

380609

380609

25



P.- 45.006

Nº 82822

U.S. Ser Nº 833.685

MEMORIA DESCRIPTIVA

SECCION	CLASIFICACION
CLAS. 607	A01
SUBCLAS. d	n

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de ELI LILLY AND COMPANY

entidad norteamericana

con domicilio en 307 East McCarty Street, Indianapolis,
Indiana, Estados Unidos de América.

por: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN COMPUESTO DE
"BENZIMIDAZOL" (Clase Internacional G07d, A01n)

23:11.72

- 1 -

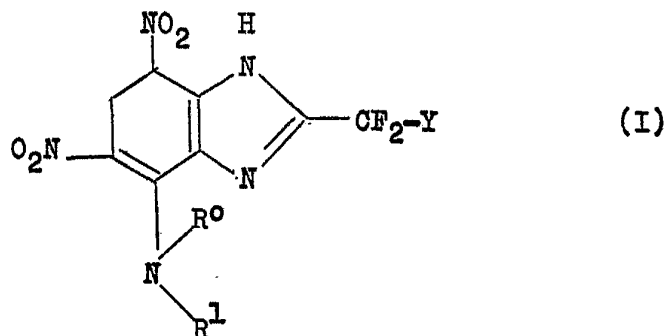
380609

27



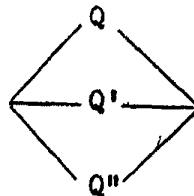
La presente invención se refiere a procedimientos para preparar composiciones insecticidas y compuestos activos como insecticidas.

Más en particular, la invención proporciona un procedimiento para preparar composiciones insecticidas, -
 5 caracterizado porque se incorpora en un diluyente inerte y/o un agente tensoactivo un compuesto elegido de entre - los compuestos de fórmula:



donde Y representa (a) hidrógeno, (b) cloro, (c) fluor, -
 20 (d) trifluorometilo, o (e) pentafluorometilo; y donde - (a) cuando se consideran por separado cada uno de los grupos R^0 y R^1 , cada uno de ellos representa independientemente, sujeto a la limitación de que al menos uno de los grupos R^0 y R^1 contenga más de 1 átomo de carbono, y de -
 25 que R^0 y R^1 juntos contengan menos de 14 átomos de carbono: (1) hidrógeno, (2) alcohilo, (3) alquenilo que contiene más de 2 átomos de carbono, (4) alquinilo que contiene más de 2 átomos de carbono, (5) (fluoralcóhil) metilo en el que el alcohilo es de C_1 a C_7 , ambos inclusive, y lleva al menos 1 átomo de fluor, (6) cicloalcohilo
 30

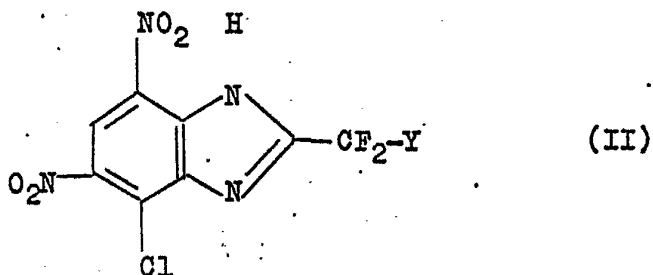
de C_3 a C_8 , ambos inclusive, (7) cicloalcohol-alcoholo inferior, donde el cicloalcoholo es de C_3 a C_8 , ambos inclusive, y el alcoholo inferior es de C_1 a C_4 , ambos inclusive, (8) alcoholo inferior-cicloalcoholo, donde el cicloalcoholo y el alcoholo inferior son según se han definido en el anterior resto candidato, (9) adamantilo, (10) bencilo, (11) bencilo sustituido en el que cada sustituyente es alcoholo inferior, alcoxi inferior, halo, nitro, trifluorometilo o ciano, habiendo de la 5, ambos inclusive, sustituyentes cuando cada sustituyente es alcoholo inferior, alcoxi inferior o halo, y habiendo no más de 2 sustituyentes cuando un sustituyente es nitro, trifluorometilo o ciano, (12) decahidronaftilo, ó (13) norbornilo; o (b) cuando se consideran conjuntamente R^0 y R^1 , constituyen junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos un radical heterocíclico que es: (1) piperidino, (2) hexahidroazepino, (3) octahidroazocino, (4) piperidino sustituido con de 1 a 3, ambos inclusive, sustituyentes alcoholo inferior C_1 a C_4 , no siendo mayor de 6 el número total de átomos de carbono de todos los sustituyentes, (5) 1,2,3,4-tetrahidroquinolilo, (6) decahidroquinolilo, (7) 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolilo, (8) decahidroisoquinolilo, o (9) azabicycloalcanilo de fórmula:



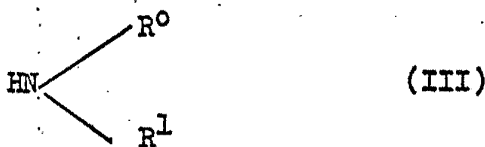


donde Q representa $\{-CH_2\}_2$ ó $\{-CH_2\}_3$, Q' representa $-CH_2-$ ó $\{-CH_2\}_2$, y Q'' representa $-N-\{-CH_2\}_2$ ó $-CH_2-N-CH_2-$; y las sales de metal alcalino y metal alcalinotérreo de dichos compuestos.

También se proporciona en la invención un procedimiento para preparar un compuesto según se ha definido por la anterior fórmula (I), haciendo reaccionar un 4-cloro-5,7-dinitro-2-(alfa,alfa-difluoroalcohol)benzimidazol de fórmula:



con una amina de fórmula:



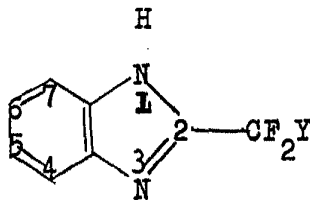
donde Y, R⁰ y R¹ tienen el mismo significado que antes, en presencia de un aceptor de haluro de hidrógeno.

Las fórmulas empleadas en toda la presente memoria descriptiva son adoptadas en la suposición de que el protón del anillo de benzimidazol está fijado en una



posición del anillo designada arbitrariamente como "1".

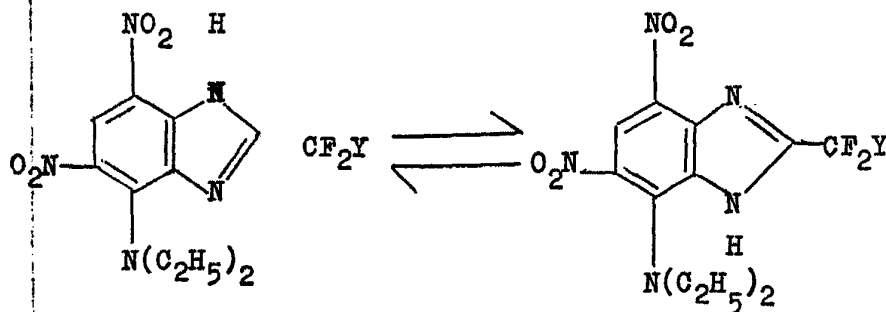
5



10

Sin embargo, de hecho, este protón no está unido fijamente a ninguno de los átomos de nitrógeno del anillo. Por tanto, las fórmulas aquí usadas, aunque muestran al protón situado en forma fija para que la representación sea uniforme, se emplean para designar ambas formas. Por ejemplo, las siguientes estructuras son equivalentes:

15



20

25

y ambas están cubiertas por las fórmulas genéricas en toda la presente memoria descriptiva y reivindicaciones.

Los compuestos de la presente invención son sólidos típicamente cristalinos, de color amarillo a naranja. Se preparan por el procedimiento antes definido, don

30

380609

27



de el aceptor de haluro de hidrógeno puede ser cualquier amina terciaria o una porción adicional de la amina reaccionante. La reacción se efectúa convenientemente en un medio de reacción líquido inerte; la reacción transcurre en amplio intervalo de temperaturas, pero se efectúa más convenientemente a la temperatura de reflujo del medio de reacción.

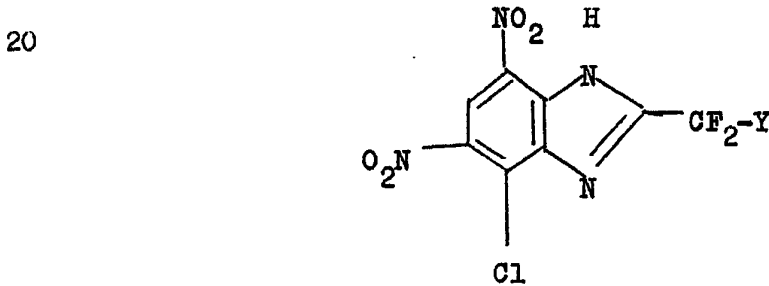
Para llevar a cabo la reacción, los reaccionantes y el aceptor de haluro de hidrógeno son puestos en contacto entre sí en el medio de reacción. La reacción transcurre fácilmente, produciendo inmediatamente algo del producto deseado, amino-5,7-dinitro-2-(alfa,alfa-difluoroalcohol)benzimidazol 4-sustituído, y del producto hidrogenohaluro de amina orgánica terciaria; sin embargo, generalmente se prefiere mantener a reflujo la mezcla de reacción durante un cierto periodo de tiempo, para asegurar los máximos rendimientos. El producto así obtenido puede ser separado de la mezcla de reacción por métodos usuales. Típicamente, la sal producto secundario precipita en la mezcla de reacción, y es eliminada por filtración, y después se elimina por evaporación el disolvente, para separar el producto deseado como residuo. Tal residuo de producto puede ser purificado, si se desea, por métodos usuales, típicamente por recristalización.

Aquellos compuestos de la presente invención que son sales de metal alcalino y de metal alcalinotérreo se preparan haciendo reaccionar los compuestos de la anterior fórmula (I) con un alcóxido de metal alcalino o un óxido alcalinotérreo. Igual que la reacción an-

5 terior, esta reacción transcurre bajo amplio intervalo -
de temperaturas, tal como de 20 a 120° C. Para obtener
buenos resultados se necesita un medio de reacción líqui
do inerte; los alcanoles inferiores son especialmente
adecuados para este fin.

10 Para efectuar la reacción, los reaccionantes -
y disolventes son puestos en contacto entre sí, de cual-
quier manera, y la mezcla de reacción resultante es man-
tenida en el intervalo de temperaturas de reacción duran
te un cierto periodo de tiempo. Luego se eliminan los -
disolventes y el alcohol inferior producto secundario, -
convenientemente por evaporación bajo presión subatmosfé
rica, para obtener como residuo el producto deseado. --
La purificación puede efectuarse por métodos usuales, si
15 se desea, típicamente por recristalización.

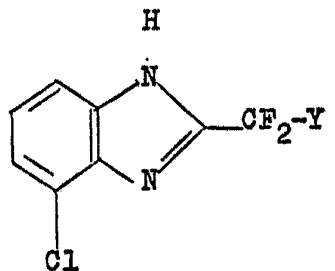
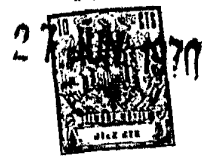
Aquellos materiales de partida a emplear según
la presente invención que tienen la fórmula:



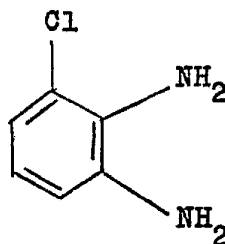
30 son preparados por métodos conocidos, por nitración de -
los compuestos correspondientes de fórmula

30

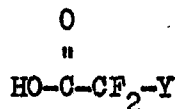
380609



10 Estos compuestos, a su vez, son preparados haciendo reaccionar 3-cloro-o-feniléndiamina:



20 con un ácido alfa, alfa-difluoroalcanoico de fórmula



25 En operaciones representativas, se añadieron --
40 ml de ácido trifluoroacético a una mezcla de 7,4- g --
de 3-cloro-o-feniléndiamina en aproximadamente 200-250 --
ml de agua que contienen 60 ml de HCl concentrado. La --
mezcla fué tratada a reflujo, con agitación, durante 5
30 - horas, y luego fué vertida en agua y hecha fuertemente

380609



básica con NH_4OH . La mezcla resultante fué filtrada y --
neutralizada con HCl concentrado. El producto precipitó
como aceite que solidificaba lentamente, y el sólido fué
recogido por filtración, lavado con agua y secado en un --
5 desecador de vacío. El producto crudo consistió en agujas
parduzcas. Este producto crudo, y una segunda recolec- --
ción, fueron cromatografiados en una columna de 200 ml --
de gel de sílice, con benceno como eluyente. Por evapo-
ración del benceno se halló un sólido cristalino amari--
10 llo-blanco. Fué recristalizado con benceno, punto de fu-
sión $158-159^\circ \text{C}$.

a una solución de 15 g de 4-cloro-2-trifluoro
metilbenzimidazol en 300 ml de ácido sulfúrico se añadie-
ron 70 g de nitrato potásico (exceso del décuplo), man--
15 teniendo la temperatura por debajo de 25°C . Luego se ca-
lentó lentamente la mezcla de reacción hasta 110°C , y --
fué mantenida allí durante 18 horas. Tras enfriar, la --
mezcla de reacción fué vertida en 1 litro de hielo y --
20 agua, para precipitar un sólido incoloro. El sólido fué
lavado bien con agua, secado bajo vacío, y recristaliza-
do con benceno, dando 15,8 g de agujas incoloras grandes,
p.f. $189-192^\circ \text{C}$.

Preferiblemente, el método anterior de nitra--
ción es modificado para compuestos en los que Y es clo--
25 ro. Dado que este átomo de cloro es susceptible de oxi-
dación, la reacción se efectúa preferiblemente bajo con-
diciones fuertes de nitración, por ejemplo con ácido ní-
trico fumante, y a menores temperaturas, tal como tempe-
raturas por debajo de 30°C , para evitar la oxidación.

30 Las aminas a emplear como materiales de parti-

380609



da según la presente invención se preparan según métodos de síntesis conocidos, y muchas de ellas son compuestos conocidos.

5 Los siguientes ejemplos ilustran la síntesis de los compuestos de la presente invención, y permitirán a los expertos en la técnica llevar a la práctica la presente invención.

10 EJEMPLO 1

4-terc-butilamino-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol.

15 Se mezcló 4-cloro-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol (5,0 g) con 1,6 g de trietilamina y 1,2 g de terc-butilamina, en una pequeña cantidad de etanol. La mezcla de reacción resultante fué tratada a reflujo durante el fin de semana, y luego fué vertida en agua, y la mezcla acuosa resultante fué acidificada y filtra-
20 da, para separar el producto esperado, 4-terc-butilamino-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol. Fué recristalizado con etanol, en forma de sólido naranja con p.f. 195-197° C. El análisis elemental confirmó la identidad
25 del producto. Una segunda recolección fundió a 177-188°C.

Análisis.- Calc. para $C_{12}H_{12}F_3N_5O_4$:

30 C, 41,50; H, 3,48; N, 20,17

Hallado: C, 41,48; H, 3,51; N, 19,91

EJEMPLO 2

5 Sal sódica de 4-terc-butilamino-5,7-dinitro-2-trifluoro-
metilbenzimidazol.

102 Se mezcló y se hizo reaccionar 4-terc-butilami-
no-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol (7,0 g de com-
puesto preparado como se describe en el ejemplo 1) con --
1,1 g de metóxido sódico, en aproximadamente 200 ml de --
metanol. La mayor parte del metanol fué eliminado luego
en un evaporador rotatorio, y las trazas de metanol res--
tantes fueron eliminadas en una estufa de vacío. Como re-
sultado de estas operaciones se obtuvo directamente la --
15 esperada sal sódica de 4-terc-butilamino-5,7-dinitro-2- --
trifluorometilbenzimidazol. El análisis infrarrojo con--
firmó la identidad del compuesto, en virtud de la ausen--
cia de enlace N-H en el material de partida. La identi--
dad fué confirmada también por resonancia magnética nu- -
20 clear y por análisis elemental.

EJEMPLO 3

25 4-piperidino-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzi-
midazol.

30 Se añadió trietilamina (1,0 g; 0,00968 moles) -
a 3,0 g de 4-cloro-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol.

380609



zol (0,00968 moles) en 200 ml de benceno. Luego se añaa-
dieron gota a gota 0,8 g de piperidina (0,00968 moles) --
en 10 ml de benceno. La mezcla de reacción resultante --
fué tratada a reflujo durante la noche, enfriada, se añaa-
5 dió una cantidad de éter, y se filtró la mezcla. El fil-
trado fué evaporado, produciendo el producto deseado, --
4-piperidino-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol, --
como sólido naranja. Fué recristalizado con benceno, en
forma de sólido marrón claro, p.f. 199-206^o C. El análi-
10 sis de resonancia magnética nuclear confirmó la identi-
dad, pero sugirió la presencia de una pequeña cantidad --
de trietilamina.

Análisis.- Calculado para $C_{13}H_{12}F_3N_5O_4$:

15 C, 43,45; H, 3,36; N, 19,49

Hallado: C, 43,73; H, 3,52; N, 19,38

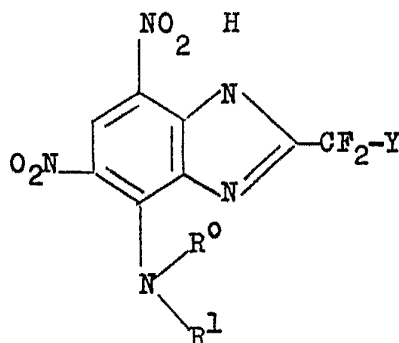
20 EJEMPLO 4

4-terc-butilamino-5,7-dinitro-2-difluorometilbenzimidazol.

25 Se mezclaron en etanol 4-cloro-5,7-dinitro-2-
difluorometilbenzimidazol (1,9 g), trietilamina (0,7 g) -
y terc-butilamina (0,5 g), y se trataron a reflujo duran-
te la noche. Luego se vertió la mezcla en agua, se aci--



T A B L A I



10

15

20

25

30

 R^0 y R^1

Y

Propiedad caracte
rística

H, (1,2-dimetil-n-butil)	F	p.f., 110-113°C
H, (2-decahidronaftil)	F	p.f., 179-180°C
H, <u>terc</u> -butil	Cl	p.m., 363,7
H, n-heptil	F	p.f., 118-120°C
H, (1-etil-1-metil-n-propil)	F	p.f., 140-143°C
Piperidino	CF ₃	p.m., 409,3
H, (4-metilciclohexil)	F	p.f., 192-199°C
Octahidroazocino	F	p.f., 135-138°C
H, (1,3-dimetil-n-butil)	F	p.f., 132-136°C
H, (2,2,3,3,4,4,4-heptafluoro-n-butil)	F	p.m., 425,2
(decahidroisoquinolil)	F	p.f., 218-225°C
H, neopentil	F	p.f., 181-183°C
(3-azabicyclo(3.3.2)decan-3-il)	F	p.m., 413,4
H, (1,2,2,-trimetil-n-propil)	F	p.f., 183-187°C

380609

T A B L A I (Continuación).



5	R ⁰ y R ¹	Y	Propiedad característica
	Metil, n-propil	F	p.f., 133-135°C
	Isopropil, ciclopentil	F	p.m., 401,4
10	Ciclohexil, ciclohexil	F	p.f., 127-130°C
	n-butyl, n-butyl	F	p.f., 116-118°C
	H, 4-hexenil	H	p.m., 355,3
	H, n-propil	F	p.f., 134-136°C
	H, (1-metil-n-butyl)	F	p.f., 143-145°C
15	H, isobutyl	F	p.f., 138-142°C
	H, isopropil	C ₂ ^F ₅	p.m., 433,3
	H, (4- <u>terc</u> -butylciclohexil)	F	p.f., 212-127°C
	H, isopropil	F	p.f., 183-185°C
20	Metil, (2,2-difluoroetil)	F	p.m., 321,2
	Metil, ciclohexil	F	p.f., 188-191°C
	H, (3-metilciclohexil)	F	p.f., 183-190°C
	H, ciclooctil	F	p.f., 162-166°C
	H, (1-ciclohexiletal)	F	p.m., 401,4
25	Isopropil, isopropil	F	p.f., 119-122°C
	H, n-octil	F	p.f., 87-89°C
	H, propinil	F	p.f., 166-170°C
	H, (ciclopropilmetil)	H	p.m., 327,3
	H, cicloheptil	F	p.f., 153-157°C
30	H, (2-metilciclohexil)	F	p.f., 182-185°C



T A B L A I (Continuación)

5	R ⁰ y R ¹	Y	Propiedad caracte- rística
10	CH ₃ , (ciclooctilmetil)	CF ₃	p.m., 479,4
	Hexahidroazepino	F	p.f., 192-195°C
	(3-azabicyclo(3.3.1)nonan-3-il)	F	p.m., 399,3
	H, <u>sec</u> -butil	F	p.f., 156-157°C
	H, (2,2,2-trifluoroetil)	F	p.f., 186-189°C
15	H, ciclopropil	F	p.f., 201-203°C
	Etilo, (3-(trifluorometil) bencil)	F	p.m., 477,3
	n-propil, n-propil	F	p.f., 101-103°C
	H, n-propil	F	p.f., 166-170°C
	H, (4-metoxibencil)	F	p.m., 411,3
20	H, (1,1,3,3-tetrametilbutil)	F	p.f., 127-130°C
	Alil, alil	F	p.f., 149-152°C
	H, (3-metilciclopentil)	F	p.m., 373,3
	H, (3-cianobencil)	F	p.m., 406,3
25	H, (ciclohexilmetil)	F	p.f., 181-183°C
	H, <u>terc</u> -pentil	F	p.f., 158-161°C
	Metil, (2-ciclohexil-1-metiletil)	F	p.f., 97-110°C
	(2-azabicyclo(3.2.1)octan-2-il)	F	p.m., 385,3
30	H, ciclohexil	F	p.f., 218-221°C

380609



T A B L A I (Continuación)

5	R ^o y R ₁	Y	Propiedad caracte- rística
10	Etil, n-butil	F	p.f., 126-129°C
	H, 5-decinil	F	p.m., 427,4
	H, (1-n-propil-n-octil)	F	aceite
	H, (2-norbornil)	F	p.f., 202-205°C
	H, n-pentil	F	p.f., 144-147°C
15	H, (4-isopropilciclooctil)	F	p.m., 443,4
	H, (2-ciclopentil-1-metil- etil)	F	p.f., 132-135°C
	(3-azabicyclo(3.2.2)nonan- 3-il)	F	p.f., 214-217°C
	H, n-hexil	F	p.f., 120-124°C
20	H, (2,4,5-triclorobencil)	F	p.m., 484,6
	(1,2,3,4-tetrahidroisiqui- nolil)	F	p.f., 268-270°C (desc.)
	(decahidroquinolil)	F	p.f., 167-169°C
	H, (3-metilbencil)	F	p.m., 395,3
25	Metil, (decahidronaft-2- il)	F	p.f., 149-157°C
	H, 1-adamantil	F	p.f., 245-248°C
	H, bencil	F	p.f., 238-240°C
	H, <u>terc</u> -butil	CF ₃	p.m., 397,3
30	H, (1,2,2-trimetil-n-propil) , sal sódica	F	p.m., 397,3



T A B L A I (Continuación).

5	R ^o y R ¹	Y	Propiedad caracte- rística
10	(2-n-propilpiperidino)	F	p.f., 162-166°C
	H, (2,4-dinitrobencil)	F	p.m., 471,3
	(4-metilpiperidino)	F	p.f., 199-203°C
	H, etil	F	p.f., 183-185°C

15

Los compuestos de la presente invención son úti-

les para la represión de plagas de insectos y arácnidos, -

y pueden ser usados para la represión de aquellas plagas

20 de insectos y aránidos que se hallan en las raíces o en -

la porción aérea de las plantas. Estos compuestos son --

activos, por ejemplo, contra arácnidos tales como el áca-

ro araña roja, ácaro de los cítricos, ácaro araña de - -

25 dos manchas, ácaro del Pacífico, ácaro del trébol, ácaro

de las aves, diversas especies de garrapatas y diversas -

especies de arañas. Los compuestos son también activos -

contra insectos de diversos ordenes, incluyendo escara- -

bajo de la judía mejicano, picudo del algodón, gusano - -

30 de la putrefacción del maiz, escarabajo de la hoja de - -

380609

27



5 cereales, escarabajo de pulga, horadadores, escarabajo -
de la patata de Colorado, escarabajos del grano, picudo
de la alfalfa, antreno, escarabajo confuso de la harina,
escarabjo de putrefacción seca, gusanos de alambre, picu
do del arroz, escarabajo del rosal, curculio de la ci -
ruela, gorgojo blanco, áfido del melón, áfido de la ro--
sa, mosca blanca, áfido del grano, áfido de la hoja del
maiz, áfido del guisante, chinche harinosa, pulgones, --
saltamontes de hojas, áfido de los cítricos, áfido man--
10 chado de la alfalfa, áfido verde del melocotón, áfido de
la judía, chinche del vencentósigo, chinche mate de las -
plantas, chinche del boj y saúco, chinche doméstica, - -
chinche de la calabaza, chinche del trigo, mosca domés--
tica, mosquito de la fiebre amarilla, mosca de los esta-
15 blos, mosca hematobia, gusano del repollo, mosca del mo-
ho de la zanahoria, larva de noctua meridional, polilla
de la manzana, agrotis, polilla de la ropa, polilla in--
dia de la harina, enrolladores de hojas, gusano de la ma
zorca del maíz, horadador europeo del maíz, geometrino -
20 del repollo, gusano de la cápsula del algodón, gusano --
de bolsa, gusano de membrana del césped, larva de noctua
otoñal, cucaracha alemana y cucaracha americana.

Además de su utilización para el control de --
plagas en plantas, los compuestos de este subgénero de -
25 la presente invención pueden ser también incluidos en --
tintas, adhesivos, jabones, materiales polímeros, acei--
tes de corte, o en pinturas al aceite o de látex. Ade--
más, los productos pueden ser distribuidos en materiales
textiles, materiales celulósicos, o en granos, o pueden -
30 ser empleados en la impregnación de madera y maderajes.--



Además, pueden ser aplicados a semillas. En todavía --
otros métodos, los productos pueden ser vaporizados o --
pulverizados o distribuidos como aerosoles en el aire, --
o sobre superficies en contacto con el aire. En tales --
5 aplicaciones, los compuestos manifiestan las propieda--
des útiles antes descritas.

Los métodos de la presente invención compren--
den poner en contacto un insecto o arácnido con una can--
tidad desactivadora de uno de los compuestos de la pre--
10 sente invención. La puesta en contacto se puede hacer --
por aplicación de uno o más de los productos al habitat
del insecto o arácnido. Entre los habitats representa--
tivos se incluyen la tierra, el aire, agua, alimentos, --
vegetación, objetos inertes, materias almacenadas tales
15 como granos, otros organismos animales, y similares. La
desactivación puede ser letal, inmediatamente o con re--
traso, o puede ser subletal, en la que el insecto o arác--
nido desactivado queda incapacitado para efectuar uno --
o más de sus procesos normales de vida. Entre los in--
20 secticidas conocidos, esta última situación prevalece --
típicamente cuando uno de los sistemas del organismo, a
menurdo el sistema nervioso, es alterado seriamente; --
sin embargo, el mecanismo exacto por el que actúan los --
compuestos que constituyen el presente agente activo aún
25 no es conocido, y el método insecticida y aracnicida --
de la presente invención no está limitado por ningún mo--
do de operación.

La utilización de una cantidad desactivadora --
de uno de los compuestos de la presente invención es crí
30 tica para el método insecticida y aracnicida de la pre--

380609

27 1970



5 sente invención. La cantidad desactivadora puede ser ad-
ministrada a veces empleando los compuestos en forma --
no modificada. Sin embargo, para obtener buenos resul--
tados, generalmente es necesario que el compuesto o com-
puestos se empleen en forma modificada, es decir, como --
un componente de una composición formulada para llevar --
a cabo los efectos aracnidas e insectidas. Así, --
por ejemplo, el agente activo puede ser mezclado con --
agua u otro líquido o líquidos, ayudado preferiblemente
10 por uso de un agente tensoactivo. El agente activo pue-
de ser incorporado también en un sólido finamente divi-
dido, que puede ser una sustancia tensoactiva, para pro-
ducir un polvo humectable, que puede ser subsiguiente- --
mente dispersado en agua u otro líquido, o incorporado --
15 como parte de un polvo que puede ser aplicado directa- --
mente. Se conocen en la técnica otros métodos de formu-
lación, que pueden ser empleados para llevar a cabo la --
presente invención.

20 La concentración exacta de uno o más de los --
compuestos de la presente invención, en una composición
de ellos con uno o una pluralidad de coadyuvantes, puede
variar; solo es necesario que uno o más de los produc--
tos esté presente en tal cantidad que haga posible la --
aplicación de una dosis desactivadora de insectos o --
25 arácnidos. En muchas situaciones, una composición que --
comprenda 0,00001% del presente agente activo es eficaz
para la administración de una cantidad desactivadora --
del mismo para los organismos de plagas de insectos y --
arácnidos. Desde luego, se pueden emplear composiciones
30 que tienen mayor concentración de agente activo, tal co-



mo una concentración de 0,00001 a 0,5%. En aún otras --
operaciones, se emplean convenientemente composiciones --
que contienen de 0,5 a 98% en peso de un compuesto, o de
0,5 a 98% de un total de más de un compuesto. Tales --
5 composiciones se adaptan a ser empleadas como composicio
nes de tratamiento y a ser aplicadas a insectos y arácn
dos y a sus habitaciones, o a ser empleadas como concen
trados y ser diluídas subsiguientemente con coadyuvante
adicional, para producir finalmente unas composiciones --
10 de tratamiento.

Las composiciones líquidas que contienen la --
cantidad deseada de agente activo son preparadas disol--
viendo la sustancia en un líquido orgánico, o dispersan--
do la sustancia en agua, con o sin ayuda de un agente --
15 dispersante ténsoactivo adecuado, tal como un agente --
emulsificante iónico o no iónico. Tales composiciones --
pueden contener también sustancias modificadoras que sir
ven como "extensores" y "adhesivos" en el follaje de las
plantas. Entre los vehículos líquidos orgánicos adecua--
20 dos se incluyen los aceites de pulverización agrícolas --
y los destilados de petróleo tales como combustible die
sel, queroseno, fuel oil, naftas y disolvente Stoddard.--
Entre tales líquidos se prefieren generalmente los des--
tilados de petróleo. Las composiciones acuosas pueden --
25 contener uno o más disolventes inmiscibles con el agua, --
para el compuesto tóxico. En tales composiciones, el --
vehículo comprende una emulsión acuosa, por ejemplo una
mezcla de agua, agente emulsificante y disolvente inmis--
cible con el agua. La elección de agente dispersante --
30 y emulsificante, y la cantidad del mismo empleada, están

380609



impuestas por la naturaleza de la composición y por la --
capacidad del agente para facilitar la dispersión del --
agente activo en el vehículo, para producir la composi--
ción deseada. Entre los agentes dispersantes y emulsifi--
cantes que se pueden emplear en las composiciones se in--
cluyen los productos de condensación de óxidos de alcohili--
eno con fenoles y ácidos orgánicos, alcohilarilsulfona--
tos, derivados polioxialcohilénicos o ésteres de sorbi--
tán, alcoholes éteres complejos y similares. Para rese--
ña de los agentes tensoactivos conocidos que se emplean --
adecuadamente para llevar a cabo la presente invención, --
se llama la atención sobre la patente EE.UU. 3.095.299,--
2ª columna, líneas 25-36, y las referencias allí cita--
das.

En la preparación de composiciones de polvo,
el ingrediente activo es dispersado íntimamente en y so--
bre un sólido finamente dividido, tal como arcilla, tal--
co, tiza, yeso, caliza, finos de vermiculita, perlita y --
similares. En un método para conseguir tal dispersión, --
el vehículo finamente dividido es mezclado mecánicamente
o molido con el agente activo.

Análogamente, las composiciones de polvo que --
contienen los compuestos tóxicos pueden ser preparadas --
con varios de los agentes dispersantes tensoactivos sólidos,
tales como bentonita, tierra de batán, attapulgita --
y otras arcillas. Según las proporciones de los ingre--
dientes, estas composiciones de polvo pueden ser emplea--
das como concentrados y ser disluídas subsiguientemente --
con agente dispersante tensoactivo sólido adicional, o --
con tiza, talco o yeso, y similares, para obtener la can-

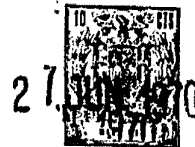


5 tidad deseada de ingrediente activo en una composición --
adaptada para ser empleada para la práctica de la presente
invención. Además, tales composiciones de polvo pueden
ser dispersadas en agua, con o sin ayuda de un agente
dispersante, para formar mezclas para pulverización.

10 Además, los compuestos de la presente invención
pueden ser empleados en formulaciones granulares. Estas
formulaciones se preparan de manera usual, típicamente --
disolviendo el compuesto en un disolvente, con o sin un --
agente tensoactivo, y pulverizando o distribuyendo de --
otra manera la solución resultante sobre unos gránulos --
previamente formados. Tales formulaciones granulares --
son capaces de proporcionar una actividad de más duración,
y pueden ser preferidas para cosechas tales como maíz, --
en las que no es práctica una aplicación repetida.

15 Cuando se trabaja según la presente invención, --
uno o más de los compuestos, o una composición que con --
tiene uno o más de los compuestos, es aplicado a las pla --
gas a reprimir, directamente o mediante aplicación a --
una porción o porciones de su habitación, de cualquier --
20 manera conveniente, por ejemplo mediante espolvoreadores
o pulverizadores manuales, o por simple mezcla con el --
alimento a ingerir por los organismos. La aplicación --
al follaje de las plantas se efectúa convenientemente --
25 con espolvoreadores de polvo, pulverizadores de brazo y
pulverizadores de niebla. En tales aplicaciones folia --
res, las composiciones empleadas no deben contener ningun --
a cantidad apreciable de diluyentes fitotóxicos. En ope --
raciones a gran escala, los polvos o pulverizaciones de --
30 poco volumen pueden ser aplicados desde un aeroplano. --

380609



5 La presente invención comprende también el empleo de composiciones que comprenden uno o más de los compuestos de la presente invención, un coadyuvante, y uno o más materiales biológicamente activos tales como otros insecticidas, fungicidas, mitocidas, bactericidas, nematocidas y similares.

10 EJEMPLO 5

15 Los compuestos evaluados para la represión de insectos y arácnidos, según se indican en los ejemplos siguientes, fueron formulados según el método siguiente. Inicialmente se mezclaron 55 g de una mezcla de dos emulsificantes de sulfonato no iónicos con 1 litro de ciclohexanona. De la mezcla resultante, 0,9 ml fueron mezclados subsiguientemente, además con 90 mg del compuesto en cuestión, y se diluyó con agua destilada hasta 90 ml, que
20 contenían el compuesto en cuestión a una concentración de 1000 ppm. Para evaluación a menores concentraciones, la mezcla fué diluída de nuevo con una composición de dilución consistente en 4 litros de agua destilada y un total de 1,8 ml de los dos mismos emulsificantes de sulfonato no iónicos.

25 La actividad insecticida y aracnicida de los compuestos de la invención es ilustrada por los siguientes ensayos, contra insectos y arácnidos representativos.

30

Métodos de ensayo

Escarabajo de la judía mejicano - *Epilachna vari-*
vestis (Coleópteros)

5

10

15

20

25

30

Unos cortes de plantas de judía verde Bounti- -
ful, de 4 a 6 días de edad, que contenían 2 hojas con - -
aproximadamente 32 cm² de superficie de hoja cada una, --
fueron puestos en agua. Las hojas fueron sometidas a pul-
verización, hasta humedecerlas, con aproximadamente de 5
a 10 ml de una formulación que contenía un nivel predeter-
minado del compuesto de ensayo. La mitad de la formula-
ción fué pulverizada sobre la superficie superior, y la -
mitad sobre la superficie inferior de la hoja, usando un
atomizador DeVilbiss a 0,7 kg/cm², mantenido a una distan-
cia de aproximadamente 46 cm de la hoja. Tras haberse --
secado las hojas, fueron cortadas del tallo y puestas - -
por separado en placas petri. Se pusieron sobre cada ho-
ja 10 larvas de escarabajo de la judía mejicano en su - -
tercer instar, no mudantes, que habían crecido sobre ju-
días verdes Bountiful. Los controles consistieron en 2 -
hojas sometidas a pulverización de 5 ml de una formula- -
ción con 500 ppm de 0,0-dimetilfosforoditioato de S-(1,2
-dicarbetoxi etilo) (patrón de referencia), 2 hojas some-
tidas a pulverización con formulación sin el ingrediente
activo, y 2 hojas mantenidas como controles sin tratar. -
Tras 48 horas se hizo un recuento de mortalidad y se ob-
servó la cantidad de alimentación. Las larvas moribundas

380609'



fueron contadas como muertas. Se usó la siguiente escala - de clasificación de toxicidad:

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

Larva de noctua meridional - *Prodenia eridania* (Lepidópteros)

20

25

30

Se pusieron sobre hojas de judía cortadas, en placas petri, 10 larvas uniformes de noctua meridional, de aproximadamente 1 a 1,5 cm de longitud, que habían crecido sobre judías de lima Henderson. Las hojas de judía fueron obtenidas y sometidas a pulverización con el insecticida de la misma manera que las hojas de judía verde en el ensayo con escarabajo de la judía mejicano. Los patrones de referencia en este caso fueron hojas sometidas a pulverización con 5 ml de solución con 100 ppm de -



DDT. Se hicieron recuentos de mortalidad 48 después de -
 pulverizar, y, de nuevo, las larvas moribundas fueron con-
 tadas como muertas. Las larvas que faltaban, que proba-
 blemente habían sido comidas, fueron consideradas vivas.--
 5 Se usó la misma escala de clasificación que en el ensayo -
 del escarabajo de la judía mejicano.

10 Acaro araña de dos manchas - Tetranychus urti-
cae (Acarinos)

Unso ácaros araña de dos manchas fueron criados
 en plantas de judía verde, y luego fueron transferidos --
 a plantas de calabaza. Las plantas de calabaza fueron --
 15 mantenidas durante 2 días de manera que se estableciese -
 bien la infestación. Las plantas de calabaza infestadas
 fueron sometidas luego a pulverización con una formula-
 ción de ensayo que contenía el compuesto en cuestión, co-
 mo en los métodos de ensayo precedentes. La mortalidad -
 20 fué determinada por estimación, 48 horas después de la --
 pulverización. Se usó la misma escala de clasificación -
 que en los otros métodos de ensayo.

25 Chinche del vencentósigo - Oncopeltis fascia-
tus (Hemípteros)

Se enfriaron y pusieron en una jaula de ensayo
 30 10 chinches del vencentósigo adultas. Las jaulas que con-

380609

2



70

5 tenían las chinches fueron sometidas a pulverización con
5 ml de una formulación de ensayo que contenía una canti-
dad predeterminada del insecticida, usando un atomizador
DeVilbiss a 0,7 kg/cm², mantenido a 84 cm de la parte su-
perior de la jaula. Tras haberse dejado secar la jaula,
se dió alimento y agua a las chinches durante 48 horas. -
Se usó como patrón de referencia una formulación que con-
tenía 500 ppm de O,O-dimetilfosforoditioato de S-(1,2-di-
carbetoxietilo), y se mantuvieron como controles dos ja-
10 las sin someter a pulverización. Los recuentos de morta-
lidad se hicieron a las 48 horas tras pulverizar. Los --
adultos moribundos fueron considerados muertos. Se em- --
pleó la misma escala de clasificación que antes.

15

Mosca doméstica - Musca domestica
(Dípteros)

20

25

30

Unas cajas de crianza, que contenían moscas do-
mésticas adultas de 4 días de edad, fueron enfriadas a --
de 2 a 4° C durante aproximadamente 1 hora. Se transfi-
rieron 100 moscas de la jaula de crianza a cada jaula de
ensayo, usando una pequeña paleta. Las moscas enjauladas
fueron mantenidas durante de 1 a 2 horas a de 21 a 27° -
0. Las jaulas fueron sometidas a pulverización de la mis-
ma manera descrita para la chinche del vengetésigo, con -
5 ml de formulación de ensayo. Se mantuvieron como con-
troles dos jaulas sin someter a pulverización, y 2 jaulas
fueron sometidas a pulverización con una formulación con



50 ppm de DDT, como patrón de referencia. Los recuentos de mortalidad se hicieron 24 horas después de pulverizar. Todas las moscas que no volaron ni anduvieron por el fondo de la jaula fueron consideradas moribundas. Se empleó la misma escala de clasificación que hasta ahora.

Picudo del algodón - *Anthonomus grandis* (Coleópteros)

10

El método fué idéntico al empleado para el escarabajo de la judía mejicano y para la larva de noctua meridional, salvo en que se pusieron 10 picudos del algodón adultos sobre hojas de algodón que habían sido sumergidas en formulaciones de los compuestos de ensayos. Se usó la misma escala de clasificación.

15

Resultados de los ensayos

20

EJEMPLO 6

Evaluación de compuestos contra el escarabajo de la judía mejicano

25

30

Se evaluaron diversos compuestos de la presente invención, según el método de ensayo antes descrito, contra el escarabajo de la judía mejicano. Los compuestos -

380609



así evaluados, las cantidades empleadas, y los resultados de las evaluaciones, son según se exponen en la tabla siguiente. Cuando se llevó a cabo más de una evaluación -- con una cantidad dada, el resultado indicado para esa --
 5 cantidad es una media de los varios resultados.

T A B L A I I

10	Compuesto	Cantidad en ppm	Clasificación de toxicidad contra el escarabajo de la judía mejica- no
15	4-(1,3-dimetil-n-butilamino)-5,7 -dinitro-2-trifluorometilbenzimi dazol	500	9,0
		250	9,0
		100	9,0
		50	9,0
		25	8,5
20	4-octahidroazocino-5,7-dinitro- 4-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	9,0
		100	7,5
		50	9,0
25		25	9,0
	4-(1,1,3,3-tetrametilbutilami- no)-5,5-dinitro-2-trifluorome- tilbenzimidazol	500	9,0
		250	9,0
		100	9,0
		50	9,0
30		25	9,0



T A B L A II (Cont.)

5	Compuesto	Cantidad en ppm	Clasificación de toxicidad contra el escarabajo de la judía mejica- no
	4-(decahidroisoquinolil)-5,7- dinitro-2-trifluorometilbenzi- midazol	500	9,0
		250	8,5
10		100	9,0
		50	9,0
		25	9,0
	4-(3-azabicyclo(3.2.2)nonan-3- il)-5,7-dinitro-2-trifluorome- tilbenzimidazol	500	9,0
		250	9,0
15		100	9,0
		50	9,0
	4-(neopentilamino)-5,7-dinitro -2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	9,0
20		100	8,5
		50	8,0
	4-(4-metilciclohexilamino)-5,7- -dinitro-2-trifluorometilbenzi- midazol	500	9,0
		250	9,0
		100	8,0
25		50	9,0
		25	9,0
	4-(ciclohexilmetilamino)-5,7- dinitro-2-trifluorometilbenzi- midazol	500	9,0
		250	9,0
		100	8,5
30		50	9,0
		25	9,0

380609

27.

T A B L A II (Cont.)

	Compuesto	Cantidad en ppm	Clasificación de toxicidad contra el escarabajo de la judía mejica- no
5			
	4-(<u>terc</u> -pentilamino)-5,7-dini- tro-2-trifluorometilbenzimidaz- ol	500 250 100 50 25	9,0 8,5 8,0 7,5 8,5
10			
	4-(<u>terc</u> -butilamino)-5,7-dinitro -2-trifluorometilbenzimidazol	500 250 100 50 25	9,0 9,0 9,0 9,0 9,0
15			
	4-(2-norbornilamino)-5,7-dini- tro-2-trifluorometilbenzimidaz- ol	500 250 100 50 25	9,0 9,0 9,0 9,0 9,0
20			
	4-(2-ciclohexil-N,1-dimetilet- ilamino)-5,7-dinitro-2-trifluoro metilbenzimidazol	500 250 100 50	8,0 8,5 6,0 6,5
25			
	4-(1-etil-1-metil-n-propilamino) -5,7-dinitro-2-trifluorometilben- zimidazol	500 250	9,0 9,0
30			



T A B L A II (Cont.)

27

	Compuesto	Cantidad en ppm	Clasificación de toxicidad contra el escarabajo de la judía mejica- no
5		100	8,5
		50	8,0
10		25	9,0
	4-(n-pentilamino)-5,7-dinitro- 2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	9,0
		100	7,5
		50	8,5
15		500	8,5
	4-(n-heptilamino)-5,7-dinitro- 2-trifluorometilbenzimidazol	250	9,0
		100	8,5
		50	9,0
20		25	8,5
	4-(dialilamino)-5,7-dinitro-2- trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	9,0
		100	7,5
		50	8,5
25		500	9,0
	4-(2-ciclopentil-1-metiletilami- no)-5,7-dinitro-2-trifluorome- tilbenzimidazol	250	9,0
		100	7,5
		50	8,5
30		500	9,0
	4-(1-adamantilamino)-5,7-dinitro- 2-trifluorometilbenzimidazol	250	9,0

380600

27



T A B L A II (Cont.)

	Compuesto	Cantidad en ppm	Clasificación de toxicidad contra el escarabajo de la judía mejicano
5			
		100	8,0
		50	8,5
10	4-(n-hexilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	9,0
		100	8,5
		50	8,5
15	4-(benzilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	9,0
		100	8,5
	4-piperidino-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	8,5
20		100	8,5
	4-(di-n-butilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	7,5
		100	8,5
25	4-(ciclohexilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	9,0
		100	9,0
30			

380609



T A B L A II (Cont.)

	Compuesto	Cantidad en ppm	Clasificación de toxicidad contra el escarabajo de la judía mejica- no
5			
	4-(diisopropilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	8,5
		250	9,0
10		100	9,0
		50	9,0
		25	9,0
	4-(n-octilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	9,0
15		100	7,5
	4-(diciclohexilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	9,0
		100	9,0
20			
	4-(N-n-butiletilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	9,0
		100	9,0
		50	9,0
		25	9,0
25			
	4-(1,2,3-trimetil-n-propilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	9,0
		100	9,0
		50	9,0
30		25	8,0

380609



T A B L A II (Cont.)

	Compuesto	Cantidad en ppm	Clasificación de toxicidad contra el escarabajo de la judia mejica- no
5			
	4-(N-metil-n-propilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	8,5
		250	8,5
10		100	9,0
		50	9,0
	4-(1,2,3,4-tetrahidroisoquinolil)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	7,0
15	4-(decahidroquinolil)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	9,0
		100	9,0
		50	9,0
		25	8,5
20	4-(N-metildecahidronaft-2-ilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	8,5
		100	9,0
		50	9,0
		25	8,0
35	4-(1,2,2-trimetil-n-propilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol, sal sódica	500	9,0
		250	9,0
		100	8,5
30		50	8,5
		25	9,0

380609



T A B L A II (Cont.)

27

	Compuesto	Cantidad en ppm	Clasificación de toxicidad contra el escarabajo de la judía mejica- no
5			
	4-(2-metilciclohexilamino)-5,7- dinitro-2-trifluorometilbenzimi- dazol	500 250	8,0 8,5
10		100 50 25	9,0 9,0 9,0
	4-(hexahidroazepino)-5,7-dinitro- 2-trifluorometilbenzimidazol	500 250	9,0 9,0
15		100 50	9,0 8,5
	4-(ciclopentilamino)-5,7-dinitro- 2-trifluorometilbenzimidazol	500 250	9,0 9,0
20		100 50	7,0 9,0
	4-(N-metilciclohexilamino)-5,7- dinitro-2-trifluorometilbenzimi- dazol	500 250	9,0 9,0
25		100 50	7,5 9,0
	4-(3-metilciclohexilamino)-5,7- dinitro-2-trifluorometilbenzimi- dazol	500 250	9,0 9,0
30		100 50	9,0 8,5

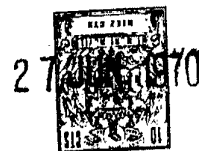
380609



T A B L A II (Cont.)

	Compuesto	Cantidad en ppm	Clasificación de toxicidad contra el escarabajo de la judía mejica- no
5			
	4-(ciclooctilamino)-5,7-dinitro- 2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	9,0
10		100	8,0
		50	8,0
	4-(N-(4-terc-butylciclohexilami- no)-5,7-dinitro-2-trifluorometil benzimidazol	500	9,0
		250	9,0
15		100	8,0
		50	9,0
	4-(isobutilamino)-5,7-dinitro-2- trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	7,0
		100	8,5
20		50	8,5
		25	8,5
	4-(1-metil-n-butylamino)-5,7-di- nitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	8,0
		100	9,0
25		50	9,0
		25	8,5
	4-(sec-butylamino)-5,7-dinitro-2- trifluorometilbenzimidazol	500	8,5
		250	8,5
30			

380609'



T A B L A II (Cont.)

	Compuesto	Cantidad en ppm	Clasificación de toxicidad contra el escarabajo de la judía mejicana
5		100	9,0
		50	9,0
		25	8,5
10			
	4-(2-n-propilpiperidino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	9,0
		100	9,0
		50	9,0
15		25	8,5
	4-(dodecilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	6,5
	4-(ciclopropilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	8,5
20		250	8,5
		100	9,0
		50	9,0
		25	9,0
25			
	4-(4-metilpiperidino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	9,0
		100	9,0
		50	8,5
		25	8,5
30			

380609

27 J



T A B L A II (Cont.)

	Compuesto	Cantidad en ppm	Clasificación de toxicidad contra el escarabajo de la judia mejicana
5			
	4-(1-n-pentilooctilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	8,0
		250	7,5
10			
	4-(n-propilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	8,5
		250	9,0
		100	8,5
		50	8,5
15			
	4-(di-n-propilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	7,5
		250	8,0
		100	9,0
		50	8,0
20			
	4-(terc-butilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	9,0
		100	9,0
		50	7,5
25			
	4-(1,2-dimetil-n-butilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	9,0
		100	9,0
		50	9,0
		25	9,0
30			

EJEMPLO 7

Evaluación de compuestos contra la larva
de noctua meridional

5

Se evaluaron diversos compuestos de la presente invención según el método de ensayo descrito antes contra la larva de noctua meridional. Los compuestos así evaluados, las cantidades empleadas, y los resultados de la evaluación, son según se indican en la tabla siguiente. Cuando se llevó a cabo más de una evaluación con una cantidad dada, el resultado indicado para tal cantidad es una media de los varios resultados.

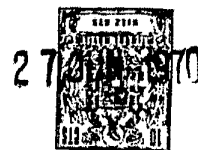
15

T A B L A III

Compuesto	Cantidad en ppm	Clasificación de toxicidad contra la larva de noctua meridional
4-(1,1,3,3-tetrametilbutilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
	250	8,0
	100	8,5
4-(decahidroisoquinolil)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
	250	9,0

30

380609

T A B L A III (Cont.)

	Compuesto	Cantidad en ppm	Clasificación de toxicidad contra la larva de noctua meridional
5			
	4-(4-metilciclohexilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500 250	9,0 8,5
10	4-(ciclohexilmetilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500 250 100	9,0 8,5 7,5
15	4-(terc-pentilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500 250 100 50	9,0 9,0 7,0 6,5
20	4-(terc-butilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500 250 100	9,0 8,5 8,5
	4-(1-etil-1-metil-n-propilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500 250 100	9,0 8,5 8,0
25	4-(n-pentilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500 250	9,0 8,0
	4-(2-ciclopentil-1-metiletilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500 250	8,5 8,5
30			

3806097



T A B L A III (Cont.)

	Compuesto	Cantidad en ppm	Clasificación de toxicidad contra la larva de noctua meridional
5			
	4-(1-adamantilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	9,0
		100	8,0
10			
	4-piperidino-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	8,0
	4-(ciclohexilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	8,0
15			
	4-(1,2,3-trimetil-n-propilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	9,0
		100	8,5
20			
	4-(ciclooctilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	8,5
	4-(1-metil-n-butilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	9,0
		100	7,0
25			
	4-(di-n-propilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	8,5
		250	9,0
		100	9,0
30			

380609



EJEMPLO 8

Evaluación de compuestos contra el ácaro
araña de dos manchas

5

Diversos compuestos de la presente invención --
fueron evaluados según el método de ensayo antes descri--
to contra el ácaro araña de dos manchas. Los compuestos
10 así evaluados, las cantidades empleadas, y los resultados
de la evaluación se exponen en la tabla siguiente.

T A B L A I V

15

Compuesto	Cantidad en ppm	Clasificación de toxicidad contra el ácaro araña - dos manchas
20 4-(diisopropilamino)-5,7-dini- tro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
	250	9,0
	100	8,5
	50	7,0
25 4-(1,2,2-trimetil-n-propilami- no)-5,7-dinitro-2-trifluorome- tilbenzimidazol	500	9,0
	250	8,0
	100	8,5
	50	8,0

30

T A B L A IV (Cont.)

	Compuesto	Cantidad en ppm	Clasificación de toxicidad contra el ácaro araña- de dos manchas
5			
	4-(1,2,2-trimetil-n-propilamino)- 5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzi midazol, sal sódica	500	9,0
		250	8,5
10		100	8,0
		50	7,0
		25	8,0

EJEMPLO 9

15

Evaluación de compuestos contra la chin-
che del vencetósigo

20

Se evaluaron diversos compuestos de la presen-
te invención según el método de ensayo antes descrito con-
tra la chinche del vencetósigo. Los compuestos así eva-
luados, las cantidades empleadas y los resultados de la -
evaluación se exponen en la tabla siguiente.

25

30

380609

27

T A B L A V

	Compuesto	Cantidad en ppm	Clasificación de toxicidad contra la chinche del - vencetósigo
5			
	4-(neopentilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	9,0
10			
	4-(1-etil-1-metil-n-propilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	7,0
		100	8,0
15			
	4-(diisopropilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	9,0
		100	9,0
20			
	4-(diciclohexilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	9,0
		100	9,0
25			
	4-(1,2,2-trimetil-n-propilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	9,0
		100	8,5
		50	7,0
	4-(decahidroquinolil)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	8,0
		250	8,5
		100	8,5
		50	8,0
30			

T A B L A V (Cont.)

	Compuesto	Cantidad en ppm	Clasificación de toxicidad contra la chinche del vencetósigo
5			
	4-(2-propinilamino)-5,7-dinitro- 2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	8,5
10			
	4-(<u>sec</u> -butilamino)-5,7-dinitro-2- trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	8,5

EJEMPLO 1o

15

Evaluación de compuestos contra la mosca
doméstica

20

Se evaluaron diversos compuestos de la presente invención, según el método de ensayo antes descrito, contra la mosca doméstica. Los compuestos así evaluados, las cantidades empleadas y los resultados de las evaluaciones son según se exponen en la tabla siguiente. Cuando se llevó a cabo más de una evaluación, el resultado indicado para tal cantidad es una media de los varios resultados.

25

30

380609



2700

T A B L A VI

	Compuesto	Cantidad en ppm	Clasificación de toxicidad contra la mosca domésti tica
5			
	4-(<u>terc</u> -butilamino)-5,7-dinitro -2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	9,0
10		100	9,0
	4-(<u>terc</u> -butilamino)-5,7-dinitro- 2-difluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	9,0
		100	9,0
		50	7,5
15			
	4-(2,2,2-trifluorometilamino)-5,7- dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	9,0
		100	9,0
		50	9,0
20			
	4-(1-etil-1-metil-n-propilamino)- 5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	8,5
		250	8,5
	4-(diisopropilamino)-5,7-dinitro- 2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	9,0
25			
	4-(etilamino)-5,7-dinitro-2-tri- fluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	8,5
		100	8,0
30			
	4-(diciclohexilamino)-5,7-dinitro -2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	9,0



T A B L A VI (Cont.)

5	Compuesto	Cantidad en ppm	Clasificación de toxicidad contra la mosca domésti ca
	4-(decahidroquinolil)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	8,5
		100	7,5
10	4-(1,2,2-trimetil-n-propilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol, sal sódica	500	9,0
		250	9,0
		100	7,5
		50	9,0
15		25	8,0
	4-(2-n-propilpiperidino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	9,0
		100	9,0
		50	9,0
20		25	8,5
	4-(ciclopropilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	50 ⁰	9,0
		250	9,0
		100	9,0
25		50	7,0

EJEMPLO 11

30

380609 27 JUN 1970



Evaluación de compuestos contra el picudo del
algodón

5 Se evaluaron diversos compuestos de la presente
 invención según el método de ensayo antes descrito contra
 el picudo del algodón. Los compuestos así evaluados, las
 cantidades empleadas, y los resultados de las evaluacio-
 nes, son según se exponen en la tabla siguiente. Cuando
 10 se llevó a cabo más de una evaluación, el resultado indi-
 cado para tal cantidad es una media de los varios resul-
 tados.

20 T A B L A VIII

Compuesto	Cantidad en ppm	Clasificación de toxicidad contra el picudo del al- godón
4-(1,1,3,3-tetrametilbutilamino) -5,7-dinitro-2-trifluorometilben- zimidazol	500	9,0
	250	7,5
	100	8,0
	50	7,0
4-(neopentilamino)-5,7-dinitro-2- trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
	250	9,0
	100	7,5
4-(<u>terc</u> -butilamino)-5,7-dinitro-2- trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
	250	9,0



T A B L A VII (Cont.)

5	Compuesto	Cantidad en ppm	Clasificación de toxicidad contra el picudo del al godón
		100	9,0
		50	9,0
101		25	8,5
	4-(2-propinilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	6,0
		250	9,0
		100	8,5
15	4-(1-etil-1-metil-n-propilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	8,5
		250	8,5
		100	8,5
		50	7,5
20	4-(1,2,2-trimetil-n-propilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	8,5
		250	9,0
		100	8,5
		50	8,0
		25	9,0
25	4-(<u>sec</u> -butilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	8,0
		100	6,5
		50	8,0
		25	8,0
30			

380609



27 JUN 1971

T A B L A VII (Cont.)

	Compuesto	Cantidad en ppm	Clasificación de toxicidad contra el picudo del al godón
5			
	4-(dodecilamino)-5,7-dinitro-2- trifluorometilbenzimidazol	500	8,0
		250	9,0
		100	9,0
10			
	4-(ciclopropilamino)-5,7-dinitro- 2-trifluorometilbenzimidazol	500	9,0
		250	8,5
		100	9,0
		50	7,5

15

20

25

30

Además de la actividad aracnida e insecticida, un cierto número de los compuestos de la presente invención presentan actividad nematocida. Un compuesto que presenta esta actividad es el 4-terc-butil-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol en marcado grado. Para emplear este u otros compuestos de la presente invención para fines nematocidas, se distribuye en el terreno una dosis nematocida del compuesto o compuestos. En general, se obtienen buenos resultados con cantidades de distribución de 1,12 o menos a 11,2 o más kg/Ha, y en una sección recta del terreno tal que proporcione la presencia en ella de una concentración nematocida del compuesto o compuestos activos. Se pueden usar compuestos sin modificar; sin embargo, como en el caso de la actividad aracnida e insecticida,



ticida, generalmente se prefiere emplear una composición - que comprende la sustancia activa y uno o más coadyuvantes, tales como agentes dispersantes tensoactivos, sólidos inertes finamente divididos, líquidos, y similares.

5 En operaciones representativas, se evaluó la actividad del 4-(terc-butilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol contra el nematodo de los nudos de las raíces (Meloidogyne incognita acrita). Para estas evaluaciones, el compuesto fué formulada por métodos normales.

10 Se pusieron en cada uno de varios jarros 100 g de tierra arenosa seca, no estéril, y la tierra de cada jarro fué inoculada con 5 ml de suspensión de larvas de nematodos. Se hizo una indentación en la tierra de cada jarro, y se pusieron en cada una 3 g de gránulos de sílice de diatomeas (Celatom MP-78). Estos gránulos fueron im-
15 pregnados luego con 2 ml de solución de ensayo que contenía el 4-(terc-butilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol en concentración equivalente a 22,4, 11,2, 5,6 -
20 2,8 kg/Ha (calculado en base a diseminación). Los jarros fueron agitados primero a mano durante unos pocos segundos, y luego fueron puestos en un tambor durante varios minutos, para incorporar a fondo la inoculación y el producto químico del ensayo.

25 La tierra infestada de nematodos y tratada fué transferida luego a tiestos de plástico de 64 mm, se plantaron varias semillas de pepino, y se cubrieron hasta una profundidad de 13 mm. Los tiestos fueron llevados luego a un banco de invernadero, donde fueron puestos dentro de tiestos de arcilla de 64 mm incrustados en arena. El
30 banco recibía calor por abajo, y alumbrado suplementario -

380609 27



de luces fluorescentes con tiempos controlados. La temperatura del invernadero fué fijada a 26°C. Todos los tientos fueron regados según fuese necesario. La duración -- del ensayo fué 21 días. Al final de los 21 días se obser-
 5 varon las plantas para determinar la clasificación de la -- enfermedad, según una escala de 1 a 5, con 1 = enfermedad grave y 5 = nada de enfermedad. Los resultados fueron como sigue:

10	<u>kg/Ha</u>	<u>Clasificación de la enfermedad</u>
	22,4	5
	11,2	4
	5,6	4
15	2,8	4

Se observó una ligera clorosis en las plantas tratadas con 5,6 y 2,8 kg/Ha.

20 En otras evaluación, se ensayó 4-(terc-butilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol contra el nematodo del tallo (Ditylenchus dipsaci).

25 Se pusieron en cada uno de un cierto número de -- tientos de plástico de 64 mm 125 g de arena seca no esté-- ril, y en cada tiesto se plantaron 25 semillas de alfalfa var. DuPuits. Los tientos fueron inoculados aplicando -- una suspensión de 10 ml de nematodos sobre cada uno, y cubriendo luego cada tiesto inmediatamente con 25 g de are--
 30 na. El 4-(terc-butilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometil-- benzimidazol, formulado en formulaciones líquidas usuales



que solo variaban en la concentración del compuesto, fué --
 aplicado a cada tiesto como tratamiento de empapamiento --
 de superficie. Este tratamiento proporcionó cantidades de
 aplicación equivalentes a 22,4, 11,2 ó 5,6 kg/Ha, calcula-
 do en base a diseminación.

Todos los tiestos fueron llevados al invernade--
 ro y puestos en un carro durante la duración del ensayo, --
 7 a 10 días. Al final de este periodo, todas las plantas
 fueron evaluadas para determinar la presencia de síntomas
 de enfermedad, usando una escala de clasificación de enfer-
 medad de 1 = grave a 5 = nada de enfermedad. Los resulta-
 dos fueron como sigue:

	<u>kg/Ha</u>	<u>Clasificación de la enfermedad</u>
25	22,4	4
	11,2	4
	5,6	4

20 No se observó fitotoxicidad.

Esta solicitud que corresponde a la presentada --
 en los Estados Unidos de América, bajo el número 833.685,
 el 16 de junio de 1.969, se acoge a los beneficios del ar-
 tículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



REIVINDICACIONES

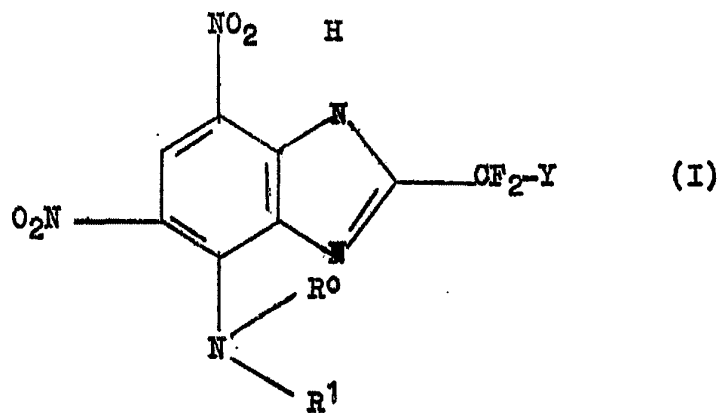
5

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

10

1.- Procedimiento para preparar un compuesto de benzimidazol de fórmula

15



20

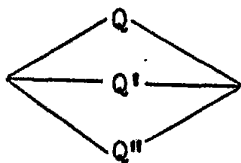
donde Y representa (a) hidrógeno, (b) cloro, (c) fluor, (d) trifluorometilo, o (e) pentafluoroetilo; y donde

25

(a) cuando se consideran por separado cada uno de los grupos R^0 y R_1 , cada uno de ellos representa independientemente, sujeto a la limitación de que al menos uno de los grupo R^0 y R^1 contenga más de 1 átomos de carbono, y de que R^0 y R^1 juntos contengan menos de 14 áto-

mos de carbono: (1) hidrógeno, (2) alcoholo, (3) alque-
 nilo que contiene más de 2 átomos de carbono, (4) alqui-
 nilo que contiene más de 2 átomos de carbono, (5) (fluoro
 alcohol)metilo en el que el alcoholo es de C_1 a C_7 , am-
 bos inclusive, y lleva al menos 1 átomos de fluor, (6) -
 cicloalcoholo de C_3 a C_8 , ambos inclusive, (7) cicloal-
 cohil-alcoholo inferior, donde el cicloalcoholo es de C_3
 a C_8 , ambos inclusive, y el alcoholo inferior es de C_1 -
 a C_4 , ambos inclusive, (8) alcoholo inferior-cicloalco-
 hilo, donde el cicloalcoholo y el alcoholo inferior son
 según se han definido en el anterior resto candidato, --
 (9) adamantilo, (10) bencilo, (11) bencilo sustituido en
 el que cada sustituyente es alcoholo inferior, alcoxi --
 inferior, halo, nitro, trifluorometilo o ciano, habien-
 do de 1 a 5 sustituyentes, ambos inclusive, cuando cada
 sustituyente es alcoholo inferior, alcoxi inferior o ha-
 lo, y habiendo no más de 2 sustituyentes cuando un sus-
 tituyente es nitro, trifluorometilo o ciano, (12) deca-
 hidronaftilo, ó (13) norborailo; o (b) cuando se consi-
 deran conjuntamente R^0 y R^1 , constituyen junto con el --
 átomo de nitrógeno al que están unidos un radical hetero
 cíclico que es: (1) piperidino, (2) hexahidroazopino, -
 (3) octahidroazocico, (4) piperidino sustituido con de --
 1 a 3, ambos inclusive, sustituyentes alcoholo inferior
 C_1 a C_4 , no siendo mayor de 6 el número total de átomos
 de carbono de todos los sustituyentes, (5) 1,2,3,4-tetra
 hidroquinolilo, (6) decahidroquinolilo, (7) 1,2,3,4-te-
 trahidroisoquinolilo, (8) decahidroisoquinolilo, ó (9) -
 azabiccicloalcanilo de fórmula:

380609

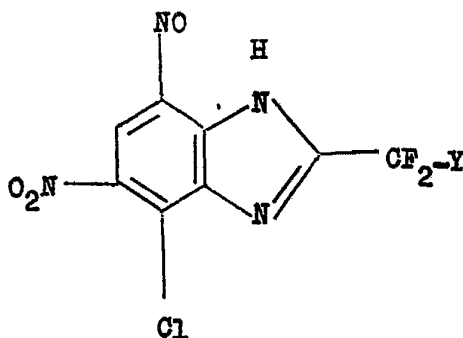


5

donde Q representa $(-CH_2)_2$ o $(-CH_2)_3$; Q' representa $-CH_2-$ ó $(-CH_2)_2$ y Q'' representa $-N(-CH_2)_2$ ó $-CH_2-N-CH_2-$; y las sales de metal alcalino y metal alcalinotérreo de dichos compuestos que se caracteriza por hacer reaccionar un 4-cloro-5,7-dinitro-2-(alfa,alfa-difluoroalcohilo)benzimidazol de fórmula:

10

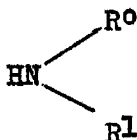
15



20

con una amina de fórmula:

25



donde Y, R⁰ y R¹ tienen el mismo significado que en la reivindicación 1, en presencia de un aceptor de haluro de hidrógeno.

30



2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el aceptor de haluro de hidrógeno es una amina terciaria o una porción adicional de la amina reaccionante.

5 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el compuesto reaccionante se hace reaccionar con un alcóxido de metal alcalino o un óxido alcalinotérreo.

10 4.- Procedimiento para preparar composiciones insecticidas, caracterizado porque se incorpora de un diluyente inerte y/o un agente tensioactivo, un compuesto elegido de entre los compuestos obtenidos por el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 - 3 precedentes.

15 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el compuesto empleado es 4-isopropilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol, 4-(neopentilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol, 4-(terc-butilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol, 4-(1-etil-1-metil-n-propilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol, 4-(1,1,3,3-tetrametilbutilamino)-4,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol, 4-(diisopropilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol, 4-(1,2,2-trimetil-n-propilamino)-5,7-dinitro-2-trifluoro
20 metilbenzimidazol ó 4-(terc-pentilamino)-5,7-dinitro-2-trifluorometilbenzimidazol.

6.- Procedimiento para preparar un compuesto de benzimidazol.

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

380609 25 NOV 1972



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

Madrid,

25 NOV. 1972

P.A.

Alberto C. Elizaburu
Alberto C. Elizaburu

23.11.72
MCM