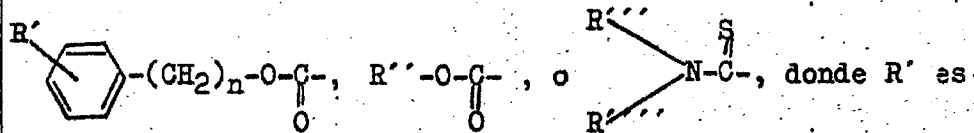
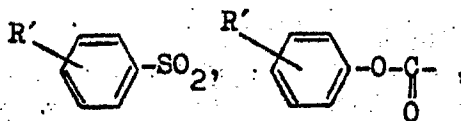


REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para preparar un compuesto bencimidazol de fórmula:



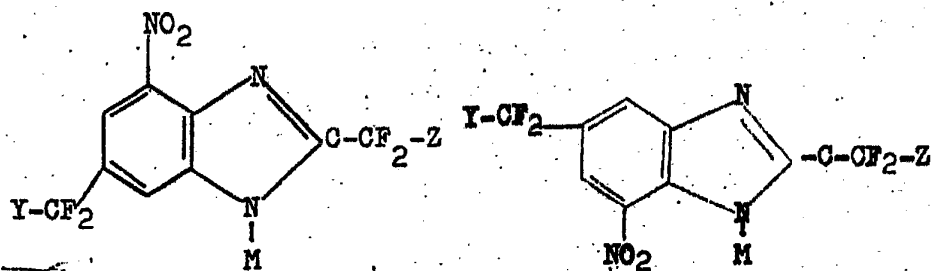
donde Q es



20

hidrógeno, fluor, cloro, bromo, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> o nitro; y R' es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, alquilo halo-sustituido C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, alquenilo halo-sustituido C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> o alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>; y R'' y R''' individualmente son hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> o fenilo, y en conjunto una cadena pentametilada o tetrametilada; Y es F ó H; Z es F, H, Cl, -CF<sub>3</sub> ó -CF<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>; y halo es un halógeno que tiene un número atómico inferior a 36, caracterizado por hacer reaccionar una sal de metal alcalino de un bencimidazol de fórmula:

25





1971

1 donde M es un átomo de metal alcalino e Y es F ó H y Z es  
F, H, Cl,  $-CF_3$  ó  $-CF_2-CF_3$ , con un compuesto de fórmula Q-  
halo donde Q es el definido anteriormente.

5 2.- El procedimiento de la reivindicación 1,  
caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presen-  
cia de un disolvente inerte.

3.- El procedimiento de la reivindicación 2,  
caracterizado porque el disolvente es acetonitrilo anhidro.

10 4.- Un procedimiento según una de las reivin-  
dicaciones 1 a 3, caracterizado porque el compuesto obteni-  
do es el 2,6-bis(trifluormetil)-4-nitro-1-bencimidazoicarro-  
xilato de isopropilo.

15 5.- Un procedimiento según una de las reivin-  
dicaciones 1 a 3, caracterizado porque el compuesto obteni-  
do es el 2,6-bis(trifluormetil)-4-nitro-1-fenilsulfonilben-  
cimidazol.

20 6.- Un procedimiento según una de las reivin-  
dicaciones 1 a 3, caracterizado porque el compuesto obteni-  
do es el 2,6-bis-(trifluormetil)-4-nitro-1-bencimidazolcar-  
boxilato de alilo.

25 7.- Se reivindica por último, como objeto so-  
bre el que ha de recaer la Patente de Invención que se so-  
licita: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN COMPUESTO BENCI-  
MIDAZOL".

25

30



1                    Todo conforme queda descrito y reivindicado  
en la presente Memoria descriptiva que consta de treinta  
y cinco páginas mecanografiadas.

5                    Madrid, 2 Mayo 1969

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15

20

25

30