



PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: Le A 12 290-Sp.

38 1752

SECCION UNICA
CLASIFICACION C
CLAS: 07 A01
SUBCLAS: D N

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de derivados de benzimidazol de efectos fungicidas.

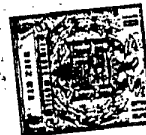
=====

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en: Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

=====

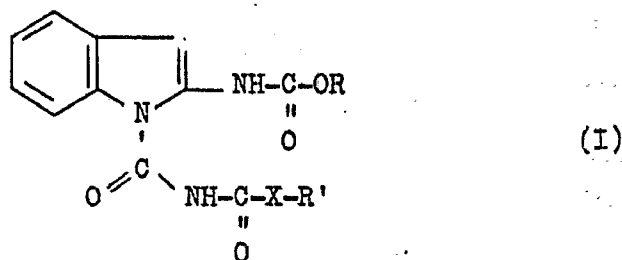
La presente invención se refiere a nuevos derivados de benzimidazol que tienen propiedades fungicidas, así como a un procedimiento para su producción.

Ya se ha dado a conocer que la N-triclorometil-
5. tio-tetrahidroftalimida puede ser aplicada como fungici



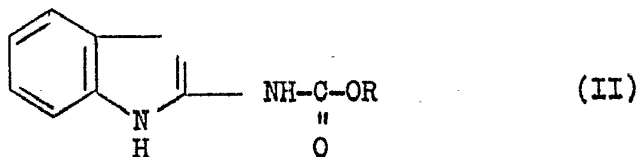
5. da (compárese: Patente norte-americana No. 2.553.770). Entre tanto, adquirió también en la práctica una importancia considerable. Ese fungicida, si bien tiene un espectro amplio de acción, pero no obstante es ineficaz ó es tan solo insuficientemente eficaz contra toda una serie de hongos fitopatógenos. Además, no tiene un efecto sistemático digno de mencionar.

Ahora bien, se ha encontrado que los nuevos derivados de benzimidazol de la fórmula general



10. en la cual representan X oxígeno ó azufre, R alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y R' alquilo con 5 a 12 átomos de carbono si X es oxígeno, ó alquilo con 1 a 12 átomos de carbono si X es azufre, ó cicloalquilo con 5 a 12 átomos de carbono, arilo ó aralquilo eventualmente sustituidos, presentan fuertes propiedades fungicidas.

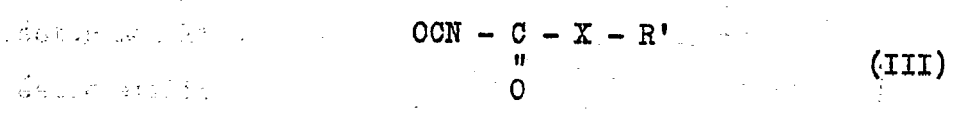
15. Además, se ha encontrado que se obtienen los benzimidazoles de la fórmula (I), si ésteres de ácido benzimidazol-2-carbámico de la fórmula



20. en la cual R tiene el significado arriba indicado, se hacen reaccionar, en presencia de un diluyente, con isocianatos de la fórmula



- 3 - 38 17 52



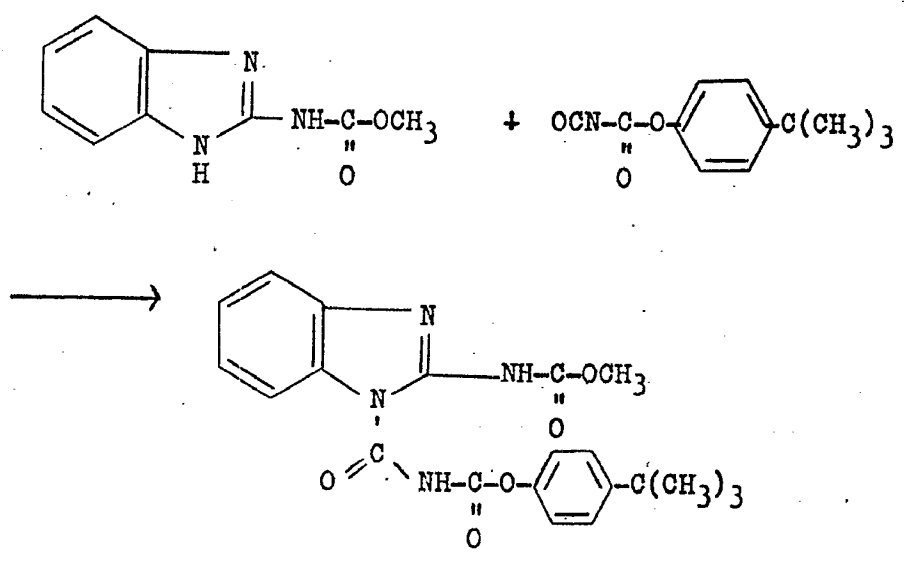
en la cual X y R' tienen los significados arriba indicados.

Sorprendentemente, los benzimidazoles de acuerdo con la invención, muestran una actividad fungicida superior que aquella de la precitada N-triclorometiltio-tetrahidroftalimida. Por consiguiente, las sustancias según el invento representan un enriquecimiento de la técnica.

5.

Si se emplean, como sustancias de partida el éster metílico de ácido benzimidazol-2-carbámico y el isocianato de 4-ter-butilfenoxycarbonilo, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema de fórmulas:

10.



Los ésteres de ácido benzimidazol-2-carbámico utilizados como sustancias de partida, están definidos por la fórmula (II). En esta fórmula, R representa preferiblemente aquello eventualmente sustituido con 1 a 3 átomos de carbono.

15.

Como ejemplos de ésteres de ácido benzimidazol-2-carbámico sean mencionados:



éster metílico de ácido benzimidazol-2-carbámico,
éster etílico de ácido benzimidazol-2-carbámico.

5. Los ésteres de ácido benzimidazolcarbámico a aplicar como sustancias de partida, son conocidos; son preparados por ejemplo a partir de o-fenilendiaminas y de ésteres de ácido de N-cianocarbámico en solución acética (compárese: Solicitud de patente sud-africana No. 67/6509).

10. Los isocianatos requeridos como productos de partida son preparados, por ejemplo a partir de isocianato de clorocarbonilo y alcoholes o fenoles, respectivamente de isocianato de clorocarbonilo y alcoholes o fenoles, respectivamente mercaptanos en disolventes indiferentes, tales como por ejemplo, en éter dietílico (compárese al respecto: Solicitud de patente alemana: P 1 793 088.0). Los mismos están definidos en forma general por la fórmula (III). En esta fórmula, X representa oxígeno o azufre, R' representa preferiblemente alquilo, n-butilo, n-octilo o n-dodecilo, o ciclohexilo o fenilo (eventualmente sustituido).

15. Como ejemplos de los isocianatos sean mencionados:
20. isocianato de octoxicarbonilo,
isocianato de butilmercaptocarbonilo,
isocianato de dodecilmercaptocarbonilo,
isocianato de ciclohexoxicarbonilo,
isocianato de fenilmercaptocarbonilo,
25. isocianato de 4-ter-butilfenoxicarbonilo.

30. Para la realización del procedimiento según la invención, como diluyentes entran en consideración todos los disolventes orgánicos inertes para isocianatos. A ellos pertenecen preferiblemente hidrocarburos, tales como nafta y benceno, hidrocarburos clorados, tales como clorobenceno o clo-



roformo, pero también éteres, tales como éter dietílico o dioxano, o mezclas de los citados disolventes.

5. Las temperaturas de reacción pueden variar dentro de un margen amplio. Por lo general, se trabaja entre 0° y 80°C, preferiblemente entre 10° y 50°C.

10. En la realización del procedimiento según la invención se aplican los componentes de reacción preferiblemente en cantidades equimolares. Cantidades hasta un 20 % menores o superiores son posibles sin disminución sustancial del rendimiento.

15. Las sustancias activas según el invento, no solamente presentan las buenas propiedades de excelentes preparados existentes en el comercio, sino que, además, tienen ventajas considerables. Estas ventajas residen, en primer lugar, en la capacidad de las sustancias según el invento de penetrar en la planta, de ser conducidas sistemáticamente y de ejercer su acción fungitóxica fuera de lugar de la aplicación. Pueden ser absorbidas por la superficie de las semillas, por las raíces y también por los órfanos de las plantas, situados encima del suelo, después de su aplicación exterior. También poseen la capacidad ventajosa de ejercer su efecto locosistemáticamente, vale decir, de ejercer un efecto de profundidad en el tejido de la planta y de así eliminar hongos fitopatógenos que ya penetraron en el tejido de la planta hospedera.

25. Además, las sustancias según el invento muestran, en comparación con los preparados conocidos en el comercio, una eficacia considerablemente mejor contra diversos hongos fitopatógenos, tales como por ejemplo, contra la costra de manzanos, contra Piricularia y Pellicularia, contra caries de trigo y
30. varios hongos fitopatógenos del suelo. Además, los compuestos



según la invención son eficaces también contra mohos, levaduras y bacterias y hasta contra insectos y ácaros.

5. Como agentes protectores de plantas, las sustancias según el invento pueden ser aplicadas para el tratamiento del suelo, y para el tratamiento de las partes de planta situadas encima del suelo. Son particularmente eficaces contra *Fusicladium dendriticum*, *Erysiphe cichoracearum*, *Podosphaera leucotricha*, *Piricularia oryzae*, *Pellicularia sasakii*, *Tilletia caries*, *Erysiphe graminis*, *Sclerotinia sclerotiorum*, *Verticillium alboatrum*, *Thielaviopsis basicola*, *Fusarium culmorum*, *Fusarium oxysporum*, *Fusarium dianthi*, *Phialophora cinerescens* y *Cercospora musae*.

10. Las sustancias según el invento son toleradas bien por las plantas. Tienen una toxicidad baja solamente para animales de sangre caliente y, gracias a su poco olor propio y su buena tolerancia por la piel humana, no son desagradables de manejar.

15. Las sustancias activas de acuerdo con el invento, pueden ser elaboradas en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas formulaciones son producidas en forma conocida, por ejemplo, mezclándose las sustancias activas con diluyentes, vale decir, con disolventes líquidos y/o sustancias sólidas de vehículo, eventualmente con el empleo de agentes tensioactivos, vale decir, con emulsivos y/o agentes dispersantes. En el caso de la utilización del agua como diluyente, pueden emplearse, por ejemplo, también disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Entran en consideración esencialmente, como disolventes líquidos: hidrocarburos aromáticos, tales como xileno y benceno, hidrocarburos aromáticos clorados, tales como
- 20.
- 25.
- 30.



5. clorobencenos; parafinas, tales como fracciones de petróleo; alcoholes, tales como metanol y butanol, disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo; como sustancias sólidas de vehículo: polvos minerales naturales, tales como caolines, arcillas, talco y creta, y polvos minerales sintéticos, tales como ácido silícico altamente disperso y silicatos; como emulsivos: emulsivos no iónicos y aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno y ácidos grasos, ésteres de polioxietileno y alcoholes grasos, por ejemplo, ésteres alquilaril-poliglicólicos, sulfonatos de alquilo y sulfonatos de arilo, como agentes dispersantes, por ejemplo, lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

15. Las sustancias activas según el invento pueden estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias activas conocidas, tales como fungicidas, insecticidas, acaricidas, nematocidas, herbicidas, agentes para la protección de plantas contra su destrucción por aves y pájaros, agentes reguladores del crecimiento de plantas, sustancias nutritivas para plantas y agentes mejoradores de la estructura del suelo.

20. Por lo general, las formulaciones contienen entre 1 % y 95 % en peso de sustancia activa, preferiblemente entre 5 % y 90 % en peso.

25. Las sustancias activas pueden ser aplicadas como tales, en forma de sus formulaciones o de sus formas de aplicación preparadas de las formulaciones por dilución ulterior, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados en condiciones listas para el uso. La aplicación es efectuada en forma usual, por ejemplo, por riego,
- 30.

381752



rociada, pulverización, esparcimiento, desinfección en seco, húmedo o mojado o en suspensión o por incrustación.

5. En la aplicación como fungicidas de tratamiento de hojas, las concentraciones de las sustancias activas en las formas de aplicación pueden variar dentro de un margen amplio. Por lo general, están entre 0,5 y 0,0005 % en peso, preferiblemente entre 0,2 y 0,001 % en peso.

10. En el tratamiento de semillas, por lo general, se necesitan cantidades de sustancia activa de 0,01 a 50 g/kg de semillas, preferiblemente 0,5 a 5 g.

Para el tratamiento del suelo son necesarias cantidades de sustancia activa de 1 a 1000 g/m³ de tierra, preferiblemente de 10 a 200 g.

15. Las posibilidades múltiples de aplicación surgen de los siguientes ejemplos:

Ejemplo

Ensayo con Erysiphe.

Disolvente: 4,7 partes en peso de acetona,

emulsivo: 0,3 partes en peso de éter alquilaril-poliglicólico,

20. agua: 95,0 partes en peso.

25. Se mezcla la cantidad de sustancia activa necesaria para la deseada concentración de la sustancia activa en el líquido de rociada, con la cantidad indicada del disolvente y se diluye el concentrado con la cantidad indicada de agua que contiene el aditivo mencionado.

30. La preparación líquida es rociada sobre plantas jóvenes de pepino en su estado de desarrollo de aproximadamente tres hojas, hasta su mojadura al grado de formación de gotas. Las plantas de pepino permanecen para su secamiento durante

381752



24 horas en el invernáculo. Entonces, para su inoculación, se espolvorean sobre las mismas conidias del hongo *Erysiphe cichoreacearum*. Subsiguientemente se colocan las plantas en el invernáculo de 23-24°C y de una humedad relativa del aire de aproximadamente 75 %.

Al cabo de 12 días, se determina el ataque por los hongos en las plantas de pepino en % del ataque en las plantas testigos no tratadas, pero también inoculadas, 0 % significa ningún ataque, 100 % significa que el ataque es exactamente igual a aquél en las plantas testigos.

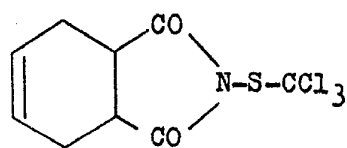
Las sustancias activas, sus concentraciones y los resultados surgen de la siguiente tabla:

T A B L A

Ensayo con Erysiphe

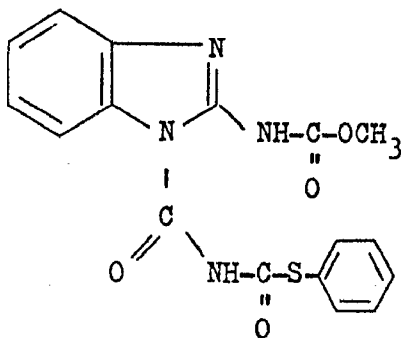
Ataque en % del ataque de las plantas testigos no tratadas a una concentración de la sustancia activa de 0,025

Sustancia activa



(conocida)

100



17

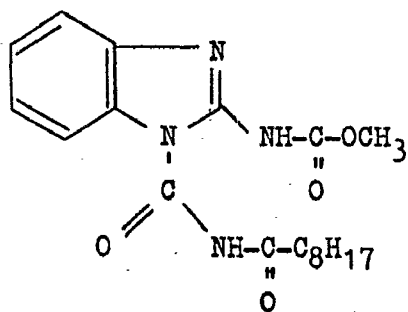


381752 T A B L A

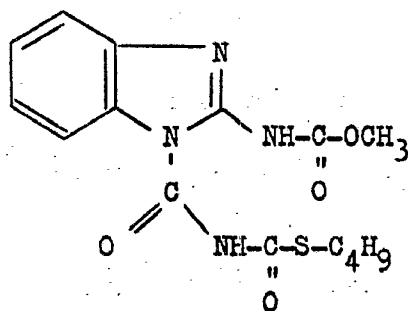
Ensayo con Erysiphe

ataque en % del ataque de las plantas testigos no tratadas a una concentración de la sustancia activa de 0,025

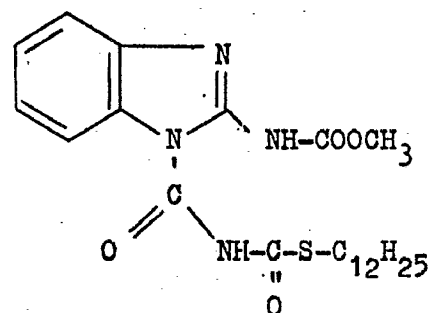
Sustancia activa



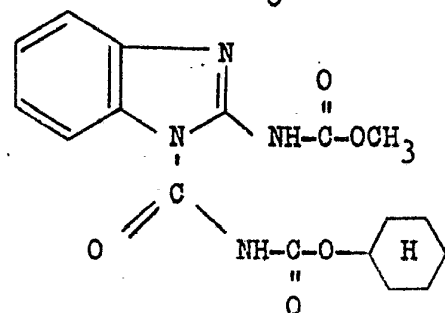
10



7



17



13

38 1752



Ejemplo A

Ensayo con Erysiphe / efecto sistemático.

Disolvente: 4,7 partes en peso de acetona,

emulsivo: 0,3 partes en peso de éter alquilaril-poliglicólico,
5.

agua: 95,0 partes en peso.

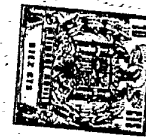
Se mezcla la cantidad de sustancia activa necesaria para la deseada concentración de la sustancia activa en el líquido de riego, con la cantidad indicada del disolvente y se diluye el concentrado con la cantidad indicada de agua que contiene el aditivo mencionado.
10.

Plantas de pepino en el estado de desarrollo de 1. a 2 hojas, cultivadas en tierra normalizada, son regadas tres veces dentro de una semana cada vez con 20 cm³ de la preparación líquida de la concentración indicada de sustancia activa, calculados sobre 100 cm³ de tierra.
15.

Las plantas así tratadas, después del tratamiento, son inoculadas con conidias del hongo Erysiphe cichoracearum. Subsiguientemente se colocan las plantas en el invernáculo de 23-24°C y de una humedad relativa del aire de 70 %. Al cabo de 12 días, se determina el ataque en las plantas de pepino en % de aquél en las plantas testigos no tratadas, pero también inoculadas.
20.

0 % significa ningún ataque, 100 % significa un ataque exactamente igual a aquél en las plantas testigos.
25.

Las sustancias activas, sus concentraciones y los resultados surgen de la siguiente tabla:

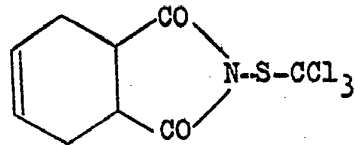


T A B L A 381752

Ensayo con Erysiphe / efecto sistemático

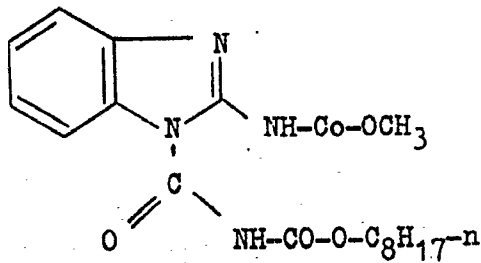
Ataque en % de aquél en las plantas testigos no tratadas a una concentración de sustancia activa de 120 ppm

Sustancia activa

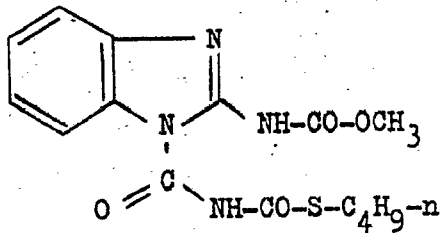


(conocida)

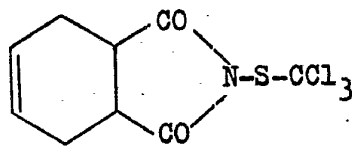
100



0

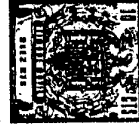


0



(conocida)

100



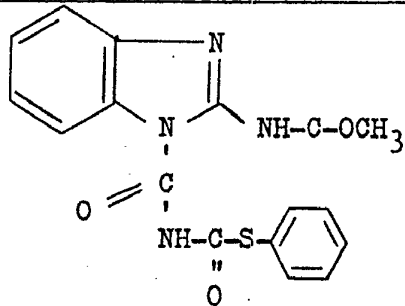
381752

T A B L A

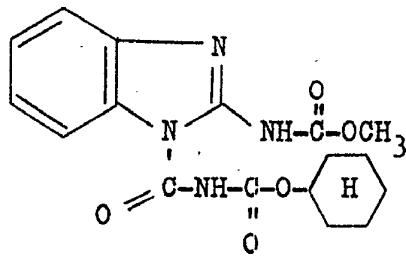
Ensayo con Erysiphe / efecto sistemático

Ataque en % de aquel en las plantas testigos no tratadas a una concentración de sustancia activa en 120 ppm

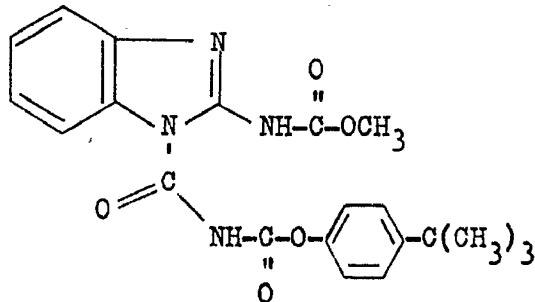
Sustancia activa



0



0



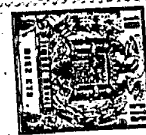
0

Ejemplo B

Ensayo con mildiú de cebada / efecto sistemático.

La aplicación de las sustancias activas procede como desinfectantes pulverulentos de semillas. Estos son preparados por dilución de la respectiva sustancia activa con una mezcla de talco y tierra de infusorios por partes iguales en

5.



una mezcla finamente pulverulenta con la concentración deseada de la sustancia activa.

5. Para el tratamiento de las semillas, se agitan los granos de cebada con la sustancia activa diluida en una botella de vidrio cerrada. Las semillas son sembradas con 3 x 12 granos, en macetas, a una profundidad de 2 cm en una mezcla de 1 parte en volumen de tierra normalizada de Fruhstorfer y de 1 parte en volumen de arena de cuarzo. La germinación y la brotación proceden bajo condiciones favorables en un invernáculo.
10. A los 7 días a contar de la siembra, cuando las plantas de cebada desarrollaron su primera hoja, sobre las mismas se espolvorean esporos frescos de *Erysiphe graminis* var. *hordei* y se sigue cultivando las plantas a 21-22°C y a una humedad relativa del aire de 70 % y con una iluminación durante 16 horas. Dentro de 6 días, se forman sobre las hojas las pústulas típicas de mildiú.

15. Se expresa el grado de ataque en % de aquél de las plantas testigos no tratadas, significando 0 % ningún ataque y 100 % el mismo grado de ataque que en la planta testigo no tratada. La sustancia activa es tanto más eficaz, cuanto menor es el ataque de mildiú.
20. Las sustancias activas, sus concentraciones en el desinfectante de semillas, así como su cantidad de aplicación y el ataque de mildiú en % surgen de la siguiente tabla:

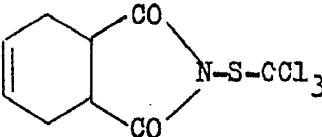
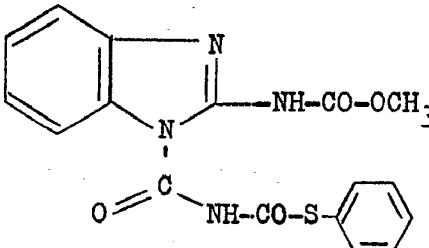
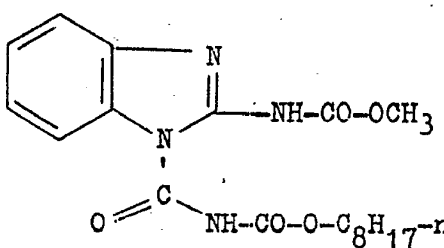
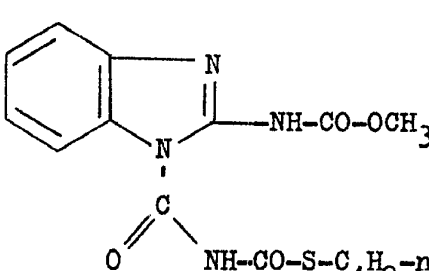
Las sustancias activas, sus concentraciones en el desinfectante de semillas, así como su cantidad de aplicación y el ataque de mildiú en % surgen de la siguiente tabla:

--	--



T A B L A **381752**

Ensayo con mildiú / efecto sistemático

Sustancia activa	Concentra- ción de la subs.act. en el des- infectante en % en pe- so	Cantidad de aplica- ción de desinfectante en g/kg de semillas	Ataque en % de la planta testigo no trata- da
no tratado	-	-	100
 (conocida)	30	10	100
	30	10	0
	30	10	0
	30	10	0



Ejemplo C

381752

Ensayo con Fusicladium / efecto sistemático

Disolvente: 4,7 partes en peso de acetona,

emulsivo: 0,3 partes en peso de éter alquilaril-poliglicólico,

5.

agua: 95,0 partes en peso.

Se mezcla la cantidad de sustancia activa necesaria para la deseada concentración de la sustancia activa en el líquido de riego, con la cantidad indicada del disolvente y se diluye el concentrado con la cantidad indicada de agua que contiene el aditivo mencionado.

10.

Manzanos nacidos de semillas cultivadas en tierra normalizada, en el estado de desarrollo de 3 a 4 hojas, son regados dentro de una semana una vez con 20 cm³ del líquido de riego de la concentración indicada de sustancia activa, calculados sobre 100 cm³ de tierra.

15.

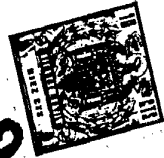
Las plantas así tratadas son inoculadas, después del tratamiento, con una suspensión acuosa de conidias de Fusicladium dendriticum Fuck y son sometidas a la incubación durante 18 horas en una cámara húmeda a 18-20°C y a una humedad relativa del aire de 100 %. Entonces las plantas son colocadas nuevamente en el invernáculo por un tiempo de 14 días.

20.

A los 15 días a contar de la inoculación, se determina el ataque por el hongo en los manzanos nacidos de semillas, en % del ataque en las plantas testigos no tratadas, pero también inoculadas. 0 % significa ningún ataque; 100 % indica un ataque exactamente igual a aquél en las plantas testigos.

25.

Las sustancias activas, sus concentraciones y los resultados surgen de la siguiente tabla:

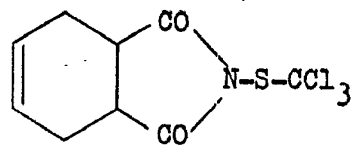


T A B L A

Ensayo con Fusicladium / efecto sistemático

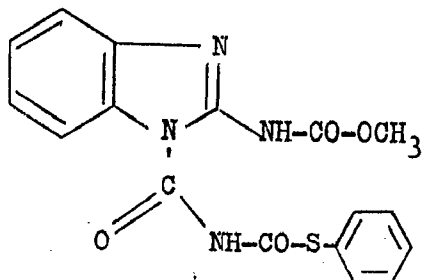
Ataque en % de aquél en las plantas testigos no tratadas a una concentración de sustancia activa de 120 ppm

Sustancia activa

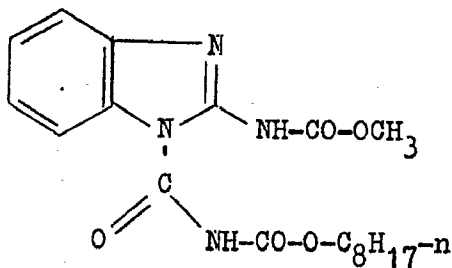


100

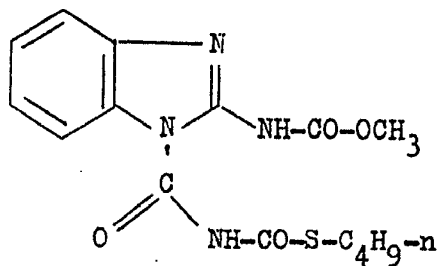
(conocida)



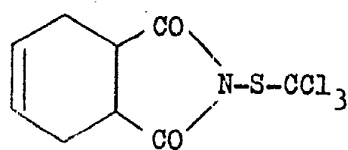
2



0



2



100

(conocida)

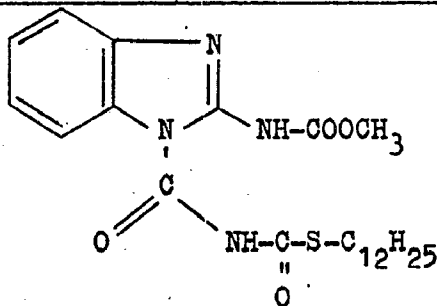


T A B L A

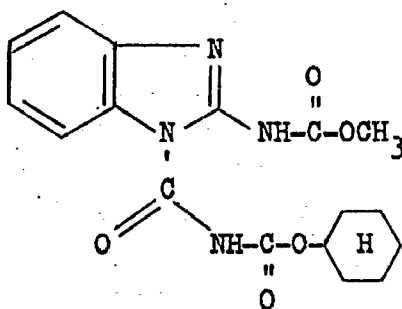
Ensayo con Fusicladium / efecto sistemático

Ataque en % de aquél, en las plantas testigos no tratadas a una concentración de sustancia activa de 120 ppm

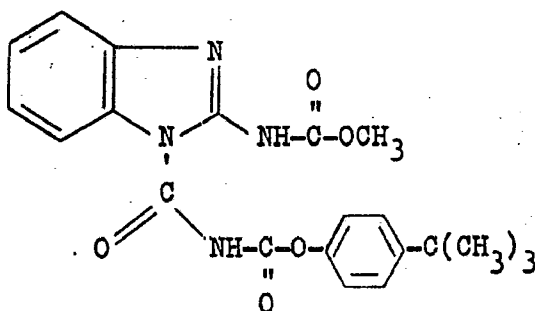
Sustancia activa



8



0



2

Ejemplo D

Ensayo con Fusicladium (costra de manzanos) / efecto curativo.

Disolvente: 4,7 partes en peso de acetona,

emulsivo: 0,3 partes en peso de éter alquilaril-poliglicólico

5. agua: 95,0 partes en peso.



5. Se mezcla la cantidad de sustancia activa necesaria para la deseada concentración de la sustancia activa en el líquido de rociada, con la cantidad indicada del disolvente y se diluye el concentrado con la cantidad indicada de agua que contiene el aditivo mencionado.

10. Manzanos jóvenes nacidos de semillas que se encuentran en el estado de desarrollo de 4 a 6 hojas, son inoculados con una suspensión acuosa de conidias del hongo provocador de la costra de manzanos (*Fusicladium dendriticum* Fuck.) y sometidos a la incubación durante 18 horas en una cámara húmeda a 18-20°C y a una humedad relativa del aire de 100 %. Subsiguientemente se colocan las plantas en un invernáculo y se las dejan secar.

15. Después de un tiempo apropiado de permanencia en el invernáculo, sobre las plantas se rocía el líquido de rociada preparado en la forma arriba indicada, hasta su mojadura al grado de formación de gotas. Subsiguientemente vuelven a colocarse las plantas en el invernáculo.

20. A los 15 días a contar de la inoculación, se determina el ataque por el hongo a los manzanos nacidos de semillas en % del ataque a las plantas testigos no tratadas, pero también inoculadas. 0 % significa ningún ataque, 100 % significa un ataque exactamente igual a aquel en las plantas testigos.

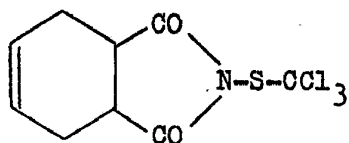
25. Las sustancias activas, sus concentraciones, el tiempo transcurrido entre inoculación y rociada, así como los resultados surgen de la siguiente tabla:



T A B L A 38 1752

Ensayo con Fusicladium / efecto curativo

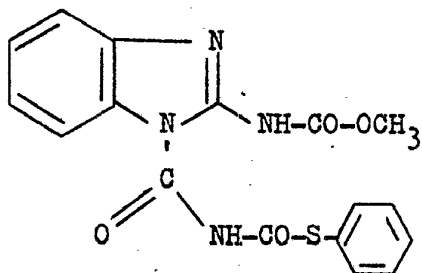
	Tiempo transcurrido entre inoculación y rociada 42 hr.	Ataque en % del ataque en las plantas testigos a una concentración de la sustancia activa de
Sustancia activa		0,1 % 0,025 %



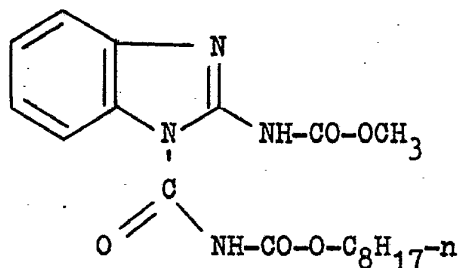
(conocida)

100

100

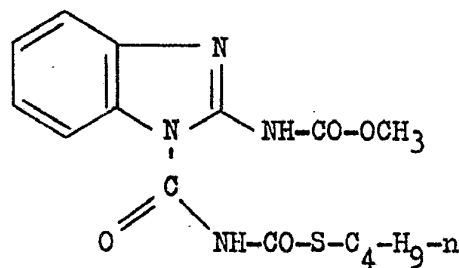


3



0

24



0

10

381752

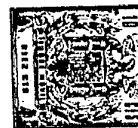
- 21 -



T A B L A

Ensayo con Fusicladium /efecto curativo

Sustancia activa	Tiempo transcurrido entre inoculación y rociada	Ataque en % del ataque en las plantas testigos a una concentración de la sustancia activa de 0,025 %
		100
(conocida)		
		19
		5
		3



Ejemplo E

Ensayo con *Piricularia* y *Pellicularia*.

5. Disolvente: 4,00 partes en peso de acetona,
dispersante: 0,05 partes en peso de oleato de sodio,
otro aditivo: 0,20 partes en peso de gelatina,
agua: 95,75 partes en peso de H₂O.

10. Se mezcla la cantidad de sustancia activa necesaria para la deseada concentración de la sustancia activa en el líquido de rociada, con la cantidad indicada del disolvente y se diluye el concentrado con la cantidad indicada de agua que contiene los aditivos mencionados.

15. Esta preparación líquida es rociada sobre 2 x 30 plantas de arroz de aproximadamente 2 a 4 semanas de edad, hasta su mojadura al grado de formación de gotas. Hasta secarse, las plantas permanecen en un invernáculo a una temperatura de 22 a 24°C y a una humedad relativa del aire de aproximadamente 70 %. Entonces una parte de las plantas es inoculada con una suspensión acuosa de 100 000 a 200 000 esporos/ml de *Piricularia oryzae* y es colocada en un ambiente a 24-25°C y a una
20. humedad relativa del aire de 100 %. La otra parte de las plantas es infestada con *Pellicularia sasakii* cultivada sobre malta y agar-agar, y es colocada en un ambiente de 28 a 30°C y de una humedad relativa del aire de 100 %.

25. Al cabo de 5 a 8 días a contar de la inoculación, se determina el ataque en todas las hojas existentes en el momento de la inoculación con *Piricularia oryzae*, en % del ataque en las plantas testigos no tratadas, pero también inoculadas. En el caso de las plantas infectadas con *Pellicularia sasakii*, se determina el ataque, al cabo del mismo tiempo, en
30. las vainas de las hojas también en relación al ataque en las

381752



plantas testigos no tratadas, pero también infectadas, 0 % significa ningún ataque; 100 % significa que el ataque es exactamente igual a aquél en las plantas testigos.

Las sustancias activas, sus concentraciones y los resultados surgen de la siguiente tabla.

5.

Ensayo adicional / efecto fungicida curativo.

Para determinar el efecto fungicida curativo, se repite el ensayo precedentemente descrito, en el cual, sin embargo, no se aplica la sustancia activa antes de la inoculación, sino recién 16 horas después de la inoculación.

10.

Las sustancias activas, sus concentraciones y los resultados surgen también de la siguiente tabla:

T A B L A

Ensayo con Piricularia y Pellicularia

pr = protectivo

cur = curativo

Ataque en % del ataque de las plantas testigos no tratadas, a una concentración de la sustancia activa de
 0,05 0,025 0,05 0,025%
 ensayo con Pi ensayo con Pe
 ricularia llicularia

Sustancia activa

	<p>pr. 25 - 100 - cur. 100</p>
<p>(conocida)</p>	<p>pr. 0 0 0 0 cur. 25</p>



T A B L A

Ensayo con Piricularia y Pellicularia

pr = protectivo

cur = curativo

Ataque en % del ataque de las plantas testigos no tratadas, a una concentración de la sustancia activa de

0,05	0,025	0,05	0,025%
ensayo con Pi		ensayo con Pe	
ricularia		llicularia	

Sustancia activa

<chem>CN(C)C(=O)N1C=NC2=CC=CC=C12C(=O)NCCOCCCCCCCC</chem>	<p>pr. 0 0 0 0</p> <p>cur. 25</p>
<chem>CN(C)C(=O)N1C=NC2=CC=CC=C12C(=O)NCCOC</chem>	<p>pr. 0 0 0 0</p> <p>cur. 25</p>
<chem>CN(C)C(=O)N1C=NC2=CC=CC=C12C(=O)NCCOCCCCCCCCC</chem>	<p>pr. 0 0 - -</p>
<chem>CN(C)C(=O)N1C=NC2=CC=CC=C12C(=O)NCCOC1=CC=CC=C1</chem>	<p>pr. 0 - 0 -</p>

POOR QUALITY



38 1752

Ejemplo F

Ensayo con Fusicladium (costra de manzanos) / efecto curativo.

Disolvente: 4,7 partes en peso de acetona,

emulsivo: 0,3 partes en peso de éter alquilaril-poliglicólico,
5. lico,

agua: 95,0 partes en peso.

Se mezcla la cantidad de sustancia activa necesaria para la deseada concentración de la sustancia activa en el líquido de rociada, con la cantidad indicada del disolvente y se diluye el concentrado con la cantidad indicada de agua que contiene el aditivo mencionado.
10.

Esta preparación líquida es rociada sobre manzanos jóvenes nacidos de semillas que se encuentran en el estado de desarrollo de 4 a 6 hojas, hasta su mojadura al grado de formación de gotas. Las plantas permanecen en el invernáculo durante 24 horas a 20°C y a una humedad relativa del aire de 70 %. Subsiguientemente son inoculadas con una suspensión acuosa de conidias del hongo provocador de la costra de manzanos (*Fusicladium dendriticum* Fuck.) y son sometidas a la incubación durante 18 horas en una cámara húmeda a 18-20°C y a una humedad relativa del aire de 100°C. Entonces vuelven a colocarse las plantas en un invernáculo por un tiempo de 14 días.
15.

A los 15 días a contar de la inoculación, se determina el ataque en los manzanos nacidos de semillas en % del ataque en las plantas testigos no tratadas, pero también inoculadas.
20.

0 % significa ningún ataque; 100 % significa que el ataque es exactamente igual a aquél en las plantas testigos.

Las sustancias activas, sus concentraciones y los resultados surgen de la siguiente tabla:
25.
30.

POOR
QUALITY



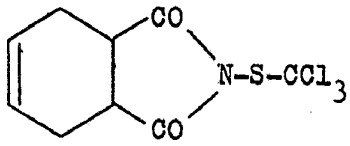
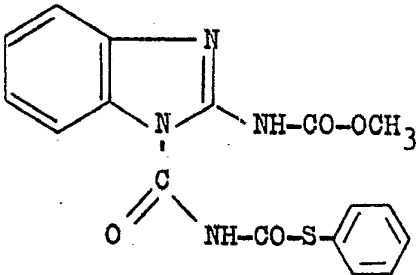
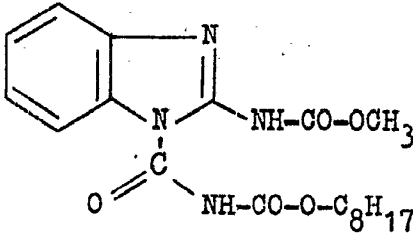
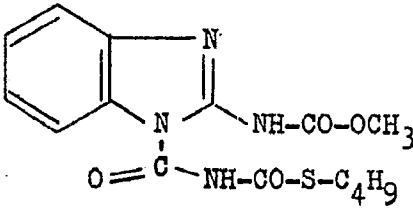
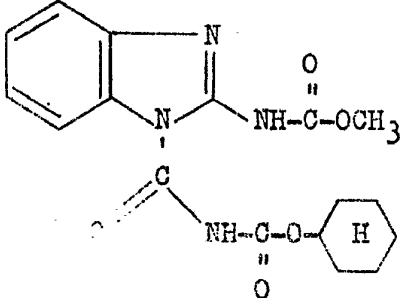
381752

T A B L A

Ensayo con Fusicladium / efecto protectorio

Ataque en % de aquél de las plantas testigos no tratadas, a una concentración de la sustancia activa de
0,025 0,0062 0,00156%

Sustancia activa

Sustancia activa	0,025	0,0062	0,00156%
 (conocida)	6	10	32
	4	2	-
	0	1	12
	0	2	17
	-	-	15

**POOR
QUALITY**



Ejemplo G

381752

Ensayo con desinfectantes de semillas / caries de trigo, (micosis nacida en las semillas).

5. Para la producción de un desinfectante seco apropiado, se diluye la sustancia activa con una mezcla de talco y de tierra de infusorios por partes iguales, a formar una mezcla finamente pulverulenta con la deseada concentración de sustancia activa.

10. Se contaminan semillas de trigo con 5 g de clamidosporos de *Tilletia caries* por kg de semillas. Para la desinfección se agitan las semillas con el desinfectante en una botella cerrada de vidrio. Sobre tierra arcillosa húmeda debajo de una cubierta consistente en una capa de gasa y una capa de tierra de mantillo húmeda de 2 cm de espesor, se exponen las semillas durante 10 días en un armario frigorífico eléctrico a 10°C a condiciones óptimas de germinación para los esporos.

15. Subsiguientemente se determina microscópicamente la germinación de los esporos sobre los granos de trigo que llevan cada uno alrededor de 100 000 esporos. La sustancia activa es tanto más eficaz, cuanto menor sea la cantidad de esporos que germinaron.

20. Las sustancias activas, sus concentraciones en los desinfectantes, las cantidades de aplicación de los desinfectantes y los porcentajes de esporos que germinaron, surgen de la siguiente tabla:

25.

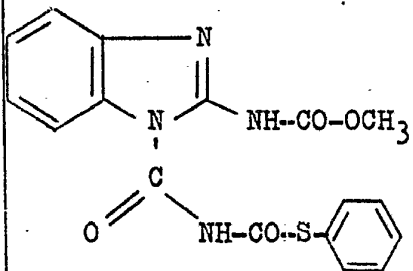
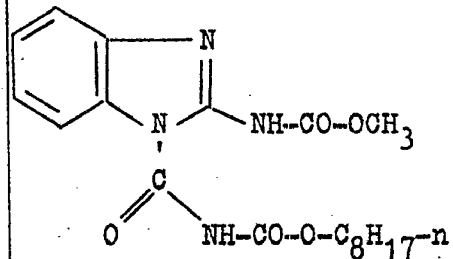
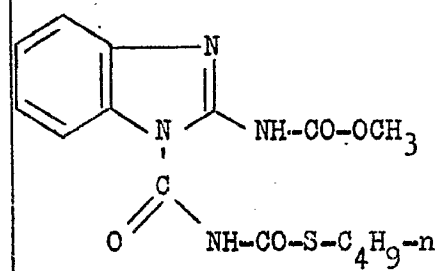
[Empty table area]	
--------------------	--



T A B L A

38 1752

Ensayo con desinfectantes de semillas / caries de trigo

Sustancia activa	Concentración de la subs. act. en el desinfectante en % en peso	Cantidad de aplicación de desinfectante en g/kg de semillas	Germinación de esporos en %
no desinfectado	-	-	> 10
	3	1	0,000
	10	1	0,000
	30	1	0,000
	10	1	0,005
	30	1	0,000
	10	1	0,005
	30	1	0,000

Ejemplo H

Ensayo con placas de agar-agar.

Examen de la eficacia fungitóxica y de la amplitud del espectro de acción.

5. Disolución en acetona. Partes en peso: a) 1000
 b) 100

POOR QUALITY

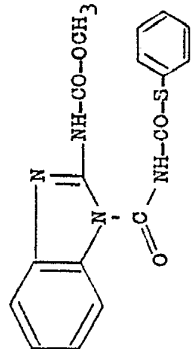
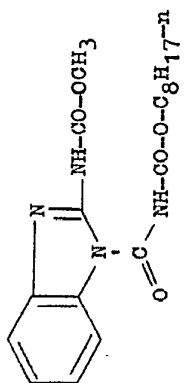
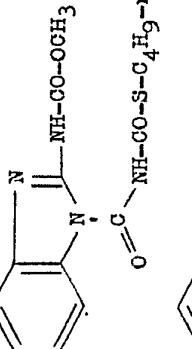
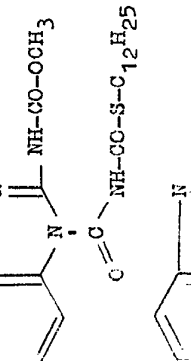
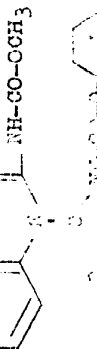
381752

T A B L A

Ensayo con placas de agar-agar



381752

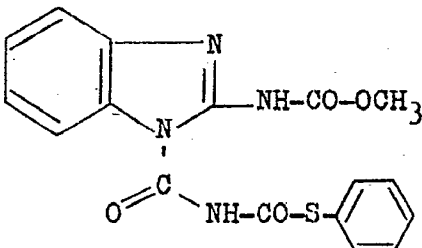
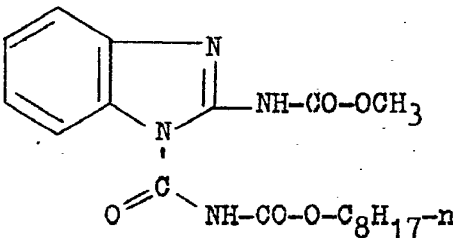
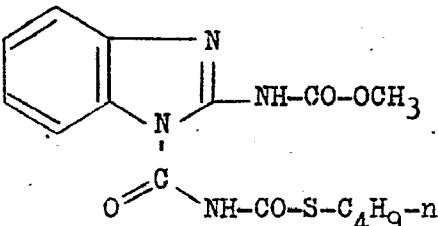
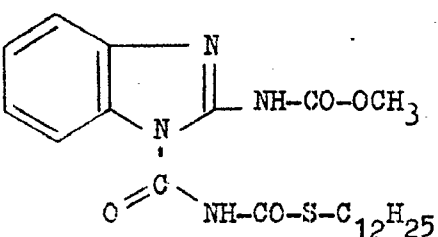
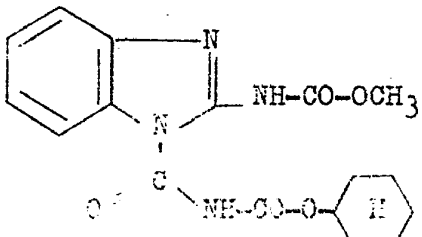
Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en el subtrato en ppm	Sclerotinia sclerotiorum	Verticillium albo-atrum	Thielaviopsis basicola	Fusarium culmorum	Fusarium oxysporum
Sin tratamiento		+	+	+	+	+
	10	0	+	0	0	0
	100	0	0	0	0	0
	10	0	0	0	0	0
	100	0	0	0	0	0
	10	0	0	0	0	0
	100	0	0	0	0	0
	10	0	0	0	0	0
	100	0	0	0	0	0
	10	0	0	0	0	0
	100	0	0	0	0	0

POOR QUALITY

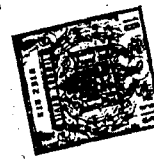
381752

T A B L A

Ensayo con placas de agar-

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en el subtrato en ppm	Sclerotinia sclerotiorum	Verticillium albo-atrum
Sin tratamiento		+	+
	10	0	+
	100	0	0
	10	0	0
	100	0	0
	10	0	0
	100	0	0
	10	0	0
	100	0	0
	10	0	0
	100	0	0

POOR QUALITY



Ejemplo I

Ensayo de crecimiento de micelios.

Medio de cultivo utilizado:

381752

5. 20 partes en peso de agar-agar / pulverizado
 30 partes en peso de extracto de malta
 950 partes en peso de H₂O

Proporción de disolvente: medio de cultivo

- 2 partes en peso de acetona
 100 partes en peso de medio de cultivo de agar-agar.

10. Se mezcla la cantidad de sustancia activa necesaria para la deseada concentración de la sustancia activa en el medio de cultivo, con la cantidad indicada del disolvente.

15. El concentrado es mezclado detenidamente, en la citada proporción, con el medio de cultivo líquido enfriado hasta 42°C y la mezcla es vertida en placas de Petri de 9 cm de diámetro. Además se preparan placas del medio de cultivo como testigos sin adición del preparado.

20. Cuando el medio de cultivo se haya enfriado y solidificado, las placas son inoculadas con las especies de hongos indicadas en la tabla y sometidas a la incubación a aproximadamente 21°C.

25. La evaluación es efectuada, según la velocidad de crecimiento de los hongos, al cabo de 4 a 10 días. En la evaluación se compara el crecimiento radial de los micelios sobre los medios de cultivo tratados con el crecimiento sobre el medio de cultivo de testigo. La clasificación del crecimiento se hace con los siguientes índices:

30. 0 ningún crecimiento de hongos,
 1 inhibición muy fuerte del crecimiento,
 2 inhibición medio fuerte del crecimiento.



- 32 - **381752**

3 inhibición debil del crecimiento

4 crecimiento igual a aquél de los testigos
no tratados.

Las sustancias activas, sus concentraciones y los resultados surgen de la siguiente tabla:

5.

T A B L A

Ensayo de crecimiento

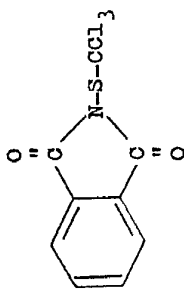
de micelios

381752

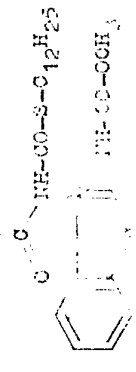
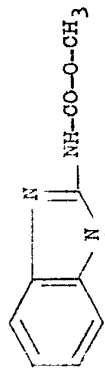
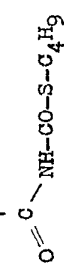
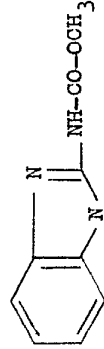
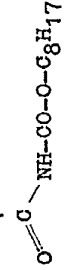
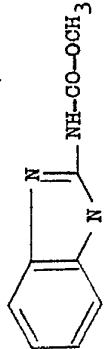
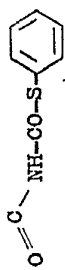
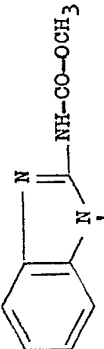
381752

Concentración de la sustancia activa en ppm	Pariculariá oryzae	Phialophora cinerascens	Hypochnus sasakii	Cercospora musae	Verticillium albo-atrum	Fusarium dianthi
5	4	4	4	4	4	4
5	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0

Sustancia activa



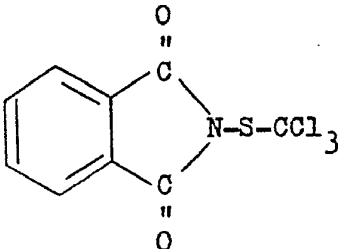
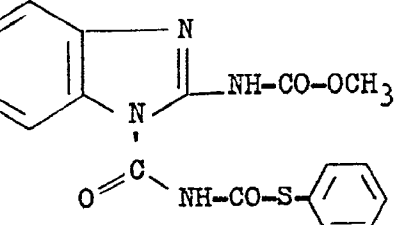
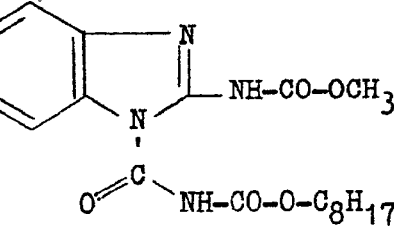
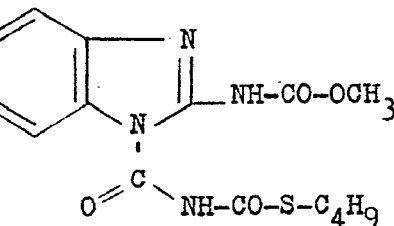
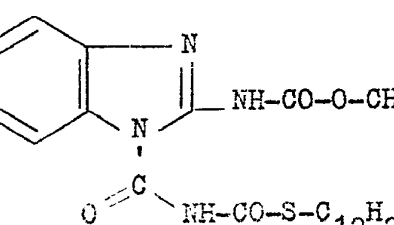
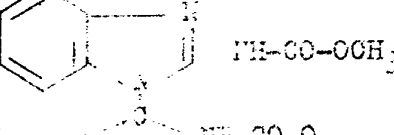
(conocida)



POOR QUALITY

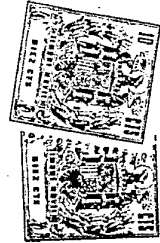
381752

T A B L A

Sustancia activa	Concentración de la sustancia activa en ppm	Ensayo de crecimiento de <i>Piricularia oryzae</i>	de micelio <i>Phialo cinereus</i>
 <chem>O=C1NC(C1)SCCl3</chem>	5	4	4
(conocida)			
 <chem>CC(=O)NC1=NC(=O)N1C(=O)NC(=O)SC1=CC=CC=C1</chem>	5	0	0
 <chem>CCCCCCCCCOCC(=O)NC1=NC(=O)N1C(=O)NC(=O)SC1=CC=CC=C1</chem>	5	0	0
 <chem>CCCCSC(=O)NC1=NC(=O)N1C(=O)NC(=O)SC1=CC=CC=C1</chem>	5	0	0
 <chem>CCSC(=O)NC1=NC(=O)N1C(=O)NC(=O)SC1=CC=CC=C1</chem>	5	0	0
 <chem>CCCCCCCCCCCCSC(=O)NC1=NC(=O)N1C(=O)NC(=O)SC1=CC=CC=C1</chem>	10	0	0

POOR QUALITY

381752



de micelios

<u>Phialophora</u> <u>cinereascens</u>	<u>Hypochnus</u> <u>sasakii</u>	<u>Cercospora</u> <u>musae</u>	<u>Verticillium</u> <u>albo-atrum</u>	<u>Fusarium</u> <u>dianthi</u>
---	------------------------------------	-----------------------------------	--	-----------------------------------

4

4

4

4

4

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0



Ejemplo J

Ensayo con *Podosphaera* / efecto sistemático.

Disolvente: 4,7 partes en peso de acetona,

emulsivo: 0,3 partes en peso de éter alquilaril-poliglicólico,
lico,

agua: 95,0 partes en peso.

Se mezcla la cantidad de sustancia activa necesaria para la deseada concentración de la sustancia activa en el líquido de riego, con la cantidad indicada del disolvente y se diluye el concentrado con la cantidad indicada de agua que contiene el aditivo mencionado.

Manzanos nacidos de semillas cultivados en tierra normalizada, en su estado de desarrollo de 3 a 4 hojas, son regados, dentro de una semana, una vez con 20 cm³ del líquido de riego de la concentración indicada de la sustancia activa, calculados sobre 100 cm³ de tierra. Las plantas así tratadas son inoculadas, después del tratamiento, con conidias de *Podosphaera Leucotricha* Salm. y colocadas en un invernáculo de una temperatura de 21-23°C y de una humedad relativa del aire de aproximadamente 70 %.

A los 10 días a contar de la inoculación, se determina el ataque del hongo en los manzanos nacidos de semillas, en % del ataque en las plantas testigos no tratadas, pero también inoculadas. 0 % significa ningún ataque; 100 % significa que el ataque es exactamente igual a aquél en las plantas testigos.

Las sustancias activas, sus concentraciones y los resultados surgen de la siguiente tabla:

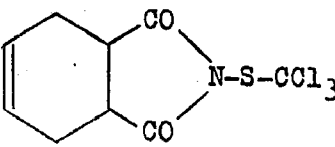
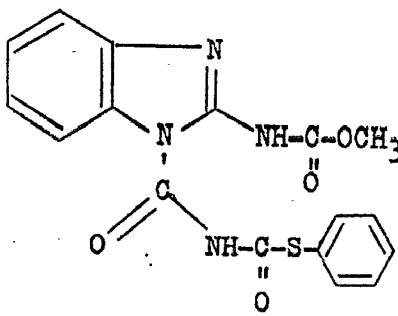
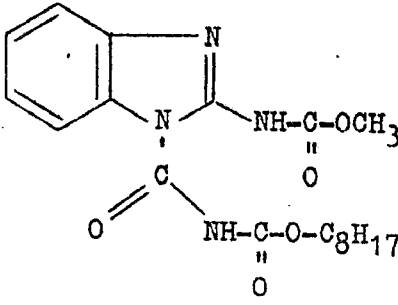
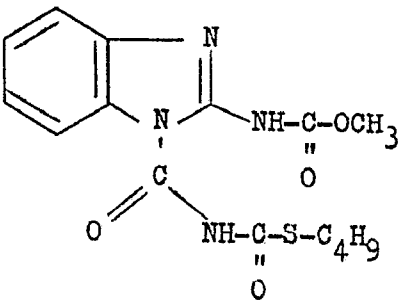


381752
T A B L A

Ensayo con Podosphaera / efecto sistemático

Ataque en % de aquél en las plantas testigos no tratadas a una concentración de la sustancia activa de
120 ppm 30 ppm

Sustancia activa

	100	100
(conocida)		
	18	27
	8	29
	5	24

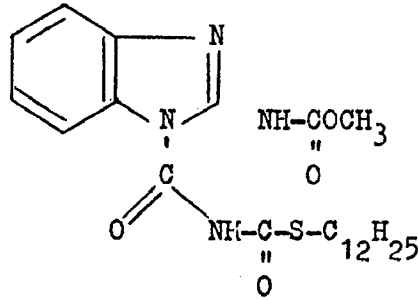


T A B L A

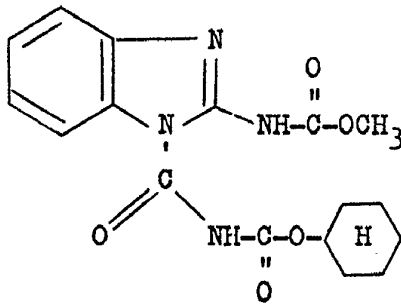
Ensayo con Podospaera / efecto sistemático

Ataque en % de aquél en las plantas testigos no tratadas a una concentración de la sustancia activa de
120 ppm 30 ppm

Sustancia activa

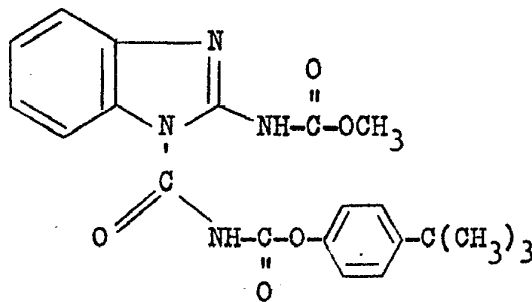


28



7

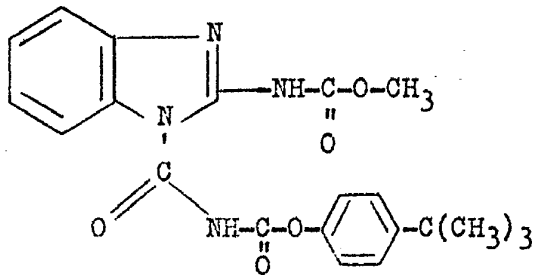
20



21

29

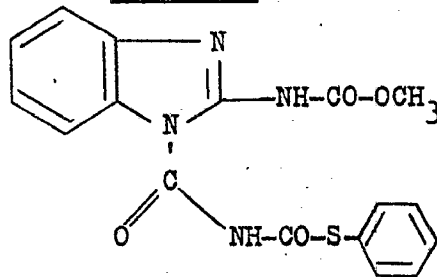
Ejemplo 1





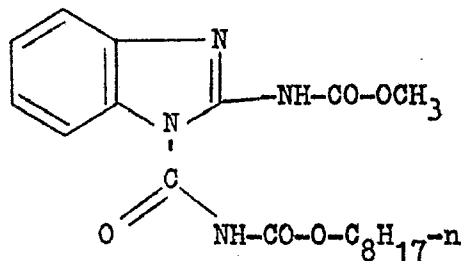
5. 19,1 g (0,1 mol) de éster metílico de ácido benzimidazol-2-carbámico y 21,9 g (0,1 mol) de isocianato de 4-ter-butilfenoxi-carbonilo son agitados en 750 cm³ de cloroformo seco durante 5 horas a la temperatura ambiente, durante cuyo tiempo se disolvieron los productos de partida con excepción de un resto insignificante. Se filtra y se concentra el filtrado por evaporación en vacío. Se lava el residuo con ciclohexano y se lo seca. Se obtiene el éster metílico de ácido
10. 1-[N-(p-ter-butilfenoxi-carbonil)-carbamidil]-benzimidazol-2-il-carbámico del P.f. = 160° (bajo descomposición).
Rendimiento: 40 g = 97 % de la teoría.

Ejemplo 2



15. El compuesto es obtenido en forma correspondiente a las indicaciones en el Ejemplo 1. P.f. = 210°C (bajo descomposición)

Ejemplo 3

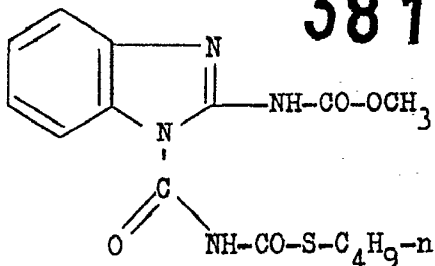


- El compuesto es obtenido en forma correspondiente a las indicaciones en el Ejemplo 1. P.f. 175°C (bajo descomposición).



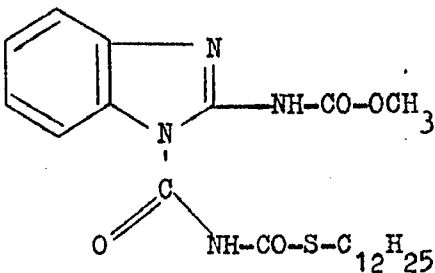
Ejemplo 4

38 1752



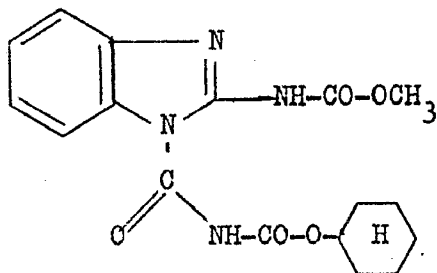
El compuesto es obtenido en forma correspondiente a las indicaciones en el Ejemplo 1. P.f. = 195°C (bajo descomposición).

Ejemplo 5

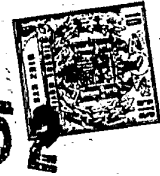


5. El compuesto es obtenido en forma correspondiente a las indicaciones en el Ejemplo 1. P.f. = 145°C (bajo descomposición).

Ejemplo 6



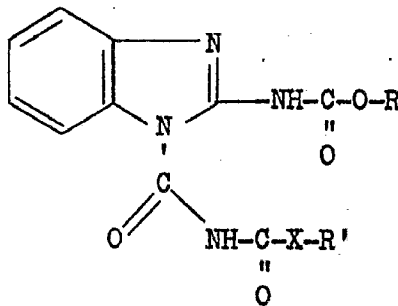
10. El compuesto es obtenido en forma correspondiente a las indicaciones en el Ejemplo 1. P.f. = 170°C (bajo descomposición).



- N O T A -

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, asi como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 16 de julio de 1969, nº P. 19 36 130.9, acogándose por lo tanto, a los beneficios que conceden los 10. Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DE BENZIMIDAZOL DE EFECTOS FUNGICIDAS; caracterizándose por lo siguiente:

15. 1ª.- Procedimiento para la obtención de derivados de benzimidazol de efectos fungicidas, de fórmula general:

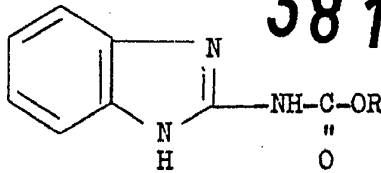


20. en la que X representa oxígeno o azufre, R es alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, y R' es alquilo con 5 a 12 átomos de carbono si X es oxígeno, ó alquilo con 1 a 12 átomos de carbono si X es azufre, ó cicloalquilo con 5 a 12 átomos de carbono, arilo ó aralquilo eventualmente sustituidos, caracterizado porque se hacen reaccionar ésteres del ácido benzimidazol-2-carbámico de fórmula general:

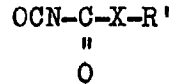
25 NOV 1972



381752



en la que R se define como anteriormente, con isocianatos de fórmula:



en la que X y R' tiene los significados antes indicados, en presencia de disolventes orgánicos inertes, a temperaturas comprendidas entre 0 y 80°C, preferiblemente entre 10 y 50°C.

5.

2º.- Procedimiento para la obtención de derivados de benzimidazol de efectos fungicidas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 40 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid

25 NOV. 1972

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MOJER
p. Firmador: L. Goeta Feroñades