

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

52902

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 03. II. 1965 (P 107 255)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25. II. 1967

Kl. 45 1, 9/22

MKP A 01 n 9/22

UKD

Współtwórcy wynalazku: Geoffrey Tattersall Newbold, Albert Percival
Właściciel patentu: Fisons Pest Control Limited, Harston (Wielka Brytania)

Środek do zwalczania szkodników, zwłaszcza środek chwastobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek do zwalczania szkodników, zwłaszcza środek chwastobójczy, przeznaczony do stosowania w rolnictwie, który jako składnik czynny zawiera podstawiony benzimidazol o wzórze 1, w którym R^1 oznacza wodór, niższą grupę alkilową lub $COOR^6$, gdzie R^6 oznacza alkil np. zawierający 1–6 atomów węgla, taki np. jak metyl, etyl albo propyl, podstawiony alkil np. chlorometyl lub bromoetyl, aryl np. fenyl lub naftyl albo podstawiony aryl np. toyl lub ksyl, a R^2 , R^3 , R^4 , R^5 są takie same lub różne i oznaczają: wodór, alkil, zawierający 1–6 atomów węgla, jak np. metyl, etyl lub propyl, grupę hydroksylową, alkoksyłową np. metoksyłową, etoksyłową lub butoksyłową, nitrową chlorowec np. chlor, brom lub fluor, grupę chlorowco-podobną np. cyjanową, tiocyjanową, izotiocyanową lub azydową, podstawiony alkil np. trójfluorometyl, chlorometyl, bromometyl, trójchlorometyl, hydroksymetyl, 2-chloroetyl, 2-hydroksyetyl lub 2-metoksyetyl, grupę karboksylową, zestryfikowaną lub zamidowaną grupę karboksylową jedno lub dwupodstawioną przy azocie, zamidowaną grupę karboksylową, grupę aminową lub jedno albo dwupodstawioną grupę aminową np. metyloaminową, dwumetyloaminową, acetyloaminową, trójfluoroacetyloaminową, grupę tiolową, alkitiolową i ich utleniane pochodne np. o wzórze SOR^7 albo SO_2R^7 w którym R^7 jest alkilem, resztą kwasu sulfonowego ewentu-

2

alnie zestryfikowaną lub zamidowaną i pierścień heterocykliczny związany z benzimidazolem przez atom azotu, a X oznacza rodnik trójfluorometylowy lub pięciofluoroetylowy.

5 Przedmiotem wynalazku jest fizjologicznie czynna substancja, która zawiera podany powyżej podstawiony benzimidazol i przynajmniej jeden składnik wydzielony z grupy zawierającej nośniki, czynniki zwilżające, obojętne rozcieńczalniki i rozpuszczalniki.

10 We wzorze 1 przynajmniej jedna z grup R^2 – R^5 jest pierścieniem heterocyklicznym powiązanym z benzimidazolem atomem azotu. Pierścieniem heterocyklicznym może być morfolina, piperidyna, piperazyna, N'-alkilo-piperazyna i N'-arylo-piperazyna. Innymi grupami R^2 – R^5 może być np. chlor. We wzorze 1 zastosowano również jako R^1 grupę karboalkoksy. Poniżej podaje się przykłady niektórych związków stosowanych jako substancja czynna: 1-karboetoksy-4,5,6(5,6,7)-trójchloro-2-trójfluorometylobenzimidazol; 1-karboizopropoksy-4,5,6(5,6,7)-trójchloro-2-trójfluorometylobenzimidazol; 1-karbofenoksy-4,5,6(5,6,7)-trójchloro-2-trójfluorometylobenzimidazol i 1-karbometoksy-4,5,6(5,6,7)-trójchloro-2-trójfluorometylobenzimidazol.

25 W przypadku, gdy R^1 jest wodorem, jako substancję czynną można stosować następujące związki.
30 4,5,6,7-czterochloro-2-trójfluorometylobenzimidazol,

4,5,6-trójjchloro-2-trójjfluorometylobenzimidazol,
 4,5,7-trójjchloro-2-trójjfluorometylobenzimidazol,
 4,5-dwuchloro-2-trójjfluorometylobenzimidazol,
 4,6-dwuchloro-2-trójjfluorometylobenzimidazol,
 4,7-dwuchloro-2-trójjfluorometylobenzimidazol,
 4-nitro-6-chloro-2-trójjfluorometylobenzimidazol,
 4-chloro-6-nitro-2-trójjfluorometylobenzimidazol,
 4-chloro-2-trójjfluorometylobenzimidazol,
 4-bromo-5,6,7-trójjchloro-2-trójjfluorometylobenzimidazol,
 4,6,7-trójjchloro-5-metylo-2-trójjfluorometylobenzimidazol,
 4,5,6-trójjchloro-2-pięćiofluorometylobenzimidazol,
 5-nitro-2-pięćiofluorometylobenzimidazol i morfolino-trójjchloro-2-trójjfluorometylobenzimidazol.

Gdy R^1 jest alkilem, wówczas jako substancję czynną można stosować np. 4,5,6,7-czterochloro-1-metylo-2-trójjfluorometylobenzimidazol.

Podstawione benzimidazole można otrzymać działając na fenylendwuaminę kwasem trójjfluorooctowym, chlorkiem kwasu trójjfluorooctowego, bezwodnikiem kwasu trójjfluorooctowego, trójjfluoroacetoamidem, kwasem pięćiofluoropropionowym, chlorkiem kwasu pięćiofluoropropionowego, bezwodnikiem kwasu pięćiofluoropropionowego albo pięćiofluoropropionoamidem.

W przypadku, gdy przynajmniej jednym z podstawników jest pierścień heterocykliczny, fenylendwuaminę otrzymuje się przez działanie 1,2,3,4-czterochloro-5,6-dwunitrobenzenu na drugorzędową aminę cykliczną i następnie w utworzonym podstawionym heterocyklicznym związku N-(trójjchloro-o-dwunitrofenylowym) przeprowadza się redukcję dwóch sąsiadujących grup nitrowych do grup aminowych.

W przypadku, gdy R^1 stanowi grupę karboksylową, substancję czynną otrzymuje się według schematu 1 przez działanie chloromrówczanem na sól metalu alkalicznego pochodnej benzimidazolu. Na schemacie 1 symbole R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 i X mają znaczenie podane powyżej, zaś M jest metalem alkalicznym.

Alternatywnie związki takie można otrzymywać działając chloromrówczanem na odpowiadające pochodne benzimidazolu w obecności zasady, takiej jak trójjetyloamina.

Podstawione benzimidazole, zawierające grupy nitrowe razem z innymi podstawnikami, takimi jak chlorowec, można otrzymać przez nitrowanie odpowiedniego benzimidazolu.

Podstawione benzimidazole, zawierające jedną grupę aminową, można otrzymać przez redukcję odpowiedniego benzimidazolu, podstawionego grupą nitro.

Związki, w których R^1 jest alkilem, otrzymuje się przez działanie środkiem alkilującym, jak halogenek alkilu, siarczan dwumetylu lub diazometan na 2-trójjfluorometylo- albo 2-pięćiofluorometylobenzimidazol, albo przez działanie bezwodnikiem kwasu trójjfluorooctowego, chlorkiem kwasu trójjfluorooctowego, bezwodnikiem kwasu pięćiofluoropropionowego lub chlorkiem kwasu pięćiofluoropropionowego na N-alkilo-o-fenylodwuaminę, którą otrzymuje się przez redukcję N-alkilo-o-

-nitroaniliny, używając jako środka redukującego dwutlenianu sodu lub chlorku cyny.

Jako substancję czynną środka według wynalazku stosuje się również sole podstawionych benzimidazoli, takie jak sole amonowe, sole metali np. sodu, potasu, wapnia, cynku, miedzi i magnezu, sole amin np. metyloaminy, etyloaminy, dwumetyloaminy, trójjetyloaminy, etanoloaminy, trójjetanoloaminy i benzyloaminy, szczególnie sole metali alkalicznych, które najczęściej występują w postaci krystalicznego ciała stałego, łatwo rozpuszczalnego w wodzie.

Sole te otrzymuje się działając na benzimidazol rozpuszczony lub zawieszony w wodzie lub mieszaninie wodnoorganicznej związkami metali alkalicznych np. wodorotlenkami lub aminami. Sole metali można otrzymać również na drodze reakcji podwójnej wymiany np. między solą metalu alkalicznego benzimidazolu i solą metalu. Tak więc niektóre spośród podstawionych benzimidazoli posiadają charakter zasadowy i mogą tworzyć sole z silnymi kwasami np. kwasem solnym.

Wyżej wymienione związki wprowadza się jako substancję czynną do środka według wynalazku. Ze względu na ich zdolność niszczenia szkodliwych organizmów stosuje się je do zwalczania np. owadów, grzybów, mięczaków, zwłaszcza zaś do niszczenia chwastów. Niektóre z wyżej opisanych związków posiadają słabe właściwości toksyczne dla ssaków.

Rozpuszczalne w wodzie sole podstawionych benzimidazoli stosuje się jako roztwory wodne z użyciem lub bez użycia czynników zwilżających albo dyspergujących, rozpuszczalników organicznych itp., korzystnie w połączeniu z czynnikiem zwilżającym.

Można również podstawione benzimidazole lub ich sole rozpuszczać w nie mieszającym się z wodą rozpuszczalniku, takim jak np. wysoko wrzące węglowodory, zawierającym rozpuszczone środki emulgujące, które po dodaniu roztworu do wody, działają jako samoemulgatory.

Podstawione benzimidazole lub ich sole mogą być także zmieszane z środkiem zwilżającym z dodatkiem lub bez dodatku obojętnego środka rozcieńczającego w celu wytworzenia proszku, dającego się zwilżać, rozpuszczać lub zdyspergować w wodzie.

Można je także mieszać z obojętnym środkiem rozcieńczającym w celu utworzenia produktu stałego albo sproszkowanego. Jako obojętne środki rozcieńczające, z którymi można łączyć podstawione benzimidazole lub ich sole, wymienia się przykładowo stałą sproszkowaną substancję np. glinę, piasek, talk, miki, nawóz mineralny.

Jako środki zwilżające stosuje się związki anionowo czynne, jak np. mydła, sole estrów kwasu siarkowego i tłuszczów, takie jak siarczan sodowo-dodecyłowy, siarczan sodowo-oktodecyłowy i siarczan sodowo-cetyłowy, sulfoniany, takie jak alkilobenzenosulfonian lub butylonaftalenosulfonian oraz produkt kondensacji kwasu olejowego i N-metylo-tauryny.

Srodki zwilżające mogą także obejmować niejonowe substancje powierzchniowo czynne, jak np. produkty kondensacji z tlenkiem etylenu kwasów tłuszczowych, alkoholi alifatycznych, podstawionych grupami alifatycznymi fenoli oraz estry tłuszczowe i estery cukrowe lub alkoholi wielowodorotlenowych, lub produkty kondensacji z tlenkiem etylenu oraz produkty znane jako kopolimery tlenku etylenu i tlenku propylenu. Srodki zwilżające mogą także zawierać substancje kationowo czynne, takie jak np. bromek cetylotrójmetylamonniowy itp.

Jako środek zabójczy dla mięczaków stosuje się granulki lub tabletki zawierające benzimidazol, wytworzone przy użyciu gipsu modelarskiego, które rozsypuje się w wodzie w miejscu przebywania mięczaków i z których następuje wylugowanie benzimidazolu.

Benzimidazole mogą być również rozpuszczane w olejach, takich jak np. olej napędowy lub smarowy, z dodatkiem środka zwilżającego, takiego jak kwas olejowy. Tak otrzymanymi preparatami pokrywa się powierzchnię wody.

Benzimidazole można również dodawać do jadalnych substancji, atrakcyjnych dla mięczaków i owadów, którymi są: grzyby, makuchy, odpady owocowe, mąka z lucerny, zboża, produkty zbożowe, cukry, jarzyny i ich przetwory, otręby, biszkopty itp.

Srodki według wynalazku, oprócz podstawowych benzimidazoli albo ich soli, mogą zawierać dodatkowo inne związki chwastobójcze, owadobójcze, grzybobójcze i zabójcze dla mięczaków.

W niżej podanych przykładach opisano zarówno sposób otrzymywania substancji czynnej jak też srodki według wynalazku. Ilości składników, o ile nie zaznaczono inaczej, podane są w częściach i procentach wagowych.

Przykład I. 50 części 3,4,5,6-czterochloro-o-fenilenodwuaminy i 62 części kwasu trójfluorooctowego podgrzewa się przez 16 godzin w temperaturze 100°C, chroniąc przed wpływem wilgoci. Nadmiar kwasu trójfluorooctowego i powstałej w czasie reakcji wody usuwa się pod zmniejszonym ciśnieniem, a resztę wiąże stałym wodorotlenkiem sodu przy jednoczesnym zastosowaniu wysokiej próżni. Pozostałą zestaloną substancję rozdrabnia się i ogrzewa do wrzenia z 3500 częściami benzenu.

Wrzący roztwór filtruje się, aby oddzielić części nierozpuszczone, oczyszcza się za pomocą węgla drzewnego i pozostawia do krystalizacji. Wykrystalizowany w postaci drobnych igieł 4,5,6,7-czterochloro-2-trójfluorometylobenzimidazol (33,3 części, 50% wydajności) posiada punkt topnienia 285°C, nie zmieniający się przy dalszej rekrytalizacji. Analiza — stwierdzono: C — 30,90%, H — 0,30%, Cl — 43,0%, F — 17,10%, N — 8,55%. $C_6HCl_4F_3N_2$ teoretycznie zawiera: C — 29,66%, H — 0,31%, Cl — 43,78%, F — 17,60%, N — 8,65%.

W analogiczny sposób przeprowadza się syntezę niżej podanych związków. 4,5,6-trójchloro-2-trójfluorometylobenzimidazolu (temperatura topnienia 226—228°C) oraz 4,5,7-trójchloro-2-trójflu-

orometylobenzimidazolu (temperatura topnienia 240—242°C).

Przykład II. 17,6 części 3,4-dwuchloro-o-fenilenodwuaminy ogrzewa się na łaźni wodnej przez całą noc z 10 częściami kwasu trójfluorooctowego. Zabezpieczenie przed wpływem wilgoci stanowi rurka z chlorkiem wapnia. Przereagowaną mieszaninę rozpuszcza się następnie w 250 częściach 10% roztworu wodorotlenku sodu i filtruje w celu oddzielenia części nierozpuszczonych. Przez zakwaszenie alkalicznego filtratu wytrąca się czerwono-brunatny osad, który zostaje odsączony, przemyty wodą i wysuszony.

Otrzymane suche ciało stałe (23,5 części) przekształca się z 75% etanolu przy użyciu węgla drzewnego i otrzymuje 4,5-dwuchloro-2-trójfluorometylobenzimidazol w postaci stałej (17 części, 62% wydajności) o barwie zbliżonej do białej i punkcie topnienia 213—214°C. Analiza — stwierdzono: C — 37,95%, H — 1,25%, N — 11,05%, Cl — 27,55%, $C_6H_2Cl_2F_3N_2$ teoretycznie zawiera: C — 37,67%, H — 1,19%, N — 10,98%, Cl — 27,81%.

W analogiczny sposób przeprowadzono syntezę niżej podanych związków: 4,6-dwuchloro-2-trójfluorometylobenzimidazol (temperatura topnienia 175—177°C), 4,7-dwuchloro-2-trójfluorometylobenzimidazol (temperatura topnienia 273—274°C), 4-nitro-6-chloro-2-trójfluorometylobenzimidazol (temperatura topnienia 148—150°C), 4-chloro-6-nitro-2-trójfluorometylobenzimidazol (temperatura topnienia 206—208°C), 5,6-dwuchloro-2-trójfluorometylobenzimidazol (temperatura topnienia 244—245°C), 4-bromo-5,6,7-trójchloro-2-trójfluorometylobenzimidazol (temperatura topnienia 260—262°C), 4-chloro-2-trójfluorometylobenzimidazol (temperatura topnienia 159—161°C), chlorowodorek 5,6-dwumetoksy-2-trójfluorometylobenzimidazolu (temperatura topnienia 211—212°C), 5,6-dwunitro-2-trójfluorometylobenzimidazol (temperatura topnienia 242—243°C), 4,7-dwubromo-2-trójfluorometylobenzimidazol (temperatura topnienia 267—270°C), 5-cyjano-2-trójfluorometylobenzimidazol (temperatura topnienia 192°C), 4,6,7-trójchloro-5-metylo-2-trójfluorometylobenzimidazol (sublimuje w temperaturze około 145°C).

Przykład III. 16,4 części kwasu pięciofluoropropionowego dodaje się do 10,5 części 3,4,5-trójchloro-o-fenileno-dwuaminy i całość podgrzewa się przez 15 godzin na łaźni wodnej. Powstały osad miesza się z 10% wodnym roztworem wodorotlenku sodu i odsąca od nierozpuszczalnej, nieprzereagowanej dwuaminy. Alkaliczny roztwór zobojętnia się prawie całkowicie przez dodanie stężonego kwasu solnego, a następnie zakwasza, dodając lodowaty kwas octowy. Otrzymaną brunatną substancję oleistą wyekstrahuje się za pomocą benzenu, a następnie roztwór ten oczyszcza się, dodając węgiel drzewny i ekstrahuje amoniakiem o gęstości 0,880 g/cm³. Alkaliczny wyciąg zobojętnia się stężonym kwasem solnym a następnie zakwasza lodowatym kwasem octowym.

Wytrącony osad odsąca się i przekształca-

wuje z toluenu, otrzymując 4,5,6-trójkloro-2-pięciofluoroetylobenzimidazol (4 części, 25% wydajności) o temperaturze topnienia 206–207,5°C. Analiza — stwierdzono: N — 8,75%, Cl — 32,40%, $C_6H_2Cl_3F_5N_2$ teoretycznie zawiera: N — 8,5%, Cl — 32,28%. W ten sam sposób została przeprowadzona synteza niżej podanych związków: 5-nitro-2-pięciofluoroetylobenzimidazol (temperatura topnienia 140–141°C), 4-nitro-6-chloro-2-pięciofluoroetylobenzimidazol (temperatura topnienia 113–115°C), 4,6,7-trójkloro-5-metylo-2-pięciofluoroetylobenzimidazol (temperatura topnienia 260–265°C).

Przykład IV. 11 g dwuchlorowodoru 3-amino-5-merkaptofenylenodwuaminy poddaje się przez osiem godzin działaniu 12 mililitrów kwasu trójfliuorooctowego. Stały produkt, zawierający 2-trójfliuorometylo-4-trójfliuoroacetoamido-6-merkaptobenzimidazol, odfiltruje się, przemywa niewielką ilością kwasu trójfliuorooctowego i przekryształowuje z benzenu. Otrzymuje się 4 g kryształicznego produktu o temperaturze topnienia 229–231°C.

Przykład V. Z 25 części 4,5,6-trójkloro-2-trójfliuorometylobenzimidazolu, 3,35 części wodorotlenku sodu i 100 części wody sporządza się roztwór wodny soli sodowej wymienionego benzimidazolu. Obecna w roztworze sól nie krystalizuje w temperaturze poniżej 0°C. Roztwór odparowuje się i przez oziębienie krystalizuje sól sodowa 4,5,6-trójkloro-2-trójfliuorometylobenzimidazolu. Analiza: Stwierdzono: C — 30,75%, H — 0,39%, N — 9,06%, Cl — 33,98%, F — 18,16%, Na — 7,42%. $C_6H_2Cl_3F_5Na$ teoretycznie zawiera: C — 30,85%, H — 0,32%, N — 9,0%, Cl — 34,16%, F — 18,30%, Na — 7,38%.

Przykład VI. Z 30 części 2,5-dwu(trójfliuorometylo)-benzimidazolu, 30 części przemysłowego etanolu, 4,8 części wodorotlenku sodu i 80 części wody sporządza się roztwór, z którego przez oziębienie wytrącają się kryształy soli sodowej wymienionego benzimidazolu. Analiza — stwierdzono: F — 41,10%, Na — 8,45%, $C_6H_2F_3N_2Na$ teoretycznie zawiera: F — 41,29%, Na — 8,33%.

Przykład VII. 29 części 4,5,7-trójkloro-2-trójfliuorometylobenzimidazolu rozpuszcza się wstrząsając w 100 częściach 10% wodnego roztworu trójmetyloaminy, otrzymując wodny roztwór soli trójmetyloaminowej 4,5,7-trójkloro-2-trójfliuorometylobenzimidazolu.

Przykład VIII. 22 części 5-chloro-2-trójfliuorometylobenzimidazolu, 6 części wodorotlenku potasu, 30 części alkoholu metylowego i 70 części wody ogrzewa się razem, otrzymując roztwór, z którego po częściowym odparowaniu i oziębieniu wytrącają się kryształy soli potasowej 5-chloro-2-trójfliuorometylobenzimidazolu. Analiza. Stwierdzono: C — 37,21%, H — 1,19%, N — 10,86%, Cl — 13,93%, K — 14,77%. $C_6H_2ClF_3N_2K$ zawiera teoretycznie C — 37,15%, H — 1,17%, N — 10,83%, Cl — 13,89%, K — 15,09%.

Przykład IX. 23,1 g 5-nitro-2-trójfliuorometylobenzimidazolu rozpuszcza się w 200 ml abso-

lutnego alkoholu, dodaje się platynowy katalizator Adamsa i przepuszcza wodór tak długo, dopóki nie zostaną zaabsorbowane 3 mole tego wodoru a barwa roztworu z początkowej czerwono-brązowej zmieni się na zieloną. Alkohol usuwa się stosując destylację próżniową w temperaturze 80°C. Otrzymaną czarną, oleistą pozostałość rozpuszcza się w 40 ml bezwodnego eteru i przepuszcza przez nią suchy gazowy chlorowódor do całkowitego wytrącenia osadu. Osad odfiltruje się, przemywa eterem, suszy i przekryształowuje ze stężonego kwasu solnego, otrzymując 20 g chlorowodoru 5-amino-2-trójfliuorometylobenzimidazolu o temperaturze topnienia 262°C, w której następuje jednocześnie rozkład. Analiza. Stwierdzono: C — 34,80%, H — 3,05%, Cl — 25,75%, N — 15,40%. $C_6H_2Cl_2F_3N_2$ teoretycznie zawiera: C — 35,04%, H — 2,92%, Cl — 25,91%, N — 15,33%.

Przykład X. Do mieszaniny złożonej z 15,5 g 4,5,6-trójkloro-2-trójfliuorometylobenzimidazolu i 9,0 ml stężonego kwasu siarkowego dodaje się w porcjach 1 mililitrowych 18 ml dymiącego kwasu azotowego. Po rozpoczęciu reakcji mieszaninę umieszcza się na łaźni olejowej na przeciąg jednej godziny, po czym mieszaninę ochładza się i wlewa do lodu. Wytrącony osad odfiltruje się, przemywa wodą i dodaje się do niego w nadmiarze sody kaustycznej. Otrzymany roztwór filtruje się, a otrzymany filtrat neutralizuje kwasem solnym i kwasem octowym. Powstały osad odfiltruje się, przemywa wodą, suszy i przekryształowuje z benzenu, otrzymując 12,8 g 4,5,6-trójkloro-7-nitro-2-trójfliuorometylobenzimidazolu o temperaturze topnienia 221–223°C. Analiza. Stwierdzono: C — 28,40%, H — 0,30%, Cl — 31,35%, N — 12,55%. $C_6HCl_3F_3N_3O_2$ teoretycznie zawiera: C — 28,73%, H — 0,30%, Cl — 31,79%, N — 12,56%.

W podobny sposób otrzymano 4,6,7-trójkloro-5-nitro-2-trójfliuorometylobenzimidazol o temperaturze topnienia 225°C.

Przykład XI. Roztwór składający się z 10 części 2,3,4,5-czterochloro-6-nitro-N-etyloaminy i 80 części etanolu podgrzewa się do punktu rosy i przy stałym mieszanii dodaje się 20 części dwutlenianu sodu w 20 częściach wody. Podgrzewanie kontynuuje się przez 1,5 godziny, po czym dodaje się znowu 20 części dwutlenianu sodu w 20 częściach wody. Po dalszym półgodzinnym ogrzewaniu roztwór zatęży się w próżni, ekstrahuje eterem i przemywa wodą. Otrzymuje się 6 części (66% wydajności) 3,4,5,6-czterochloro-N-etylo-o-fenylo-dwuaminy o temperaturze topnienia 37–39°C. Następnie 6 części tego produktu ogrzewa się z 13,1 częściami kwasu trójfliuorooctowego przez 3,5 godziny. Po oziębieniu otrzymuje się kryształy o barwie purpurowej. Kryształy te wytrąca się z wodą. Rekrystalizacja z etanolu daje 4,6 części (59% wydajności) 1-etylo-2-trójfliuorometylo-4,5,6,7-czterochlorobenzimidazolu w postaci kryształów o barwie białej i o temperaturze topnienia 146–148°C. Analiza. Stwierdzono: C — 34,25%, H — 1,25%, Cl — 40,50%, F — 16,40%, N — 8,10%. $C_{10}H_5Cl_4F_2N_2$ teoretycznie zawiera

C — 34,11%, H — 1,43%, Cl — 40,30%, F — 16,20%, N — 7,96%.

Przykład XII. Stosując metodę opisaną w przykładzie XI redukuje się 2,3,4,5-czterochloro-6-nitro-N-butyloanilinę do 3,4,5,6-czterochloro-N-butylo-o-fenyldwuaminy (78% wydajności) o temperaturze topnienia 42–43°C, w której zamyka się pierścień, działając kwasem trójfluorooctowym. W końcowym efekcie otrzymuje się 1-butylo-2-trójfluorometylo-4,5,6,7-czterochlorobenzimidazol (59% wydajności) o temperaturze topnienia 83–84°C.

Przykład XIII. Roztwór składający się z 16,2 części 2-trójfluorometylo-4,5,6,7-czterochlorobenzimidazolu w 25 częściach 10% wodnego wodorotlenku sodu zadaje się, mieszając, 6,3 częściami siarczanu dwumetylu. Przy stałym mieszaniną dodaje się jeszcze następnie 40 części wody i mieszaninę ogrzewa w temperaturze wrzenia przez 90 minut. Przereagowaną mieszaninę dodaje się do nadmiaru 10% wodnego roztworu wodorotlenku sodu i miesza.

Nierozpuszczalne części odfiltrowuje się, przemycywa wodą i suszy. Po przekrystalizowaniu z etanolu otrzymuje się 1-metylo-2-trójfluorometylo-4,5,6,7-czterochlorobenzimidazol (8,8 części, 52% wydajności) w postaci żółtych kryształów o temperaturze topnienia 214–215°C. Analiza. Stwierdzono: C — 32,05%, H — 1,00%, Cl — 41,85%, N — 8,50%. $C_8H_5Cl_4F_3N_2$ teoretycznie zawiera: C — 31,98%, H — 0,89%, Cl — 41,98%, N — 8,29%.

Przykład XIV. Roztwór, składający się z 15 części 4,5,6-trójchloro-2-trójfluorometylobenzimidazolu w 100 częściach 10% wodnego roztworu wodorotlenku sodu, oziębia się w lodzie i dodaje kroplami, stale mieszając, w ciągu 30 minut — 6,5 części siarczanu dwumetylu. Mieszaninę ogrzewa się przez dwie godziny, oziębia i stały produkt odfiltrowuje, przemycyując początkowo 25% roztworem wodnym wodorotlenku sodu, a następnie wodą. Po wysuszeniu przekrystalizowuje się z etanolu, otrzymując 1-metylo-2-trójfluorometylo-4,5,6 (5,6,7)-trójchlorobenzimidazol (3,5 części) o temperaturze topnienia 194–195°C. Analiza. Stwierdzono: C — 35,53%, H — 1,48%, Cl — 35,27%. $C_8H_4Cl_3F_3N_2$ teoretycznie zawiera: C — 35,62%, H — 1,33%, Cl — 35,04%.

Przykład XV. 14,9 części 4-(trójchloro-o-dwuaminofenilo (morfoliny) sporządzonej przez reakcję 1,2,3,4-czterochloro-5,6-dwunitrobenzenu z morfoliną i zredukowanie otrzymanego związku i 35 części kwasu trójfluorooctowego podgrzewa się przez 3,5 godziny. Po oziębieniu dodaje się dużą ilość wody, a brązowy osad odsącza się i suszy, osiągając wydajność 18 części (96,39%) surowego trójchloro-morfolino-2-trójfluorometylobenzimidazolu o temperaturze topnienia 190–200°C. Przekrystalizowanie z benzenu daje czysty związek o temperaturze topnienia 221–223°C. Analiza. Stwierdzono: C — 38,58%, H — 2,55%.

Cl — 28,25%. $C_{11}H_4Cl_3F_3N_2O$ teoretycznie zawiera: C — 38,47%, H — 12,42%, Cl — 28,39%.

Przykład XVI. 29 g 4,5,6-trójchloro-2-trójfluorometylobenzimidazolu rozpuszcza się ogrzewając w mieszaninie, składającej się z 290 ml benzenu i 10 ml absolutnego alkoholu. Po czym dodaje się kroplami, stale podgrzewając i mieszając roztwór 2,3 g sodu w 50 ml bezwodnego etanolu. Po ogrzewaniu przez następne 30 minut rozpuszczalnik zostaje usunięty w próżni, a pozostałość dodaje się do 200 ml suchego acetonu. Roztwór ten zadaje się roztworem 10,9 g chloromrówczanu etylu w acetonie i w końcu podgrzewa w temperaturze wrzenia, stale mieszając przez 1 godzinę. Po oziębieniu osad odfiltrowuje się. Filtrat i aceton zateża się do około 50 ml, a następnie oziębiając powoduje krystalizację. Osad odfiltrowuje się, przekrystalizowuje z ligroiny, a następnie suszy. Otrzymuje się bezbarwny karboetoksy-4,5,6 (5,6,7)-trójchloro-2-trójfluorobenzimidazol (21,5 g, 60% wydajności) o temperaturze topnienia 116–118°C. Analiza. Stwierdzono: C — 36,54%, H — 1,67%, Cl — 29,42%, N — 7,75%. $C_{11}H_3Cl_3F_3N_2O_2$ teoretycznie zawiera: C — 36,50%, H — 1,50%, Cl — 29,35%, N — 7,70%.

Przykład XVII. Roztwór 7,8 g chloromrówczanu fenylu w 10 ml bezwodnego acetonu dodaje się kroplami do mieszaniny, składającej się z 10,4 g 2,5-bistrójfluorometylobenzimidazolu, 6,1 ml trójetyloaminy i 70 ml bezwodnego acetonu. Temperatura w czasie tej operacji wzrasta z 20° do 38°C. Następnie mieszaninę tę ogrzewa się przez 1 godzinę w temperaturze wrzenia. Chlorowodorek trójetyloaminy filtruje się i przemycywa bezwodnym acetonem. Filtrat zateża się i trzyma w temperaturze 0° przez 24 godziny. Powstałe kryształy odfiltrowuje się, suszy i przekrystalizowuje się dwukrotnie z etanolu, otrzymując 7,6 g białych igieł 1-karbofenoksy-2,5-bistrójfluorometylobenzimidazolu o temperaturze topnienia 84–86°C. Analiza. Stwierdzono: C — 51,50%, H — 2,25%, F — 30,25%, N — 7,75%. $C_{16}H_8F_6N_2O_2$ teoretycznie zawiera: C — 51,35%, H — 2,16%, F — 30,46%, N — 7,49%.

Przykład XVIII. Mieszanekę chwastobójczą przygotowuje się przez łączne rozdrobnienie 100 części 5-nitro-2-trójfluorometylobenzimidazolu, 200 części kredy i 50 części jednoolleinianu sorbitu i wytworzenie w ten sposób dającego się zwilżać proszku. Proszek ten po zdyspergowaniu w wodzie stosuje się do opryskiwania w ilości 355 g/ha, jako selektywny środek chwastobójczy.

Przykład XIX. Mieszanekę chwastobójczą w postaci wodnego koncentratu przygotowuje się z soli sodowej 5-chloro-2-trójfluorometylobenzimidazolu i Lissapolu NX. Do opryskiwania ten wodny koncentrat winien być rozcieńczany wodą.

Przykład XX. Groszek cukrowy, gorczycę, len, grykę, buraki cukrowe, jęczmień, rumian psi

i kurzyslep zasiano w panwiach aluminiowych o wymiarach $17,75 \times 9,25 \times 5$ cm przy zastosowaniu nawozu Nr 1 firmy John Innes, przy czym w jednej panwi hodowano dwa rodzaje roślin. Kiedy rośliny posiadały 2–5 liści, zostały spryskane wodnym roztworem soli sodowej benzimidazolu, zawierającym 11,36, 5,68, 2,84, 1,42, 0,71, 0,35, 0,18 kg soli rozpuszczonej w 180 litrach wody na 1 hektar. Po siedmiu dniach, przy stałej kontroli pomieszczenia, w którym utrzymywano temperaturę 22°C , oświetlano 14 godz./dobę 300 kandelami i utrzymywano 75–90% wilgotności względnej, oceniono wyniki działania chwastobójczego. Wyniki działania chwastobójczego dla poszczególnych gatunków roślin zostały ocenione jako przeciętne według skali, w której 100 oznacza całkowite zniszczenie chwastów, zaś 0 oznacza brak aktywności chwastobójczej.

Wyniki podaje poniższa tablica.

Przykład XXI. Groszek, gorczycę, len, kukurydzę, jęczmień i nasiona życicy zasiano przy użyciu nawozu Nr 1 firmy John Innes, do którego dodano 5-nitro-2-trójfliuorometylobenzimidazolu w ilości odpowiadającej 24 i 12 częściom wagowym na jeden milion części objętościowych gleby albo równoważnik dla powierzchni uprawianej, wynoszący 11,36 i 5,68 kg/ha. Każdy gatunek hodowano w oddzielnej aluminiowej panwi

o wymiarach $17,75 \times 9,25 \times 5$ cm. Po 21 dniach hodowania w kontrolowanym pomieszczeniu oceniono wyniki działania chwastobójczego, stwierdzając, że kiełkowanie gorczycy i lnu było tłumione w obu wypadkach, kiełkowanie życicy było bardzo silnie tłumione, a rozwój roślin był widocznie zahamowany i nie zdadne były one do normalnej uprawy, podczas gdy groszek, jęczmień i kukurydza pozostały względnie obojętne na działanie wyżej wymienionego związku.

Przykład XXII. Roztwory zawierające 10,3, 1, 0,3 i 0,1 części wagowych na jeden milion części objętościowych związków niżej podanych sporządzono przy użyciu wody destylowanej. 100 ml każdego z roztworów, stanowiących część roztworu przygotowanego, umieszczono w słoiku szklanym z zakręcaną przykrywką (średnica słoika 4,5 cm, wysokość 8,5 cm), już napełnionym wodą morską. Pięć młodych okazów ślimaków (*Australorbis glabratus*) zostało umieszczonych każdy w oddzielnym naczyniu z zakręcaną dziurkowaną przykrywką. Po okresie 24 godzin ślimaki zostały usunięte z roztworu związków i umieszczone w wodzie destylowanej na okres 48 godzin w celu powrotu ich do normalnego stanu. Wyniki zostały podsumowane w niżej podanej tablicy, przy czym każda wartość dotyczy przeciętnej z trzech powtórzonych doświadczeń.

Stosowany związek	Przeciętna toksyczność przy stosowaniu w ilościach w kg/ha						
	11,36	5,68	2,84	1,42	0,71	0,35	0,18
4,5-dwuchloro-2-trójfliuorometylobenzimidazol	84	81	79	72	57	53	—
4,6-dwuchloro-2-trójfliuorometylobenzimidazol	98	97	96	93	88	74	57
4-nitro-6-chloro-2-trójfliuorometylobenzimidazol	96	96	96	95	89	76	72
4-chloro-6-nitro-2-trójfliuorometylobenzimidazol	94	93	93	86	84	81	—
4,5,6,7-czterochloro-2-trójfliuorometylobenzimidazol	72	71	66	62	53	—	—
4,5,6-trójkloro-2-trójfliuorometylobenzimidazol	100	96	96	94	89	84	61
4,5,7-trójkloro-2-trójfliuorometylobenzimidazol	89	84	75	73	71	67	70
5-chloro-2-trójfliuorometylobenzimidazol	86	78	76	65	58	—	—
4-chloro-2-trójfliuorometylobenzimidazol	93	87	82	67	66	—	—
2,5-dwu(trójfliuorometylo)benzimidazol	95	88	80	79	74	49	—
5-nitro-2-trójfliuorometylobenzimidazol	95	73	66	62	60	57	—
4,5,6-trójkloro-2-pięciofluoroetylobenzimidazol	94	94	93	91	90	78	51
5-nitro-2-pięciofluoroetylobenzimidazol	96	93	91	—	—	—	—

Stosowany związek	% śmiertelności po 72 godzinach przy zastosowaniu poszczególnych związków w niżej podanych ilościach w częściach wagowych na 1 milion części objętościowej				
	10	3	1	0,3	0,1
4-bromo-5,6,7-trójkloro-2-trójkfluorometylobenzimidazol	100	100	100	100	50
4,6,7-trójkloro-5-metylo-2-trójkfluorometylobenzimidazol	100	100	60	50	0
4,5-dwuchloro-2-trójkfluorometylobenzimidazol	100	100	100	0	0
4-nitro-6-chloro-2-trójkfluorometylobenzimidazol	100	100	100	0	0
4,5,6-trójkloro-2-trójkfluorometylobenzimidazol	100	100	100	30	0
4,6,7-trójkloro-2-trójkfluorometylobenzimidazol	100	100	60	0	0
4,5,6,7-czterochloro-2-trójkfluorometylobenzimidazol	100	100	80	0	0
1-karboizopropoksy-4,5,6(5,6,7)-trójkloro-2-trójkfluorometylobenzimidazol	100	100	100	70	50
1-karboetoksy-4,5,6(5,6,7)-trójkloro-2-trójkfluorometylobenzimidazol	100	100	100	80	60
1-karbofenoksy-4,5,6(5,6,7)-trójkloro-2-trójkfluorometylobenzimidazol	100	100	100	100	100
1-karbometoksy-4,5,6(5,6,7)-trójkloro-2-trójkfluorometylobenzimidazol	100	100	100	40	40

Powyższe wyniki wskazują, że każdy z tych związków posiada widoczną zdolność zabijania mięczaków.

Przykład XXIII. Sporządza się substancję owadobójczą przez łączne zmielenie 100 części 4,7-dwuchloro-2-trójkfluorometylobenzimidazolu, 200 części kredy i 50 części jednooleinianu sorbitu, otrzymując dający się zwilżać proszek. Proszek ten zostaje zdyspergowany w wodzie. Spryskując lub nakładając pędzlem otrzymaną substancję na mur daje się stwierdzić długotrwałe działanie owadobójcze.

Przykład XXIV. Substancję zabójczą dla mięczaków przygotowuje się przez zmieszanie 100 części oleju napędowego, 5 części 4-bromo-5,6,7-trójkloro-2-trójkfluorometylobenzimidazolu i 2 części kwasu olejowego. Otrzymanym roztworem olejowym spryskuje się powierzchnię wody, co pozwala na rozpuszczenie w niej czynnych fizjologicznie części preparatu.

Przykład XXV. Papier filtracyjny o średnicy 9 centymetrów umieszcza się w krystalizatorze również o średnicy 9 centymetrów i zalewa się 1-milimetrową warstwą acetonowego roztworu 4,7-dwuchloro-2-trójkfluorometylobenzimidazolu, o stężeniu odpowiednio 1087, 108,7 10,87 i 5,44 mg/m². Grupy samic muchy domowej (*Musca domestica*) zostają lekko uspięne za pomocą dwutlenku węgla, a następnie umieszczone w krystalizatorach po wyparowaniu rozpuszczalnika, przy czym wszystkie krystalizatory przykrywa się szklanymi płytkami. Po 24 godzinach skontrolowano krystalizatory i we wszystkich czterech znaleziono martwe muchy. Muchy umieszczone w podobnych warunkach bez dodatku substancji chemicznych nie wykazały żadnych zmian.

Przykład XXVI. Znaną pożywkę, składającą się z agaru i dekstrozy kartoflanej sporządza się w stanie stopionym z różną zawartością substancji czynnej. Pożywkę tę umieszcza się na

plytkach Petriego i wprowadza do niej aktywnie rozwijającą się grzybnie niżej wymienionych grzybów. Otrzymano następujące wyniki.

Rodzaj grzyba	Hamowanie wzrostu grzybów za pomocą			
	5-chloro-2-trójkfluorometylobenzimidazolu o stężeniu		4,5,6-trójkloro-2-trójkfluorometylobenzimidazolu o stężeniu	
	50%	95%	50%	95%
Phytophthora palmivora	10	10	10	10
Alternaria solani	10	20	10	20
Botrytis fabae	10	10	10	10
Fusarium oxysporum	10	47	10	29
Verticillium albo atrum	10	13	10	30
Fomes annosus	10	10	10	10

Przykład XXVII. Sporządzono dający się zwilżać proszek z 4,5,7-trójkloro-2-trójkfluorometylobenzimidazolu i takiej samej ilości gliny chińskiej oraz 10% jednooleinianu sorbitu, po czym zdyspergowano go w różnych stężeniach w wodzie i zawieszoną tą opryskano obficie liście ogórków, które następnie zostały obsypane zarodnikami pleśni *Erysiphe cichoracearum*. Zahamowanie rozwoju grzyba było bardzo duże w porównaniu z rozwojem grzyba na liściach nie opryskanych omawianą substancją.

Stężenie w częściach w wagowych/1 milion części objętościowych	% rozwoju
500	3
250	10
125	30
62	55
31	90

stosowany związek	zastosowana ilość związku w kg/ha	wpływ chwastobójczy			
		gorczyca	len	gryka	buraki cukrowe
1-karboetoksy-2-trójfliuorometylo-4,5,6 (5,6,7)-trójdychlorobenzimidazol	11,36	100	100	100	100
	5,68	100	100	100	100
1-karboetoksy-2-trójfliuorometylo-4,5,6 (5,6,7)-trójdychlorobenzimidazol	2,84	95	100	100	95
	1,42	75	100	100	60
1-karboizopropoksy-2-trójfliuorometylo-4,5,6(5,6,7)-trójdychlorobenzimidazol	11,36	98	100	100	100
	5,68	85	100	100	90
	2,84	85	90	90	65
	1,42	75	90	80	15
1-karboizopropoksy-2-trójfliuorometylo-4,5,6(5,6,7)-trójdychlorobenzimidazol	11,36	100	90	100	100
	5,68	70	90	100	100
	2,84	70	85	100	100
	1,42	50	70	95	35
1-karbometoksy-2-trójfliuorometylo-4,5,6(5,6,7)-trójdychlorobenzimidazol	11,36	95	100	100	100
	5,68	90	100	100	100
	2,84	80	100	100	100
	1,42	80	95	100	75

Przykład XXVIII. Krążki kapusty o średnicy 7 cm spryskano 1 ml wodno-acetonowego roztworu 1-metylo-2-trójfliuorometylo-4,5,6,7-czterochlorobenzimidazolu przy zastosowaniu stężeń odpowiadających użyciu środka czynnego fizjologicznie w ilości 284, 142, 71 g na 1 ha. Na innych krążkach zastosowano 1 ml wodno-acetonowego roztworu trójdychloromorfolino-2-trójfliuorobenzimidazolu, stosując stężenie odpowiadające użyciu 71, 35 i 17 g na 1 ha. Liście wysuszono i każdy krążek umieszczono w płytce Petriego o średnicy 9 cm. Następnie zakażono wszystkie liście larwami bielnika kapustnika (*Pieris brassicae*) i płytki przykryto szklanymi pokrywkami. Doświadczenie to przeprowadzono trzykrotnie dla każdego stężenia. Po 48 godzinach stwierdzono, że wszystkie larwy w każdym stężeniu były nieżywe. Zamknięte larwy na niepokrytych środkami czynnymi fizjologicznie liściach nie wykazywały żadnych zmian.

Przykład XXIX. Gorczycę, len, grykę i buraki cukrowe wyhodowano w aluminiowych panwach (17,75 cm × 9,25 cm × 5 cm), stosując nawóz Nr 1 firmy John Innes. Kiedy rośliny posiadały 2 do 5 liści, zostały opryskane roztworami wodno-acetonowymi niżej podanych związków o stężeniach, odpowiadających ilości 11,36, 5,68, 2,84 i 1,42 kg na 1 ha. Po 7 dniach przebywania w pomieszczeniu, w którym utrzymywano temperaturę 22°C, względną wilgotność 75–90% i nasświetlano przez 14 godzin dziennie 300 kandelami, stwierdzono widoczny wpływ środka chwastobójczego

Wyniki podane są w poniższej tabeli, przy czym

100 oznacza kompletne zniszczenie rośliny, zaś 0 — brak wpływu środka chwastobójczego.

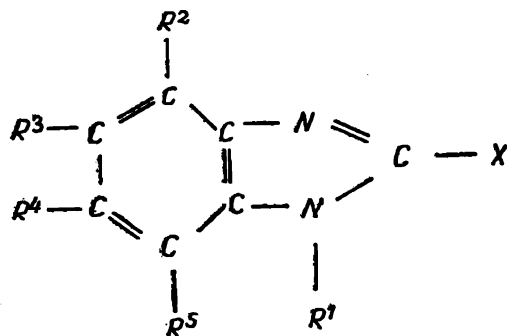
Zastrzeżenia patentowe

1. Środek do zwalczania szkodników, zwłaszcza środek chwastobójczy, znamienny tym, że jako substancję czynną zawiera podstawiony benzimidazol o ogólnym wzorze 1, w którym R¹ oznacza wodór, niższą grupę alkilową lub —COOR⁶, gdzie R⁶ oznacza alkil np. zawierający 1–6 atomów węgla, taki jak metyl, etyl lub propyl, podstawiony alkil np. chlorometyl lub bromoetyl, aryl np. fenyl lub naftyl albo podstawiony aryl np. toyl lub ksyl, a R², R³, R⁴ i R⁵ są grupami takimi samymi lub różnymi i oznaczają wodór, alkil, zawierający 1–6 atomów węgla, jak metyl, etyl lub propyl, grupę hydroksylową, alkoksylową np. metoksylową, etoksylową albo butoksylową, nitrową, chlorowec np. chlor, brom lub fluor, grupę chlorowco-podobną np. cyjanową, tio-cyjanową, izotiocyjanową lub azydową, podstawiony alkil np. trójfliuorometyl, chlorometyl, bromometyl, trójdychlorometyl, hydroksymetyl, 2-chloroetyl, 2-hydroksyetyl lub 2-metoksyetyl, grupę karboksylową, zestryfikowaną lub zamidowaną grupę karboksylową, jedno lub dwupostawioną przy azocie zamidowaną grupę karboksylową, grupę aminową lub jedno albo dwupostawioną grupę aminową np. metyloaminową, dwumetyloaminową, acetyloaminową, trójfliuoroacetyloaminową, grupę tiolową, alkiłtiolową i ich utlenione pochodne np. o wzorze —SOR⁷ albo —SO₂R⁷, w którym R⁷ jest alkilem, resztą kwasu sulfonowego ewentualnie

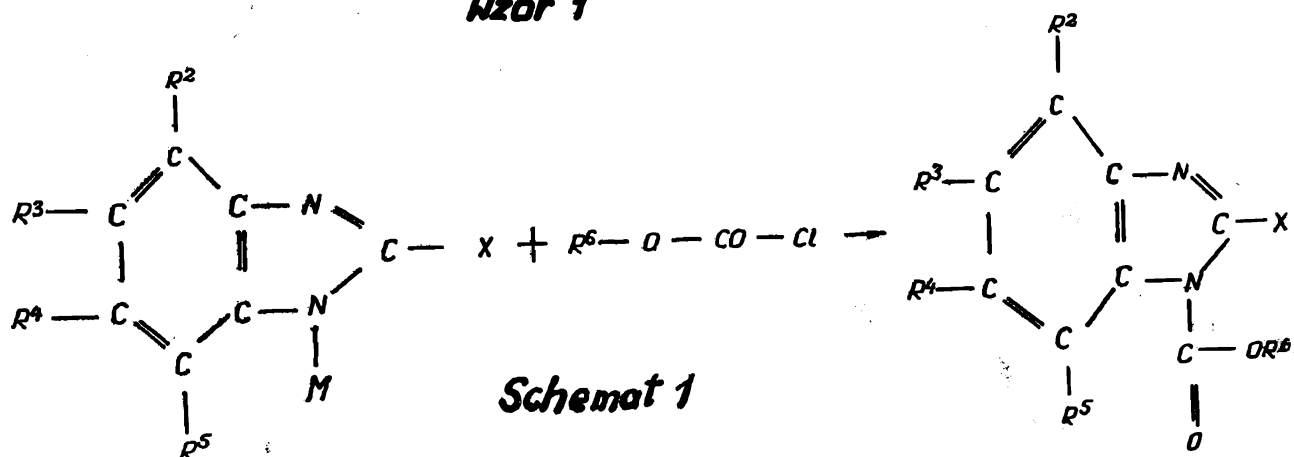
zestryfikowaną lub zamidowaną, i pierścień heterocykliczny, związany z benzimidazolem przez atom azotu, a X oznacza rodnik trójfluorometylowy lub pięciofluoroetylowy oraz dodatek przynajmniej jednego składnika z grupy 5 środków zwilżających, obojętnych rozcieńczal-

ników i rozpuszczalników i ewentualnie inne znane środki do zwalczania szkodników.

2. Środek według zastrz. 1, **znajdenny tym**, że zawiera dodatkowo substancje pokarmowe chętnie spożywane przez szkodniki jak mlęczaki i owady.



wzór 1



Schemat 1