

10 MAYO 1976

**CONCEDIDA**

Int. Cl.: A01N, C07D

425324

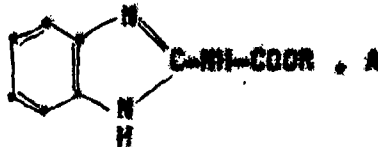
**PATENTE DE INVENCION**

a favor de

**FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, sociedad anónima  
Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en  
Frankfurt (Main) (República Federal Alemana) por  
"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGENTES FUNCIONALES"**

**Memoria descriptiva**

Los sales de ésteres del ácido benzimidazol-carbó-  
nico de la fórmula general



**POOR  
QUALITY**

en la que R representa un radical metilo, etilo, isopropilo o butilo secundario, y A un ácido con una constante de ionización superior a  $1,5 \times 10^{-5}$ , son conocidas como agentes fungicidas (compárese la patente británica nº 1.195.180). Las sales de ácidos inorgánicos y orgánicos allí descritas son presentadas en forma de sus soluciones, eventualmente junto con agentes mojan-  
10 tes y agentes dispersantes. Frente a los 2-benzimidazol-carbamatos libres, poseen una eficacia fungicida más alta.

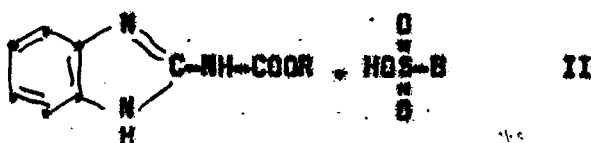
Ahora bien, el inconveniente es que estas sales en solución acuosa están sometidas a la hidrólisis. Los benzimidazol-carbamatos precipitan a este particular en forma cristalina, con lo que se reduce la acción fungicida. Las sales, que reaccionan ya de manera ácida, tienen por lo tanto que ser ajustadas a un valor pH inferior a 3 a 4, mediante la adición de más ácido, para impedir esta disociación en el caldo pulverizable. Los caldos pulverizables son por consi-  
20 guiente fuertemente corrosivos y fitotóxicos.

Mientras, por lo tanto las sales hasta ahora conocidas de ésteres del ácido benzimidazol-carbámico de la fórmula I con ácidos son solubles en agua, y deben serlo, siendo disociadas hidrolíticamente en agua en valores pH superiores a 3 a 4, se ha descubierto ahora que los aductos de la fórmula I, en los que A significa un sulfato orgánico con al menos 8 átomos de carbono en la molécula, son difícilmente  
30

solubles o practicamente insolubles en agua, por lo que practicamente tampoco experimentan una disociación hidrolítica.

El objeto del invento consiste en el procedimiento para la obtención de aductos de ésteres del ácido benzimidazol-carbámico y sulfocidos orgánicos de la fórmula general

35



40

en los que R significa un radical alcohilo ( $C_1-C_4$ ), y B un radical alcohilo, alqueniilo o alcohiloxi con al menos 8 átomos de carbono, o un radical alcohilfenilo o también alcohilnaftilo o alcohilfenilo con al menos 9 átomos de carbono en total. A este particular pueden los radicales alcohilos en B ser de cadena recta o ramificadas, y también pueden los radicales fenilos en B estar sustituidos por otros radicales alcohilos de cadena recta o ramificadas, caracterizado por el hecho de que se hacen reaccionar ésteres del ácido benzimidazolcarbámico de la fórmula

45

50



con derivados del ácido sulfúrico de la fórmula

55



La reacción puede ser llevada a cabo en un disolvente, o bien sencillamente también fundiendo conjuntamente los compuestos de las fórmulas III y IV. La temperatura de la reacción no debe sobrepasar los 200° C, con preferencia los 150° C, con objeto de evitar descomposiciones, oscilando por lo general entre 0° y +140° C, con preferencia entre +20° C y +120° C, según la solubilidad en el disolvente empleado. Es preferible la reacción a temperaturas de hasta el punto de ebullición del disolvente, en especial en dicho punto de ebullición, si bien es naturalmente posible también trabajar bajo presión elevada, empleando una instalación adecuada. Una obtención de los compuestos II mediante la fusión conjunta de III y IV, ha de considerarse preferentemente cuando el punto de fusión del aducto es inferior a 140° C, en especial de 120° C o inferior. La temperatura necesaria de la reacción oscila entonces entre el punto de fusión del ácido de la fórmula IV y el punto de fusión del aducto, que debe alcanzarse y sobrepasarse al menos hacia el final de la reacción. Para preservar el producto, es preferible no sobrepasar este punto de fusión en más de 20° C.

Como disolvente para la reacción conforme al invento pueden ser considerados todos los disolventes en los que al menos uno de los componentes III o IV, o bien el producto final, sean solubles en medida notable. Entre ellos figuran disolventes orgánicos tales como alcoholes, en especial alcoh

holes ( $C_1-C_4$ ) tales como metanol, etanol, butanol; ácidos  
parafincarboxílicos ( $C_1-C_4$ ) tales como el ácido fórmico, el  
ácido acético o el ácido propiónico; amidas como la dimetil  
formamida o la dietilacetamida; hidrocarburos alifáticos cic-  
85 rados, tales como el cloruro de metileno y el cloroformo;  
aromáticos como el m-xilol, el p-xilol, el clorobenzol o el  
o-diclorobenzol; ésteres ftálicos, en especial el éster di-  
isooctílico del ácido ftálico, o bien heterocíclicos como la  
N-metil-pirrolidona; asimismo nitrilos como el acetonitrilo,  
90 o también cetonas, tales como la ciclohexanona y la isoforo-  
na, debiendo en el caso de las cetonas prepararse convenientemente  
ante una suspensión de BCM en cetona y agregarse el ácido a  
gotas.

Como disolvente inorgánico hay que considerar sobre  
95 todo el agua, en la que se disuelve ventajosamente el deriva-  
do del bencidazol de la fórmula III agregando ácidos--en es-  
pecial inorgánicos fuertes--, y se precipita mediante la adi-  
ción del sulfácido de la fórmula IV, con preferencia como so-  
lución acuosa, bien sea del sulfácido en sí, o bien de una  
100 sal hidrosoluble del mismo, en especial una sal alcalina.

Para la obtención de productos de una pureza espe-  
cialmente buena, es preferible partir de soluciones claras de  
los productos de partida, tal como, por ejemplo, en un medio  
acuoso ácido, y precipitar el aducto de la fórmula II juntan-  
105 do estas soluciones, o bien emplear disolventes orgánicos que

proporcionen una solución clara del producto final de la fórmula II, tal como sobre todo metanol, de la que se puede extraer mediante filtración el exceso de material de partida de la fórmula III, después de lo cual se puede obtener el producto deseado con una buena pureza de la manera en sí conocida, por ejemplo, vertiéndolo en agua y destilando el disolvente.

Es preferible emplear los materiales de partida de las fórmulas III y IV en cantidades estequiométricas, si bien en atención a su empleo preferente como fungicidas, son posibles excesos de uno de los componentes, en especial del éster del ácido bencimidazolcarbámico de la fórmula III en una magnitud de hasta 10 % en peso, en especial de hasta 5 % en peso, sin por ello reducir la utilidad del producto como fungicida.

San objeto del invento asimismo agentes fungicidas que contengan como sustancia activa los compuestos de la fórmula II.

Estos agentes pueden contener 2 a 95 % en peso, de compuestos de la fórmula II, pudiendo ser formulados, de la manera en sí conocida, como polvos, granulados, en especial polvos mojables, emulsiones o respectivamente concentrados de dispersiones o concentrados ULV.

Como compuestos de la fórmula III hay que considerar en sí todos los compuestos en los que R significa un grupo alcohilo de cadena recta o ramificada ( $C_1-C_4$ ), tales como

metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo secundario, siendo preferible el éster metílico.

135 Como compuestos de la fórmula IV hay que considerar:  
Acidos alcanosulfónicos de cadena larga, cuyos grupos alcohilos normales o ramificados contengan al menos 8 átomos de carbono, tales como los ácidos octano, nonano, decano, dodecano, tetradecano, pentadecano, hexadecano, octadecano, eicosano-  
140 sulfónicos y ácidos alcanosulfónicos más elevados, sus isómeros y mezclas de isómeros, pero en especial mezclas de ácidos alcanosulfónicos con números distintos de átomos de carbono, tales como se obtienen, por ejemplo, en la fabricación técnica de ácidos alcanosulfónicos. Son preferibles ácidos alcanosulfónicos o respectivamente sus mezclas con 10 a 20 átomos de carbono, en especial 12 a 18 átomos de carbono.

145 Como compuestos de la fórmula IV deben ser considerados asimismo los correspondientes ácidos alcanosulfónicos y sus mezclas, así como ésteres monoalcohólicos del ácido sulfúrico, que como grupos alcohilos contengan los arriba citados, así como sus mezclas.

150 Son apropiados asimismo como compuestos de la fórmula IV los ácidos bencenosulfónicos que en el núcleo bencénico estén alcohilados una o varias veces, con preferencia una a tres veces, pudiendo estar también oxaalcohilados una vez, y pudiendo formar dos grupos alcohilos también junto con los átomos de carbono el núcleo bencénico un anillo de 5 a 6 eslabones, y que  
155 contengan en total por lo menos 9 átomos de carbono, con preferencia 10 a 20, y en especial 12 a 18 átomos de carbono, Representan

160 tes de esta clase son por lo tanto, por ejemplo, los sulfu-  
ácidos del 1,2,4-trimetilbenceno, del p-terc.-butil-tolueno,  
del o y el p-diisopropilbenceno, del 1,4-di-terc.-butilbenceno,  
del hexil, octil, nonil, decil y en especial del dodecil  
benceno, y asimismo del tetradecilbenceno o alcoholbencenos  
más elevados, del 1-metil-2-hexilbenceno, del 1-hexil-4-hep-  
165 tilbenceno, de la tetralina o de las diversas mono y dimetil-  
tetralinas; asimismo también ácidos sulfónicos de la naftali-  
na, de las diversas metil y dimetilnaftalinas, de los etil,  
di-til y en especial de las diversas diisopropil, butil y di-  
butilnaftalinas que contengan 14 átomos de carbono o más; así  
mismo también sulfocidos de los diversos éteres fenólicos  
170 (alcoholados), tales como el fenilpropil, isopropil, butil y  
etilfenol-etílicos, en especial los que contienen 12 átomos  
de carbono o más, tales como el éter fenilhexílico, decílico,  
dodecílico, el éter laconilfenol-metílico y otros.

175 Característica de las sustancias conforme al inven-  
to es su amplia insolubilidad en agua que, en contraposición  
a las sustancias descritas en la patente británica nº 1.195.184,  
es absolutamente sorprendente y permite un ventajoso sistemien-  
to técnico desde agua, y su solubilidad en disolventes orgáni-  
cos en los que BCM es prácticamente insoluble, tales como clo-  
180 ruro de metileno, xilol y, en especial, metanol.

Los aductos conforme al invento son en sí excelentes  
emulgentes, agentes dispersantes y mojonos. Pueden por lo tanto

185 ser transformados frecuentemente sin necesidad de adición de otros agentes dispersantes y mojantes -sobre todo en concentraciones altas- en polvos rociables estables al almacenamiento o respectivamente sin adición de emulgentes iónicos, en concentraciones emulsionados que satisfacen todas las exigencias en cuanto a su estabilidad.

190 Polvos rociables contienen los aductos conforme al invento en concentraciones de 2 a 95 %, con preferencia de 60 a 95 %, además de los substratos inertes usuales, tales como ácido silícico sintético, tierra de infusorios, silicatos naturales, diatomita, bentonita, arcilla, vermiculita, creta o dióxido de titanio, y eventualmente una sal alcalina  
195 fácilmente hidrolizable de un ácido débil, por ejemplo, carbonato cálcico, acetato cálcico o carbonato potásico. La parte de esta última asciende a aproximadamente 2 a 5, con preferencia a 2,5 a 3,5 % en peso. En polvos rociables de un alto porcentaje (>90 %) no es necesaria la adición de un agente dispersante, ya que -tal como se ha mencionado- los aductos actúan  
200 en sí como agentes dispersantes; en concentraciones más bajas de sustancias activas es recomendable en cambio la adición de un agente dispersante, en especial en los aductos con ácidos alcohilbencenosulfónicos. Los agentes dispersantes empleados  
205 son los empleados usualmente, por ejemplo, Na-dinaftilmetilén sulfonato y Na-ligninsulfonato. Las concentraciones oscilan entre 0,5 y 10 %, según las necesidades. Tampoco son necesarios agentes mojantes en los aductos de los ácidos alcanosulfónicos

210 más elevadas en alta concentración (>90 %), mientras que es recomendable una adición de 0,5 a 1,5 % en los de los ácidos alcohilbencenosulfónicos. Concentraciones más bajas requieren correspondientemente más agente mojado. Ejemplos para agentes mojados apropiados son Na-naftalinsulfonato, Na-oleilmetilsulfato, Na-alcohilbencenosulfonatos, éteres poliglicólicos de alcohilfenoles y alcoholes grasos, así como sulfonatos de alcoholes grasos.

215 Las emulsiones concentradas conforme al invento contienen aproximadamente 5 a 30 % en peso, con preferencia 10 a 20 % en peso de las sustancias activas. Como disolventes son apropiados, por ejemplo, la dimetilformamida (DMF), la N-metil-pirrolidona, cetonas de alto punto de ebullición como la ciclohexanona o la isoforona, y además aceites minerales aromáticos en calidad de sustratos de la emulsión. No es preciso adición de emulgentes iónicos, puesto que los aceites ya actúan de por sí como emulgentes. En cambio resulta ventajoso la adición de emulgentes no iónicos, por ejemplo, éteres poliglicólicos de alcohilfenol, de alcoholes grasos o de ácidos grasos. Las adiciones de emulgentes oscilan a 220 0,5 hasta 15 % en peso, según la concentración de sustancias activas.

230 Especialmente apropiados son los aductos conforme al invento para la obtención de fórmulas "ultra-las-volumen" (ULV). Para ellas no son apropiados los compuestos conforme

235 a la patente británica nº 1.193.180, puesto que son solubles en mucho menor grado en disolventes orgánicos. Las soluciones acuosas son en cambio inapropiadas para la aplicación por el procedimiento ULV, puesto que el agua se evapora rápidamente en la pulverización, siendo las sales en forma seca arrastradas por el viento.

240 Las fórmulas ULV de los aductos conforme al invento contienen aproximadamente 5 a 40 % en peso de sustancia activa, estando formado el resto por uno o varios disolventes de alto punto de ebullición, tales como DMF, N-metilpirrolidona, cetonas de alto punto de ebullición, tales como la isoforona,  
245 ésteres ftálicos, por ejemplo, el éster dietílico, el dietílico, el diisobutílico y, en especial el diisooctílico del ácido ftálico, y fracciones de aceites minerales aromáticos (punto de ebullición: 180° a 240° C). Tampoco es precisa aquí la adición de emulgentes.

250 Los aductos conforme al invento son apropiados así mismo como agentes decapantes de simientes, debiendo ser consideradas a este particular en especial soluciones en DMF y dimetilsulfóxido, así como, debido a su solubilidad en disolventes orgánicos, como adiciones para pinturas fungicidas,  
255 por ejemplo, para pinturas submarinas, preservativas de la pudrición azul, medios de protección de la madera, medios de protección de productos textiles.

Tal como se desprende de los resultados de ensayos

biológicos, los compuestos reivindicados poseen, a la vez  
260 que una buena tolerancia por las plantas, una excelente efica-  
cia fungicida sistémica, equiparable a la del producto fi-  
tosanitario "Benomyl" (1-butil-carbamoil)-2-bencimidazol-me-  
til-carbamato) (BCM), y superior a la del éster metílico del  
ácido bencimidazol-carbámico. Los compuestos reivindicados po-  
265 seen aparte de esto en sí excelentes propiedades dispersantes  
y mojantes, y combinados en polvos rociables con otras sustan-  
cias activas fungicidas, pueden ahorrar cantidades considera-  
bles de agentes dispersantes, con lo que se pueden conseguir  
concentraciones más altas de sustancias activas.

270 En caso necesario se pueden elaborar naturalmente  
también polvos rociables con agentes dispersantes adicionales.

Entre las muchas micosis que pueden ser combatidas  
con éxito con los compuestos conforme al invento figuran, en-  
275 tre otros, agentes patógenos importantes, tales como:

"Cercospora baticola", agentes de agárico de la reme-  
lacha, "Cercospora musae", agentes de la enfermedad de Sigato-  
ke de los plátanos, "Penicillium italicum", agentes del moho  
azul en cítricos, "Penicillium digitatum", agentes del moho ver-  
280 de en cítrico, "Cercospora herpotrichoides", agentes de la  
enfermedad de la rotura de los tallos del trigo, "Erysiphe  
graminis", agente del oídio del trigo, "Erysiphe cichoracear-  
um", agente del oídio del pepino, "Uncinula necator", agente

285 del oídio genuino de la vid, "*Podosphaera leucotricha*", agente del oídio de la manzana y otros tipos de oídios en la fruticultura, la horticultura y el cultivo de plantas de adorno.

"*Botrytis cinerea*", agente del noho gris en la fresa, la vid y la lechuga, "*Septoria apii*", agentes del agarico del apio, "*Piricularia oryzae*", agente del "rice Blast", "*Uromyces phaseoli*", agente de la roya de la judía, "*Hemileia vastatrix*", agente de la roya del café, "*Puccinia triticina*" agente de la roya parda del trigo, "*Puccinia coronifera*", agente de la roya coronífera de la cebada y otras royas en el cultivo de las plantas de adorno, "*Tilletia tritici*", agente del tizón del trigo, "*Ustilago tritici*" y "*Ustilago avenae*", agentes de la caries del trigo y de la avena; "*Venturia inaequalis*", agente de la secarificación de la manzana, "*Colletotrichum coffeanum*", agente de la enfermedad de los granos del café, "*Colletotrichum lindemuthianum*", agente de la enfermedad de las manchas de grana de la judía, "*Cladosporium fulvum*", agente de la enfermedad de las manchas pardas del tomate, "*Fusarium nivale*", agente del chancro en el centeno y el trigo, "*Verticillium albo-atrum*", agente del marchitamiento del tomate, pepino, melón, alfalfa y otras plantas de cultivo, "*Rhizoglyphis solani*", agente de la difteria de la raíz del pepino, garbanzo, judía y otras plantas de cultivo.

Los ejemplos siguientes servirán para explicar el invento, sin por ello limitarlo. Así, por ejemplo, en los ejem

310 plos biológicos han sido empleados caldos rociables muy di-  
luidos (tratamiento hasta que comienza a escurrir gotas) con  
objeto de conseguir resultados comparables de manera irrepro-  
chable. Ahora bien, de acuerdo con el estado actual de la téc-  
nica del rociado es posible y ventajoso aplicar con caldos  
315 rociables más concentrados la misma -precisa- cantidad de sus-  
tancia activa/ha. Por consiguiente se emplean con ventaja cal-  
dos rociables al 0,2 a 20 % en peso -con relación al agente-,  
en especial al 2 a 10 % en peso, o sea, que el agente se apli-  
ca por ejemplo en 20 a 50 litros de agua/ha, en lugar de en  
400 - 600 litros de agua/ha, como es usual.

320 EJEMPLOS DE OBTENCION

Ejemplo 1.

Aducto tetradecansulfónico del 2-metoxicarbonilamino-benci-  
midazol (BCM)

325 a) Se dispusieron 30 g (0,10 moles) de sodio n-tetradecan-1-  
sulfónico en 200 ml de metanol y, agitando y gota a gota,  
se agregaron 10 g de ácido sulfúrico al 50 %. Después de  
la adición de 19 g (0,10 moles de 2-metoxicarbonilamino-  
bencimidazol (BCM), se agitó durante 3 horas a 40° C. Al  
precipitar con agua de hielo, resultó un sedimento incol-  
330 ro. Se obtuvieron 44 g (94 % de la teoría) de tetradecan-  
sulfonato de BCM ( $C_{14}H_{29}SO_3H/BCM$ ). El punto de fusión (en  
bruto) ascendió a 118-120° C.

Análisis:	C	H	N	S
calculado	58,82	8,37	8,95	6,82
335 hallado	60,0	8,7	8,3	6,2

b) 30 g (0,10 moles) de sodio n-tetradecan-1-sulfónico se agitaron durante 4 horas a 40° C en un sistema de dos fases a base de 10 g de ácido sulfúrico al 50 % y 200 ml de cloruro de metileno, junto con 19 g (0,10 moles) de BCM. Después de agregar otros 200 ml de agua y 300 ml de cloruro de metileno, se extrajo por aspiración. Se obtuvieron 38 g (81 % de la teoría) de material incoloro filtrado por succión de punto de fusión (en bruto) de 110° C -después de reprecipitar desde metanol/agua, punto de fusión 115° - 118° C- y además 10 g de residuo (fundente a partir de 100° C) después de evaporado el cloruro de metileno.

Ejemplo 2.

Aducto hexadecansulfónico del 2-metoxicarbonilamino-bencimidazol (BCM)

350 35 g (0,11 moles) de sodio n-hexadecan-1-sulfónico se suspendieron en 100 ml de metanol y, después de agregar gota a gota 5 g (0,050 moles) de ácido sulfúrico concentrado, se agitó durante 1 hora. En el vacío se desecó la mezcla, que contenía ácido centansulfónico y sulfato sódico. El residuo se hervió 4 horas a refluxo con 500 ml de cloruro de metileno y 19 g (0,10 moles) de BCM. Después de concentrar, la mezcla de la reacción se liberó del sulfato sódico, mediante lixiviación con agua.

El residuo ascendió a 46 g (96 % de la teoría), y su punto de fusión fué de 127 - 129° C; el espectro infrarrojo es muy similar al del tetradecansulfonato.

Ejemplo 3.

Aducto dodecilsulfónico del 2-metoxicarbonilamino-benzimidazol (BEM)

29 g de sodio-laurylsulfato técnico (max. 0,10 moles) se incorporaron a una mezcla de 200 ml de metanol y 5 g de ácido sulfúrico concentrado. Junto con 19 g (0,10 moles) de BEM, se agitó esta mezcla durante 4 horas a 35 - 40° C.

Después de verter en agua, aspirar y reprecipitar mediante metanol/agua, se obtuvieron 35 g del producto deseado. Punto de fusión: 135° C.

Ejemplo 4.

Aducto alcanosulfónico (C<sub>12</sub> - C<sub>18</sub>) del BEM

303,0 g (1 mol con relación al peso molecular medio) de un sulfónico obtenido mediante sulfonación de parafinas C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> y que contenía 10 % de ácido alcanodisulfónico, fueron hechos reaccionar en 200 ml de metanol con 210 g (1,1 moles) de BEM y, después de precipitar con agua de hielo, se obtuvo con un rendimiento de 90 % el aducto alcanosulfónico (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) del BEM, junto con pequeñas partes del aducto disulfónico.

Punto de fusión: 115 - 118° C.

Los ácidos alcanosulfónicos empleados contenían las siguientes partes de radicales alcohólicos:

385	C <sub>11</sub>	0,1 %	C <sub>15</sub>	29,7 %
	C <sub>12</sub>	0,5 %	C <sub>16</sub>	23,5 %
	C <sub>13</sub>	4,5 %	C <sub>17</sub>	13,0 %
	C <sub>14</sub>	26,9 %	C <sub>18</sub>	1,4 %

Ejemplo 5.

Aducto dodecibenzenosulfónico del éster metílico del ácido benceno-1,2-carbónico (BCM)

390 326 g (1 mol) de ácido dodecibenzenosulfónico (tipo  
pe lineal) se disolvieron, bajo refrigeración, en 150 ml de  
metanol, y poco a poco se agregaron, bajo ebullición, 191 g (1 mol)  
de BCM, con lo que se disolvió el BCM. Al agregarse 1 l de agua,  
395 precipitó el aducto en cristales grises. Los cristales fueron  
aspirados, y se secaron a 50 ° C bajo presión reducida.  
Rendimiento: 512 g (99 % de la teoría); punto de fusión: 155-  
157° C.

400 La obtención del aducto correspondiente del ácido  
tetrapropilbenzenosulfónico (tipo ramificado) discurre de  
manera análoga.

Punto de fusión: 158° - 160° C.

Ejemplo 6.

a) Aducto BCM del ácido dodecibenzenosulfónico

405 19 g (0,10 moles) de BCM se trataron en un mortero con 10 g  
(0,1 moles) de ácido sulfúrico al 50 %, para formar una pasta.  
La mezcla se completó con agua hasta 1 l, y el BCM fue  
disuelto mediante ebullición. A 60° C se agregó entonces,

410 gata a gata y agitando, una solución de 32,6 g (0,10 moles) de ácido dodecibencenosulfónico en 200 ml de agua. Precipitó con ello inmediatamente una sal blanquecina gris clara.

415 Después de lavar con abundante agua y de secar a 60° C en el vacío, se obtuvo el deseado BCM-dodecibencenosulfonato de un punto de Fusión de 156 a 158° C. Su espectro infrarrojo concordó con el espectro de un prapagado obtenido en metanol. Rendimiento: 50 g (97 % de la teoría).

b) Aducto BCM del ácido o-toluenosulfónico (ejemplo de escasez).

420 Con 19 g (0,10 moles) de BCM y 10 g (0,10 moles) de ácido sulfúrico al 50 % se formó una pasta, que se disolvió hirviéndola con 1 l de agua. Después de enfriar hasta 60° C, se agregaron 17 g (0,10 moles) de ácido p-toluenosulfónico, no precipitando nada (en contraposición al ejemplo 6a). Neutralizando el valor pH a 2 - 3 con una solución de soda, se obtuvo un precipitado, pero que no era estable frente al agua. Incluso lavándolo con ácido diluido, mostró su espectro infrarrojo que consistía en su mayor parte en BCM libre (rendimiento en la mezcla tan solo 16 g).

430 Neutralizando hasta un valor pH de 6 mediante nueva adición de soda, se recuperó BCM puro, es decir, el material de partida.

Ejemplo 7.

Aducto tetralin-2-sulfónico del BCM

435

Con 19 g (0,10 moles) de BCM y 10 g (0,10 moles) de ácido sulfúrico al 50 % se formó una pasta, que se disolvió mediante ebullición en 1 l de agua. A 60° C se agregó gota a gota una solución de sodio tetralin-2-sulfónico (24 g. 0,10 moles) en 200 ml de agua. Inmediatamente precipitó un sedimen-  
440 to.

Se obtuvieron 31 g de sustancia (77% de la teoría) de un punto de fusión de 225° C. El espectro infrarrojo se corresponde con los demás espectros infrarrojos.

Análisis: Calculado C 56,56; H 5,25; N 10,42; S 7,95

445

Hallado C 56,9 ; H 5,3 ; N 10,6 ; S 8,1.

Ejemplo 8.

Aducto dibutilnaftalinsulfónico del BCM

450

38 g (0,20 moles) de BCM y 64 g (aprox. 0,20 moles) de ácido dibutilnaftalinsulfónico técnicamente puro fueron removidos en 500 ml de cloruro de metileno durante tres horas a 40° C. Se removió seguidamente con carbón activo, y se extrajo por absorción. El producto filtrado fué concentrado y proporcionó un residuo de color beige claro, con un punto de fusión de 105 a 108° C. Rendimiento: 77 g = 75 % de la teoría  
455 con relación al BCM empleado.

Análisis: Calculado N 6,21 S 6,27

Hallado N 6,0 S 6,1.

Ejemplo 9.

Aducto BCM del ácido 1,2,4-trimetilbenceno-5-sulfónico

460 Con 28,5 g (0,15 moles) de BCM y 30 g (0,15 moles) de  
ácido sulfúrico al 50 % se formó una pasta, que se disolvió  
en 1,5 l de agua caliente. Del sodio trimetilbencenosulfónico  
presente en forma de producto al 71 %, se disolvieron 47 g (lo  
que corresponde a 0,15 moles de sulfonato puro) en 200 ml de  
465 agua, incorporándose a la solución de BCM. Bajo control del va  
lor pH se agregaron gota a gota 75 ml de sosa 2n (0,15 val).  
El aducto precipitado fué extraído por succión, demostrando ser  
soluble en metanol después de seco. El rendimiento ascendió a  
45 g, lo que corresponde a 77 % con relación al BCM.

470 Punto de fusión: 171 - 172°C.

El espectro infrarrojo es evidentemente un espectro  
del aducto.

Ejemplo 10.

Aducto BCM del ácido octadecilsulfúrico

475 En 400 ml de metanol se removieron 74 g (máximo 0,2  
moles) de sodio octadecilsulfúrico  $\text{H}(\text{CH}_2)_{18}\text{OSO}_3\text{Na}$  (producto  
técnico), 38 g (0,2 moles) de BCM y 10 g (0,2 val) de ácido  
sulfúrico concentrado. Después de calentar a 40°C durante  
5 horas, se removi6 el producto en 3,5 l de agua. Después de  
480 30 minutos de reposo, pudo succionarse bien el sedimento. Fué  
reprecipitado desde metanol/agua.

Resultaron 45 g de aducto (56 % de la teoría, con

relación al BCM no recuperado) con un punto de fusión de 129°  
- 131° E.

485 El espectro infrarrojo es un espectro irreprochable  
del aducto.

Ejemplo 11.

Aducto BCM del ácido decilsulfúrico

La reacción entre en cada caso 0,2 moles de sodio  
490 decilsulfúrico (técnico) con ácido sulfúrico y BCM en metanol  
se llevó a cabo como en el ejemplo 10 precedente. Después de  
reprecipitar desde metanol/agua, se obtuvieron 51 g de aduc-  
to, lo que con relación al BCM transformado, representa 69 %  
de la teoría.

495 Punto de fusión, 138° - 139° C; espectro típico de  
aducto, similar al del ejemplo 10 precedente.

Ejemplo 12.

Aducto alcanosulfónico (C<sub>12</sub> - C<sub>18</sub>) del BCM

500 91 g (0,30 moles) de una mezcla de ácidos alcanosul-  
fónicos (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) técnicamente puros conforme al ejemplo 4,  
se mezclaron con 100 ml de ácido acético glacial. Calentando  
a 40° C, se incorporaron 63 g (0,33 moles) de BCM. Después de  
calentar durante tres horas, se removió la mezcla en agua.

505 Después de extraído por succión, se disolvió el pre-  
cipitado en frío en metanol y se volvió a precipitar con agua.

Se obtuvieron a este particular 112 g, lo que corres-  
ponde a 73% de la teoría, con un punto de fusión de 119°-121° C.

Ejemplo 13.

Aducto tridecansulfónico del BCM

510 El tridecansulfonato sódico empleado para la obtención del aducto se obtuvo mediante la sulfoxidación de una parafina con 13 átomos de carbono, y contiene menos de 2 % de los grupos de ácido sulfónico en el extremo de la cadena.

515 20 g de sodio tridecansulfónico, 3,5 g de ácido sulfúrico concentrado y 13,4 g de BCM se removieron en 100 ml de metanol durante 4 horas a 40° C. Después de verter en agua, extraer mediante succión y volver a precipitar desde metanol/agua, se obtuvieron 17 g de aducto con un punto de fusión de 129° - 131° C.

520 El espectro infrarrojo muestra la banda característica del aducto en 1755  $\text{cm}^{-1}$ .

Ejemplo 14.

Aducto decansulfónico del BCM

525 El decansulfonato sódico empleado para la obtención del aducto se obtuvo mediante la sulfoxidación de decano y contiene menos de 2 % de grupos de sulfocácido en el extremo de la cadena.

530 19 g de sodio decansulfónico, 4,5 g de ácido sulfúrico concentrado y 13,4 g de BCM se removieron en 100 ml de metanol durante 4 horas a 40° C. Después de verter en agua, extraer por succión y volver a precipitar desde metanol/agua, se obtuvieron 21 g de aducto de un punto de fusión de 127° a 129° C, además de 2 g de BCM no transformado.

535 El espectro infrarrojo presenta la banda caracte-  
rística del aducto en  $1735\text{ cm}^{-1}$ .

Ejemplo 15.

Aducto  $C_{18}$ -olefin-sulfónico del BCM

540 50 g de sal sódica técnicamente pura de una mezcla  
de ácidos  $C_{18}$ -olefin-sulfónicos (obtenidos mediante sulfonación  
de  $\alpha$ -octadeceno con  $SO_3$ ), 26 g de BCM y 8 g de ácido sulfúrico  
concentrado, se removieron en 300 ml de metanol durante 3  
horas, a  $40^\circ\text{C}$ . Después de verter en agua, extraer mediante  
succión y reprecipitar desde metanol/agua, se obtuvieron 31 g  
de aducto con un punto de fusión de  $75^\circ\text{C}$ .

545 El espectro infrarrojo muestra la banda típica del  
aducto en  $1735\text{ cm}^{-1}$ .

Ejemplo 16.

Aducto  $C_{16}$ -olefin-sulfónico del BCM

550 De manera análoga al ejemplo 15 se obtuvieron a par-  
tir de 50 g de sal sódica técnicamente pura de una mezcla de  
ácidos  $C_{16}$ -olefin-sulfónicos (obtenidos mediante sulfonación  
de  $\alpha$ -hexadeceno con  $SO_3$ ) y 29 g de BCM, 37 g de aducto con  
un punto de fusión de  $87^\circ - 102^\circ\text{C}$ .

555 El espectro infrarrojo se corresponde ampliamente  
con el del ejemplo 15.

EJEMPLOS DE RECETAS

Ejemplo A

Receta para polvos reciclables del aducto BCM alcanosulfónico

(C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)

- 560 90 % en peso de aducto alcanosulfónico (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) del BCM (con  
forme al ejemplo 4), correspondientes a una parte  
de 35 % en peso de BCM,  
3 % en peso de sosa anhidra,  
7 % en peso de ácido silícico sintético
- 565 se muelen en un molino de espigas a un alto número de revolu-  
ciones. El polvo rociable obtenido es inalterable al almacena-  
miento y satisface las condiciones de ensayo de la CIPAC. Resi-  
duo de tamizado en un tamiz de 44 micras: 2%; valor pH del cal-  
do acuoso pulverizable al 10%: 6,8 a 7,2. Al final del test de  
570 suspensión se puede extraer en un ensayo paralelo el aducto BCM  
sin modificar, con cloruro de metileno, en forma cuantitativa.

Ejemplo B:

Receta para polvos rociables del aducto BCM del ácido dodecil-  
bencenosulfónico

- 575 Una mezcla de  
94 % en peso de aducto dodecilbencenosulfónico del BCM, corres-  
pondientes a una parte de 35 % en peso de BCM,  
3 % en peso de sosa anhidra,  
1,5% en peso de sodio naftalinsulfónico,  
580 1,5% en peso de ácido silícico sintético,  
se muele a un alto número de revoluciones en una máquina so-  
pladora a través de un tamiz de 0,3 mm. La aptitud para la  
suspensión satisface las exigencias. Residuo de tamizado en

585 un taniz de 44  $\mu$ m 1 %. La cantidad principal del polvo recie-  
ble: posee finuras de grano de 5 a 15 micras; el valor pH del  
caldo acuoso pulverizable al 10 % asciende a 7,5. El aducto,  
una vez discurrido al test, puede ser extraido de la suspen-  
sion como tal, lo que demuestra que no se ha producido una hi-  
drólisis.

590 Ejemplo C:

Receta para polvos reciebles del aducto dodecibencenosulfóni-  
co del BCM

Una mezcla de

- 595 81 % en peso del aducto dodecibencenosulfónico, correspondien-  
tes a 30 % en peso de BCM,  
5 % en peso de sodio dinaftilmetansulfónico,  
2 % en peso de poliacetato de vinilo saponificado parocinimen-  
te (70 % de alcohol polivinílico),  
2 % en peso de sodio dibutilnftalinsulfónico,  
600 3 % en peso de soda anhidra  
1 % en peso de polipropilenglicol  
6 % en peso de ácido silícico sintético

se suelen como en el ejemplo B, y se transforman en un polvo  
recieble de la misma calidad.

605 Ejemplo D:

Una receta del aducto dodecibencenosulfónico del BCM apropia-  
da para la aplicación conforme al procedimiento "ultra low vo-  
lume", se obtiene disolviendo el aducto fungicida en los disol-

ventas conforme a la composición siguientes:

- 610 40 % en peso de aducto dodecilbencenosulfónico del éster metílico del ácido hexaóxido-oxal-carbónico  
30 % en peso de dimetilformamida  
30 % en peso de éster diisooctílico del ácido ftálico.

Ejemplo E1

- 615 Como otra solución UV es apropiada la mezcla siguientes:  
40 % en peso de aducto dodecilbencenosulfónico del BCM  
30 % en peso de dimetilformamida  
30 % en peso de N-etil-pirrolidona

Ejemplo F1

- 620 Otra mezcla UV es la siguientes:  
30 % en peso de aducto dodecilbencenosulfónico del BCM  
40 % en peso de N-etil-pirrolidona  
40 % en peso de éster diisooctílico del ácido ftálico

Ejemplo G1

- 625 Como concentrado de emulsión, el aducto dodecilbencenosulfónico del BCM puede formularse conforme a la receta siguientes:  
10 % en peso de aducto dodecilbencenosulfónico del BCM  
30 % en peso de ciclohexanona  
20 % en peso de dimetilformamida  
630 30 % en peso de aceite mineral aromático (punto de ebullición: 100° a 200° C)  
5 % en peso de éter alchilfenolpoliglicólico  
5 % en peso de éter poliglicólico de aceite de ricino.

635 El concentrado de emulsión forma una emulsión lechosa estable en las concentraciones precisas para la aplicación de la que no precipitan cristales, incluso después de reposar durante 30 minutos.

Ejemplo H:

640 Lo mismo que en el ejemplo A se muelen en un molino de espigas o una máquina sopladora, al número más alto de revoluciones, los ingredientes siguientes, para transformarlos en un polvo rociable:

60 % en peso de 2-metoxicarbonilamino-bencimidazol-n-tetradecan sulfonato

645 5 % en peso de sodio dinaftilmetilendisulfónico (Tamol NNO<sup>R</sup>)

2 % en peso de sodio alcoholnaftalinsulfónico (Leonil DB<sup>R</sup>)

2 % en peso de poliacetato de vinilo parcialmente saponificado (Moviol 70/88<sup>R</sup>)

1 % en peso de polipropilenglicol

650 3 % en peso de sosa calcinada

16 % en peso de polvos de leche descremada

11 % en peso de ácido silícico disperso finamente.

Ejemplo I:

Lo mismo que en el ejemplo H se muelen en forma de polvo rociable:

655 60 % en peso de 2-(metoxicarbonilamino)-bencimidazol-aurilsulfato

5 % en peso de sodio dinaftilmetilendisulfónico (Tamol NNO<sup>R</sup>)

2 % en peso de sodio alcoholnaftalinsulfónico (Leonil DB<sup>R</sup>)

- 660 2 % en peso de poliacetato de vinilo parcialmente saponificado de (Maviol 70/88<sup>R</sup>)  
1 % en peso de polipropilenglicol  
3 % en peso de cenizas calcinadas  
16 % en peso de polvos de leche descremada  
11 % en peso de ácido silícico disperso finamente.

665 Ejemplo K1

Lo mismo que en el ejemplo H se muele en forma de polvo rociable:

- 670 60 % en peso de 2-metoxicarbonilamino-benzimidazol-dibutilnaftalín-1-sulfonato  
5 % en peso de sodio dinaftilmetilendisulfónico (Tamol NNO<sup>R</sup>)  
2 % en peso de sodio alcohilnaftalinsulfónico (Leonil DB<sup>R</sup>)  
2 % en peso de poliacetato de vinilo parcialmente saponificado de (Maviol 70/88<sup>R</sup>)  
1 % en peso de polipropilenglicol  
3 % en peso de cenizas calcinadas  
675 16 % en peso de polvos de leche descremada  
11 % en peso de ácido silícico disperso finamente.

EJEMPLOS BIOLÓGICOS

Ejemplo 1:

- 680 Esquejes de manzano del tipo EM IX fueron hechos brotar y, en el período de 4 hojas, se infectaron fuertemente con conidios de la escarificación de la manzana ("fusildium dendriticum"). Seguidamente se colocaron en una cámara climatizada, en la que reinaba una temperatura de 20° C y

685 había una humedad relativa del aire de 100 %. Al cabo de dos días se sacaron las plantas infectadas y se llevaron a un invernadero, que tenía una temperatura de 18° C y una humedad relativa del aire de 90 a 95 %.

690 Al cabo de un tiempo de infección de 6 días, en el que germinan los conidios de la sacarificación de la manzana y penetran en el tejido de las hojas, se trataron las plantas con suspensiones acuosas de los polvos rociables de los ejemplos A, B y C, humedeciéndolas con ellas hasta que secarían gotas.

695 Como agente de comparación sirvió Benomyl con 50 % de sustancia activa y BCM en formulación normal de polvo rociable, así como hidrocianuro de BCM.

Las concentraciones de aplicación ascendieron en cada caso a 400, 200, 100 y 50 mg de sustancia activa por litro de caldo pulverizable.

700 Después de resaca el recubrimiento de sustancia activa, se devolvieron las plantas al invernadero en condiciones óptimas de ataque, y al cabo de un tiempo de incubación de tres semanas, se analizaron con respecto al ataque de sacarificación. El grado de ataque fue estimado a ojo y expresado en % de superficie de hoja atacada, con relación a las plantas de control infectadas, sin tratar.

705

Tal como se aprecia por el resultado del ensayo en la tabla I, los compuestos reivindicados poseen una excelente

710 eficacia fungicida, comparable a la del agente de comparación Bencoyl y muy superior a la del DCM y de su sal de hidrocloreuro.

Tabla I

715	Preparado conforme a	% de superficie de hoja atacada por "fusicium diu" en mg de sustancia activa por litro de caldo pulverizable			
		400	200	100	50
	Ejemplo A	0	0	5	10
	Ejemplo B	0	0	3	12
	Ejemplo C	0	0	2	8
720	Agente de comparación I DCM	20	20	35	45
	Agente de comparación II DCM-HCl	0	5	12	25
725	Agente de comparación III Bencoyl	0	0	8	15
	Planta infectada sin tratar	100	100	100	100

730 Ejemplo II:

Plantas de pepino, después de haber desarrollado dos hojas y una vez retiradas las hojas cotiledóneas, fueron tratadas con los polvos rociables citados en el ejemplo I y los agentes de comparación pero únicamente en la cara inferior de las hojas y utilizando un micro-aplicador. Las caras superiores de las hojas y el tallo se recubrieron adicionalmente

735

con papel filtro, con objeto de evitar toda contaminación con las sustancias activas.

740 Las concentraciones de aplicación ascendieron en cada caso a 500, 250, 125, 60 y 30 mg de sustancia activa por litro de caldo pulverizable.

745 Después de resaca el recubrimiento de sustancia activa, se infectaron las plantas fuertemente con conidios del oídio del pepino ("Erysiphe cichoracearum") en la cara superior. A continuación se colocaron las plantas tratadas en un invernadero con una temperatura de 22º a 24º C y una humedad relativa del aire de 80 a 90 %.

750 Al cabo de un tiempo de incubación de 14 días, las plantas fueron analizadas en cuanto al ataque del oídio del pepino. El grado de ataque se determinó a ojo y ha sido expresado en por cientos de superficie de hoja atacada, con relación a plantas de control infectadas, sin tratar.

755 El resultado del ensayo ha sido reflejado en la tabla II. De él se desprende que los compuestos reivindicados poseen una eficacia significativamente mejor que los agentes de cooperación BCM y su sal de hidrocioruro.

El grado de eficacia y el efecto sistémico de los compuestos reivindicados se corresponden con los del agente de cooperación Benomyl, siendo incluso en parte mejores.

760

Tabla II

	Preparado conforme a	% de superficie de hoja atacada por el oídio del pepino en mg de sustancia activa por litro de caldo pulverizable				
		500	250	125	60	30
765	Ejemplo A	0	0	3	5	15
	Ejemplo B	0	0	5	5	12
	Ejemplo C	0	0	3	5	15
	Agente comparativo I BCM	30	40	90	100	100
770	Agente comparativo II BCM-HCl	0	5	10	10	35
775	Agente comparativo III Bonomyl	0	0	5	12	25
	Plantas infectadas sin tratar	100	100	100	100	100

Ejemplo III:

780

Plantas de tomate fueron infectadas en estado crecido del periodo de 3 hojas con conidios del agente de la enfermedad de las manchas perdas del tomate ("cladosporium fulvum"), depositándose después en una cámara climatizada que tenía una temperatura de 25° C y una humedad relativa del aire de 100 %.

785

Al cabo de 24 horas se trasladaron las plantas a un invernadero con una temperatura de 23° a 25° C y una humedad relativa del aire de 90 a 95 %.

790 Al cabo de un tiempo de infección de 7 días, las plantas fueron tratadas con los polvos rociables y los agentes de comparación citados en la tabla I, humedeciéndolas hasta que caurrieran gotas. Las concentraciones de aplicación ascendieron en cada caso a 250, 125, 60 y 30 mg de sustancia activa por litro de caldo pulverizable.

795 Después de recolectar el recubrimiento pulverizado, se devolvieron las plantas al invernadero y, al cabo de un tiempo de incubación de 21 días, se analizaron en cuanto a manchas pardas. La extinción del grado de ataque se llevó a cabo a ojo, como de costumbre, y se reflejó en la tabla III en porcentajes de superficie de hoja atacada, con relación a plantas de control infectadas, no tratadas.

800 Tal como se desprende del resultado del ensayo, los compuestos reivindicados poseen una excelente eficacia fungicida sistémica, absolutamente equiparable a la del agente de comparación Benzoyl. Es significativamente mejor que la del agente de comparación BCM y su sal de hidrocloreuro.

805

---

**Tabla III**

Preparado conforme a	% de superficie de hoja atacada por el "cladosporium" en mg de sustancia activa por litro de caldo pulverizable			
	250	125	60	30
810				
Ejemplo A	0	0	0	15
Ejemplo B	0	0	5	10
Ejemplo C	0	0	5	10
815				
Agente de comparación I BCB	10	25	28	48
Agente de comparación II DCC-HCI	0	10	15	28
820				
Agente de comparación III Bonowyl	0	0	8	17
Plantas infectadas sin tratar	100	100	100	100

**Ejemplo IV:**

825

Plantas de arroz en el periodo de 4 hojas fueron regadas con suspensiones acuosas conformes a los ejemplos 1 y 3 en concentraciones en cada caso de 500, 250, 120, 60 y 30 mg de sustancia activa/l de caldo pulverizable, humedeciéndolas hasta que ocurrieran gotas. Después de roscado el recubrimiento pulverizado, se rociaron las plantas uniformemente con una

830

suspensión de esporas de "pyricularia oryzae", y se colocaron durante 48 horas en una cámara climatizada mantenida a oscuras, con 25° C y 100 % de humedad relativa del aire. A conti-

nuación se mantuvieron las plantas en un invernadero a 25° C  
 835 y 85 % de humedad relativa del aire, y 14 días después de la  
 inoculación se analizaron en cuanto al ataque de la "Piricula  
 ria oryzae". El ataque se estimó a ojo. El grado de ataque se  
 expresó en % de superficie de hoja atacada con relación a plan-  
 tas de control infectadas, no tratadas (= 100 %). Como agente  
 840 de comparación sirvió Benomyl.

Los resultados del ensayo, recopilados en la tabla IV  
 demuestran la superioridad fungicida de los compuestos reivin-  
 dicados, frente al Benomyl.

Tabla IV

845	Preparado conforme al ejemplo	% de superficie de hoja atacada en mg de sus- tancia activa/litro de caldo pulverizable				
		500	250	120	60	30
	1	0	0	3	5	10
	3	0	0	0	3	5
850	Benomyl (Agente de comparación)	0	5	10	15	20
	Sin tratar	100	100	100	100	100

Ejemplo V:

855 Plantas "Vicia faba" (de 14 días) fueron tratadas  
 con suspensiones acuosas de los preparados conforme a los  
 ejemplos 1 y 3, en concentraciones de en cada caso 500, 250,  
 120, 60 y 30 mg de sustancia activa/litro de caldo pulveri-  
 zable, humedeciéndolas hasta que escurrieran gotas 4 a 6 horas

860 después de la aplicación de los preparados de ensayo se efectuó la inoculación de las plantas con una suspensión de esporos de "Botrytis cinerea". A continuación se colocaron las plantas infectadas durante 4 días en una cámara húmeda con 20° C y 100 % de humedad relativa del aire. A continuación  
 865 se analizaron las plantas en cuanto al ataque de la "Botrytis", estimándose el ataque a ojo. El grado de ataque fué expresado en % de superficie de hoja atacada, con relación a plantas de control infectadas, sin tratar (= 100 %). Como agente de comparación se emplea Benomyl.

870 Los resultados del ensayo, recopilados en la tabla V, demuestran la superioridad fungicida de los compuestos conforme al invento, en comparación con el Benomyl.

Tabla V

875	Compuesto conforme al ejemplo	% de superficie de hoja atacada en mg de sustancia activa/litro de caldo pulverizable				
		500	250	120	60	30
	1	0	0	3	5	15
	3	0	0	3	5	10
880	Benomyl (Agente de comparación)	3	5	10	15	25
	Sin tratar	100	100	100	100	100

Ejemplo VI

885 En un ensayo a campo libre se trataron en cada caso 4 manzanos de la clase Jonatahn (6 años de crecimiento en plant

tel, leche EM IX) con suspensiones acuosas de los preparados con  
forme a los ejemplos 5 y 4, contra el oídio del manzano ("Podog  
phaera leucotricha"). El campo presentaba regularmente un ataque  
muy fuerte del oídio del manzano. La concentración de sustancia  
890 activa en los caldos pulverizables ascendió en cada caso a 0,025  
y 0,0375 % en peso. Como agente de comparación sirvió Benomyl  
en una concentración de sustancia activa de asimismo 0,025 y  
0,0375 % en peso. Los preparados fueron aplicados en suspensión  
acuosa con un pulverizador de mochila tipo Holder, a una presión  
895 de 5 atmósferas manométricas. Cada árbol fué tratado con  $\frac{1}{2}$  litro  
de caldo pulverizable (poco tiempo después de desarrollarse las  
hojas) o con 1 litro de caldo pulverizable (en plena foliación).  
En total se llevaron a cabo 5 tratamientos durante el tiempo  
de infección principal. La evaluación de los ensayos se realizó  
900 a mediados de julio. Se llevó a cabo una apreciación de las di-  
versas hojas de en cada caso 80 brotes principales aproxima-  
damente igual de largos, y se distinguió entre 4 clases de ataque  
(correspondientemente al esquema BSA). La clase 1 significa exen-  
ción de ataque, la clase 2 focos aislados de infección, la cla-  
se 3 ataque de la mitad de la superficie de la hoja, y la clase  
905 4 significa ataque de más de la mitad de la superficie de la hoja.

Tal como se puede apreciar por los resultados del en-  
sayo de la tabla VI, los compuestos conforme al invento poseen  
una eficacia fungicida considerablemente mejor con la relación  
910 al agente de comparación Benomyl.

Tabla VI

Preparado conforme al ejemplo	Concentración de sustancia activa % en peso	Número de hojas en las clases de ataque				Intensidad del ataque	% de ataque (clase de ataque 2-4)	
		1	2	3	4			
915	0,025	391	203	50	6	1,5	40,7	
	0,0375	489	153	40	0	1,35	20,3	
920	0,025	357	236	90	10	1,65	49,1	
	0,0375	437	198	31	3	1,4	34,7	
	Banomyi (Agente de comparación)	0,025	218	279	171	32	2,05	60,5
		0,0375	305	267	145	25	1,04	55,5
	Sin tratar	65	197	336	184	2,8	90,5	

Ejemplo VIII

925

En un campo de árboles frutales atacado siempre fuertemente por "venturia inaequalis", se trataron en cada caso 4 manzanos de la clase Golden Delicious (16 años de crecimiento en plantel, leche EN IX) contra la "venturia inaequalis" con suspensiones acuosas de los preparados conforme a los ejemplos 5 y 4. La concentración de sustancia activa en los celdas pulverizables se

930

condió en cada caso a 0,025 y 0,0375 % en peso. Como agente de comparación se emplearon Banomyi en las mismas concentraciones de sustancia activa, y Orthocid 50  $\beta$ -[tricolorenaltilio]-3 $\alpha$ ,4,7-

935

7 $\alpha$ -tetrahidro-ftalinda en la cantidad máxima de aplicación recomendada de 0,1 % en peso de sustancia activa. Los preparados fueron aplicados en una suspensión acuosa mediante un pulverizador

de cultivo de alta presión tipo Helder, con una presión de 20  
atmósferas manométricas. Cada árbol fué tratado con aproxima-  
940 damente 5 litros de caldo rociable (lo que corresponde a 2000  
litros/ha). En total se llevaron a cabo 8 tratamientos duran-  
te el periodo de vegetación.

Se llevó a cabo una apreciación de las diversas ho-  
jas, distinguiéndose a este particular entre dos clases de  
945 ataque (1 = exención de ataque; 2 = ataque), de manera corres-  
pondiente al esquema SGA).

La tabla VII muestra la superioridad fungicida de  
los compuestos conforme al invento, con relación a los medios  
de comparación Benomyly Orthocid.

950

Tabla VII

Preparado conforme al ejemplo	Concentración de la sustan- cia activa % en peso	Número de hojas en las clases de ata- que		Valor del atq que en %.	
		1	2		
955	5	0,025	617	44	6,7
		0,0375	624	36	5,8
960	4	0,025	603	55	9,1
		0,0375	601	46	7,1
960	Benomyl (Agente de comparación)	0,025	573	86	13,1
		0,0375	591	68	10,5
	Orthocid (Agente de comparación)	0,1	524	107	17,0
	Sin tratar		237	383	61,7

965

Esta Patente de Invención se corresponde a la dep<sup>o</sup> sitada en Alemania (República Federal Alemana) con el número P 23 529.0 y tiene prioridad de fecha 21 de Abril de 1973, por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión de París.

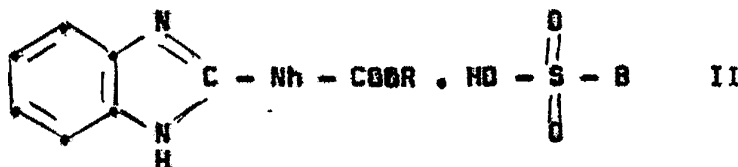
970

**R E I V I N D I C A C I O N E S**

\*\*\*\*\*

1).- Procedimiento para la obtención de agentes fungicidas de fórmula general II

975



en la que

R significa un radical alcohilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) y

B un radical alcohilo, alquénilo o alcohiloxi con al menos 8 átomos de carbono, o

980

un radical alcohilfenilo, o también alcohilnaftilo o alcoxifenilo con al menos 9 átomos de carbono, o

un radical hidrocarburo con 10 a 20 átomos de carbono, preferentemente con 12 a 18 átomos de carbono, o

985

un radical alcohilo con 10 a 20 átomos de carbono, o

un radical alcohilo-fenilo con 12 a 18 átomos de carbono, o

un radical alcóxi con 12 a 18 átomos de carbono, o

un radical dodecifenilo,

caracterizado porque se hacen reaccionar ésteres del ácido

990 bencimidazolcarbónico de la fórmula III



con derivados del ácido sulfúrico de la fórmula IV

995



1.000

2).- Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1ª, ca\_racterizado porque se funden conjuntamente compuestos de las fórmulas III y IV a temperaturas de hasta 150º C, con prefe\_rencia de entre 0º C y 140º C.

1.005

3).- Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1ª, ca\_racterizado porque la reacción se lleva a cabo en un disolvente orgánico, con preferencia metanol, eliminándose el disolvente una vez que ha tenido lugar la reacción.

1.010

4).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, ca\_racterizado porque el compuesto de la fórmula III se disuel\_ve en agua mediante un ácido inorgánico fuerte, con preferencia ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, precipitándose en esta solución acuosa ácida el correspondiente compuesto de la fó\_r mula II con un sulfoácido de la fórmula IV.

5).- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGENTES FUNGICIDAS"

Esta Memoria consta

de cuarenta y dos hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 15 de Abril de 1.974

A handwritten signature in black ink, appearing to be a stylized name or set of initials, located below the date.