



10	ES	11	NUMERO	449259	10	A1
		23	FECHA DE PRESENTACION			

25 JUN 1976

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES:		
61 NUMERO	62 FECHA	63 PAIS
P 25 28 623.1	26 de junio de 1.975	Rep. Federal Alemana
64 FECHA DE PUBLICIDAD	65 CLASIFICACION INTERNACIONAL	66 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07F/A01N	
67 TITULO DE LA INVENCION		
Procedimiento para preparar 1-triorgano-estannil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahidro-s-triacino-[1,2-a]-benzimidazoles sustituidos en la posición 3.		
68 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
69 INVENTOR (ES)		
Dr. Werner Daum, Dr. Wolfgang Behrenz, Dr. Ingeborg Hamann Dr. Hans Scheinpflug, Dr. Wilhelm Brandes.		
70 TITULAR (ES)		
71 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO		

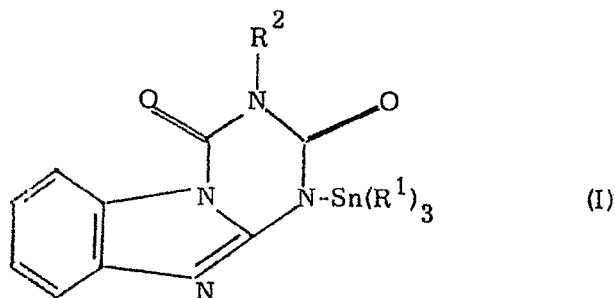
1 La presente invención se refiere a un proce-
dimiento para preparar nuevos 1-triorgano-estannil-2,4-dioxo-
-1,2,3,4-tetrahidro-s-triacino-[1,2-a]-benzimidazoles sustitui-
dos en la posición 3, útiles como insecticidas, acaricidas y fun-
gicidas.
5

Ya se ha dado a conocer que cierto número de com-
puestos triorganil-estánnicos muestran efectos pesticidas, por ejemplo: el
triciclohexil-estannil-benzotriazol (compárese: Patente norte-americana
No. 3.546.240), el triciclo-estannil-1,2,4-triazol (compárese: Patente
10 publicada de la Rep. Fed. Alemana No. 2.143.252) y trifenil-estannil-imi-
dazol (compárese: Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. Alemana
No. 2.056.652). Pero la amplitud de espectro y la intensidad del efecto
insecticida y acaricida de esos compuestos no siempre satisfacen, particu-
larmente en bajas cantidades de aplicación.

15 Además se dió a conocer que ésteres alquílicos
de ácido N-benzimidazol-2-ilcarbámico y tales compuestos que, después
de la aplicación, son transformados en ésteres alquílicos de ácido N-
benzimidazol-2-ilcarbámico, muestran efectos fungicidas (compárese:
Patentes publicadas no examinadas Nos. 1.620.175, 1.745.784, 1.806.123).
20 Esos compuestos, sin embargo, no son eficaces o son eficaces tan solo
debilmente contra hifomicetos. Además, en los últimos años, en regiones
amplias, se desarrollo una resistencia contra compuestos de ese tipo,
de modo que su posibilidad de aplicación queda fuertemente limitada.

Ahora se ha encontrado que los 1-triorgano-
25 estannil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahidro-s-triacino-[1,2-a]-benzimidaza-

1 zoles substituídos en la posición 3 de la fórmula



en la cual

R¹ representa alquilo lineal o ramificado así como cicloalquilo con
4 a 8 átomos de carbono o fenilo,

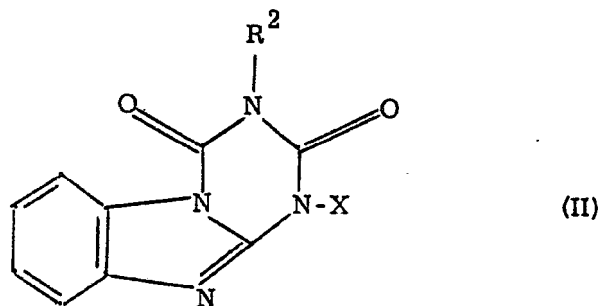
10 R² alquilo con 1 a 18 átomos de carbono eventualmente substituído
por cloro, CN, fenilo, por alcoxicarbonilo con 1 a 5 átomos de
carbono en la parte alcoxi, por alquenoxicarbonilo con hasta 5
átomos de carbono en la parte alquenoxi, por alquilaminocarbonilo
15 con 1 a 5 átomos de carbono en la parte amino, por N-morfolino o
por dialquilamino de bajo peso molecular, o representa dialquil-
amino de bajo peso molecular o ciclohexilo o fenilo,

muestran efectos insecticidas, acaricidas y fungicidas fuertes.

Los nuevos compuestos son obtenidos de tal ma-
20 nera que sales alcalinas, alcalinotérreas o de amonio que contienen eventual-
mente solvato de un 2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahidro-s-triacino - [1,2-a]-
benzimidazol de la fórmula (II)

1

5



en la cual

R^2 tiene los significados arriba mencionados,

10

X representa un equivalente de ión de álcali o de metal alcalinotérreo, respectivamente $[HNR^3_3]^+$ o $[NR^3_4]^+$ y

R^3 radicales orgánicos de un ión de amonio fuertemente básico,

se hacen reaccionar con halogenuros triorgano-estánnicos de la fórmula (III)

15



en la cual

R^1 tiene el significado arriba mencionado y

Hal representa cloro, bromo o yodo,

20

Sorprendentemente, los 1-triorgano-estannil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-s-triazino-[1,2-a]-benzimidazoles sustituidos en la posición 3, según la invención muestran una eficacia insecticida, acaricida y fungicida considerablemente superior a aquella de los azoles triorgano-estánnicos conocidos del estado de la técnica.

25

Por otra parte, los compuestos según la invención tienen además una muy buena eficacia contra tales insectos y ácaros que ya desarrollaron

un alto grado de resistencia contra ésteres de ácidos fosfóricos.

Por ésto, los nuevos compuestos satisfacen la necesidad urgente de compuestos insecticidas mejores y de distinta acción. Por consiguiente, los compuestos según la invención representan un valioso enriquecimiento de la técnica.

Los compuestos triacino-benzimidazol-estánicos reivindicados según la invención muestran un buen efecto fungicida. Su eficacia se extiende tanto sobre hongos nocivos que son sensibles a ésteres alquílicos de ácido N-benzimidazol-2-il-carbámico y compuestos semejantes, como también sobre especies resistentes.

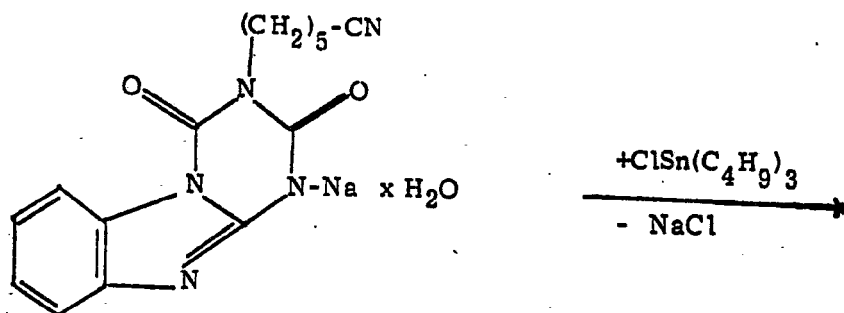
10 Además pueden ser aplicados para combatir hongos de la clase de hifomicetos. Sorprendentemente superan en su potencia a los conocidos azoles triorganil-estánicos.

Los compuestos según la invención representan, ya gracias a las muchas posibilidades de su aplicación biológica superior,
15 un valioso enriquecimiento de la técnica. Pero además debe verse un progreso técnico en el comparablemente menor contenido de estaño de las sustancias activas según el invento, el que se debe al elevado peso molecular del componente triacino-benzimidazol, dado que el estaño pertenece a aquellos elementos de la naturaleza que no están disponibles en
20 cantidad cualquiera y cuyo empleo económico está indicado.

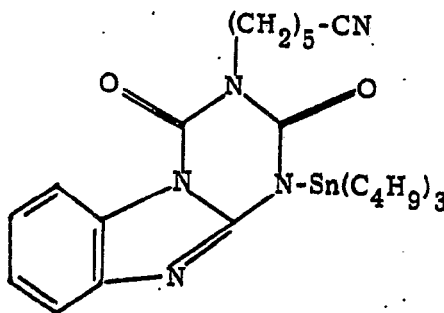
Si, como sustancias de partida, se emplean la sal sódica de 3-*W*-cianopentil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahidro-s-triacino- $\left[1,2-a\right]$ -benzimidazol y cloruro tributílico de estaño, el desarrollo de la reacción puede ser representado por el siguiente esquema
25 de fórmulas:

1

5



10



15

Las sustancias de partida estan definidas en forma general por las fórmulas II y III; en las mismas representan con preferencia

R¹ butilo, ciclohexilo, n-octilo o fenilo,

R² alquilo con 1 a 5, 10 u 11 átomos de carbono que puede estar substituído en la posición ω por CN, por alcoxicarbonilo con 1 a 4 átomos de carbono en la parte alcoxi, por alquenoxicarbonilo con 2 a 4 átomos de carbono en la parte alquenoxi, por N-morfolino o por dialquilamino con cada vez 2 a 4 átomos de carbono; así como dialquilamino con cada vez 2 a 4 átomos de carbono, y

20

X un ión de álcali.

25

Son particularmente preferidos los compuestos,

1

en los cuales

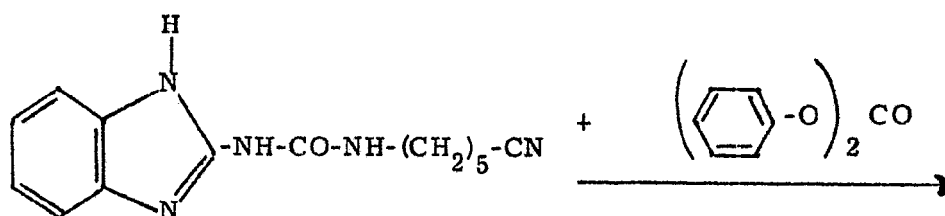
R¹ representa butilo y ciclohexilo y

R² butilo, ω-cianoalquilo o ω-alcoxicarbonilalquilo con 1 a 11 átomos
de carbono en la cadena de alquileo, propilo substituído por N-
5 morfolino, o dimetilamino.

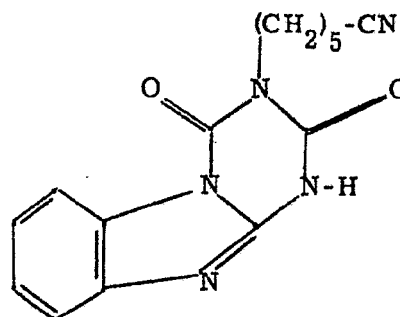
10

Los 2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahidro-s-triacino-
[1,2-a]-benzimidazoles substituídos en la posición 3, son en parte
conocidos de la Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. Alemana
No. 2.144.505. En cuanto no son conocidos, pueden ser preparados según
los procedimientos indicados en la misma. O bien se los pueden obtener
por ciclización de 1-(benzimidazol-2-il)-úreas substituídas en la posición
3, haciéndose actuar sobre éstas un carbonato de difenilo a temperaturas
entre 140 y 220°C, preferiblemente entre 160 y 190°C, según el siguiente
esquema de fórmulas:

15



20



25

1 Las 1-(benzimidazol-2-il)-úreas sustituidas
en la posición 3 son en parte conocidas de la Patente norte-americana
No. 3.399.212 o pueden ser preparadas según el procedimiento ahí indicado.

5 Ejemplos de las sustancias de partida de las
fórmulas II y III a hacerse reaccionar según el invento, son:

Las sales de soio, potasio, litio, calcio, magnesio,
estroncio y bario, respectivamente las sales trimetil-, trietil-, bencil-
dimetil-, ciclohexil-dimetil- y dodecil-trimetil-amónicas de 3- ω -cianoetil-,
3- ω -cianopentil-, 3- ω -cianopentil-5- o -6-metil-, 3- ω -cianopentil-5- o
10 -6-butil-, 3- ω -cianopentil-4- o -7-metil-, 3- ω -cianoundecil-,
3- ω -cloroetil-, 3- ω -clorohexil-, 3-metoxycarbonilmetil-, 3-butoxi-
carbonilmetil-, 3- ω -metoxycarbonil-etil-, 3- ω -propoxycarbonil-propil-
3- ω -metoxycarbonil-pentil-, 3- ω -etoxycarbonil-pentil-, 3- ω -metoxi-
carbonil-decil-, 3- ω -metoxycarbonil-undecil-, 3- ω -aliloxycarbonil-
15 pentil-, 3- ω -morfolinoetil-, 3- ω -morfolinopropil-, 3- ω -morfolino-
hexil-, 3-dimetilaminoetil-, 3- ω -dimetilaminopropil-, 3- ω -diethyl-
aminopropil- o 3-dimetilamino-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-s-triacino-
[1,2-a]-benzimidazol,
así como cloruro, bromuro o yoduro tri-n-butil-, tri-sec-butil-, tri-ter-
20 butil-, tripentil-, tri-n-octil-, triciclohexil- o trifenil-estánnico.

Los compuestos según la invención son obtenidos
de tal manera que una sal alcalina, alcalinotérrea o amónica que eventual-
mente contiene solvato de un 2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-s-triacino-
[1,2-a]-benzimidazol se hace reaccionar con el halogenuro triorgano-
25 estánnico en un disolvente indiferente preferiblemente polar, tal como

1 dioxano, acetonitrilo, benzonitrilo o sulfóxido de dimetilo o en mezclas
de disolventes a una temperatura entre 0 y 150°C, preferiblemente entre
40 y 60°C. Los 1-triorgano-estannil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahidro-s-
triacino-[1,2-a]-benzimidazoles, en la mayoría de los casos, son solu-
bles mas facilmente que los 2,4-dioxo-tetrahidro-s-triacinobenzimidazoles
5 substituídos en la posición 3, aplicados como sustancia de partida, de
modo que disueltos en un disolvente apropiado, por ejemplo cloroformo o
cloruro de metileno, pueden ser separados de los compuestos de partida.
Después de la eliminación del disolvente por evaporación, el producto
que queda en el residuo ha de ser purificado por recristalización, frotam-
10 miento u otra medida apropiada. Algunos de los 1-triorgano-estannil-2,4-
dioxo-tetrahidro-s-triacino-benzimidazoles substituídos en la posición
3 se cristalizan en distintas formas de cristales que difieren en los espec-
tros IR de comprimidos de potasio, pero no en los espectros IR de sus
soluciones.

15 Los espectros UR de soluciones de los compuestos
según la invención en por ejemplo cloroformo, son dentro del margen de
1550-1750 cm⁻¹ manifiestamente diferentes de aquellos de los 2,4-dioxo-
tetrahidro-s-triacino-benzimidazoles, por ejemplo por la secuencia de
bandas a 1565, 1585, 1605 y 1620 cm⁻¹. Los puntos de fusión de los
20 estannilo-compuestos no siempre son característicos.

Los compuestos según la invención tienen, como
ya se ha mencionado, eficacia insecticida, acaricida y fungicida. Por ésto,
pueden ser aplicados ventajosamente para combatir insectos chupadores
y mordedores, así como ácaros y hongos fitopatógenos. Además son
25

1 eficaces sobre todo contra parásitos antihigiénicos y de provisiones. Además
ha de mencionarse su eficacia como desinfectante y fungicida para cereales.
Además, a elevadas concentraciones de aplicación tienen un efecto herbicida
en su aplicación de post-brotadura. Gracias a su efecto microbiostático,
5 son aplicables también para los mas diversos fines de la conservación,
desinfección o del apresto antimicrobiano.

A los insectos chupadores pertenecen esencialmente
pulgones (Aphidae), tales como el pulgón verde del duraznero (*Myzus persicae*),
el pulgón negro de las habichuelas (*Doralis fabae*), el pulgón de la avena
10 (*Rhopalosiphum padi*), el pulgón de las arvejas (*Macrosiphum pisi*), el pulgón
de las papas (*Macrosiphum solanifolii*); además, el pulgón de agalla del
grosellero (*Cryptomyzus korschelti*), el pulgón harinoso de manzanos
(*Sappaphis mali*), el pulgón harinoso de ciruelos (*Hyalopterus arundinis*) y
el pulgón negro de cerezos (*Myzus cerasi*); además, cochinillas (*Coccina*),
15 por ejemplo, la cochinilla de la hiedra (*Aspidiotus hederae*) la cochinilla
de los agrios (*Lecanium hesperidum*), así como el pulgón pegajoso
(*Pseudococcus maritimus*); tisanópteros (*Thysanoptera*), tales como
Hercinothrips femoralis, y chinches, por ejemplo, la chinche de las remola-
chas (*Piesma quadrata*), la chinche del algodón (*Dysdercus intermedium*),
20 la chinche de cama (*Cimex lectularius*), la chinche feroz (*Rhodnius prolixus*)
y la cinche de Chagas (*Triatoma infestans*), además, cigarras, tales como
Euscelis bilobatus y *Nephotettix bipunctatus*.

En cuanto a los insectos mordedores, principal-
mente han de mencionarse las orugas de mariposas (*Lepidoptera*), tales
25 como la palomilla de las coles (*Plutella maculipennis*), la lagarta peluda

1 (Lymantria dispar), la esfinge ano de oro (Euproctis chrysorrhoea),
la oruga la librea (Malacosoma neustria); además, la noctuela de las coles
(mamestra brassicae) y la noctuela de los sembrados (Agrotis segetum),
la gran piéride de las coles (Pieris brassicae), la pequeña falena invernal
5 (Cheimatobia Brumata), la lagarta pequeña de la encina (Tortrix viridana),
la oruga negra de antiope (Laphygma frugiperda) y la rosquilla del algodón
egipcio (Prudenia litura); además, la polilla de textiles (Hyponomeuta
padella), la polilla de la harina (Ephestia kühniella) y la gran polilla de la
cera (Galleria mellonella).

10 Además, a los insectos mordedores pertenecen
los coleóperos (Coleoptera), por ejemplo el gorgojo (Sitophilus granarius)=
(Calandra granaria), la dorifora (Leptinotarsa decemlineata), la crisomela
de la romaza (Gastrophysa viridula), la crisomela del rábano picante
(Phaedon cochleariae), el escarabajo brillante de la colza (Meligethes
15 aeneus), el coleóptero del frambueso (Byturus tomentosus), el gorgojo
de las habichuelas (Bruchidius = Acanthoscelides obtectus), el dermesto
(Dermestes frischii), el escarabajo de Khapra (Trogoderma granarium),
el gorgojo pardo rojizo de la harina de arroz o tribolio castaño (Tribolium
castaneum), el gorgojo del maíz (Calandra o Sitophilus zeamais), el anobio
20 de pan (Stegobium paniceum), el tenebrio común (Tenebrio molitor) y la
carcoma dentada de los cereales (Oryzaephilus surinamensis), pero también
las especies que habitan en la tierra, por ejemplo larvas de eláteros
(Agriotes spec.) y larvas de abejorros (Melolontha melolontha); cucarachas,
tales como la cucaracha alemana (Blattella germanica), la cucaracha
25 americana (Periplaneta americana), la cucaracha de Madeira (Leucophaea

1 o *Rhyarobia madeirae*), la cucaracha negra de las cocinas (*Blatta*
orientalis), la cucaracha gigante (*Blaberus giganteus*) y la cucaracha
gigante negra (*Blaberus fuscus*), así como *Henschoutedenia flexivitta*;
además, ortópteros, por ejemplo el grillo (*Acheta domesticus*); comejenes,
5 tales como los comejenes de tierra (*Reticulitermes flavipes*) e himenóp-
teros, tales como las hormigas, la hormiga de la pradera (*Lasius niger*).

Los dípteros comprenden esencialmente las moscas,
tales como las drosófilas (*Drosophila melanogaster*), la mosca de frutas
del Mediterraneo (*Ceratitis capitata*), la mosca doméstica (*Musca domestica*),
10 la pequeña mosca doméstica (*Fannia canicularis*), la mosca brillante (*Phormia*
aegina) y el moscón azul de la carne (*Calliphora erythrocephala*), así como
el tábano (*Stomoxys calcitrans*), además, mosquitos, por ejemplo cénzalos,
tales como el mosquito de la fiebre amarilla (*Aedes aegypti*), el mosquito
doméstico (*Culex pipiens*) y el mosquito de la malaria (*Anopheles stephensi*).

15 A los ácaros (*Acari*) pertenecen particularmente
los ácaros hiladores (*Tetranychidae*), tales como el ácaro hilador de habi-
chuelas (*Tetranychus telarius* = *Tetranychus althaeae* o *Tetranychus urticae*)
y el ácaro hilador de los frutales (*Paratetranychus pilosus* = *Panonychus*
ulmi), ácaros de agallas, por ejemplo el ácaro de agalla del grosellero
20 (*Eriophyes ribis*) y tarsonemidos, por ejemplo el ácaro amarillo o de la
punta de brotes (*Hemitarsonemus latus*) y el ácaro del fresal o de ciclámenes
(*Tarsonemus pallidus*); finalmente el arador del cuero (*Ornithodoros moubata*

En la aplicación contra insectos nocivos para la
higiene y provisiones, particularmente moscas y mosquitos, los productos
25 del procedimiento se distinguen, además por un excelente efecto residual

1 sobre madera y arcilla, así como por una buena resistencia a álcali sobre bases encaladas.

Las sustancias activas según el invento pueden ser aplicadas para combatir araquimicetos, hifomicetos, ascomicetos, basidiomicetos y hongos imperfectos nocivos.

Las sustancias activas según el invento actúan tanto protectora, como curativa y sistemáticamente. Por esto, pueden aplicarse tanto profilácticamente, como también después de la infección. Pueden tratarse enfermedades provocadas por hongos que crecen en el sistema de las plantas.

Las sustancias activas según el invento son aplicadas para combatir enfermedades de las mas diversas plantas cultivadas, que son provocadas por hongos y bacterias, tales como especies de *Venturia* (por ejemplo costra de manzanos, costra de perales), *Botrytis cinerea*, *Sclerotinia sclerotiorum*, especies de *Alternaria*, especies de *Cercospora*, *Mycosphaera musicola*, *Phytophthora infestans*, *Plasmopara viticola*, especies de *Erysiphe*, *Podosphaera Leucotricha*.

También altamente eficaces y de particular importancia práctica son las sustancias activas, si son aplicadas como desinfectantes de semillas o para el tratamiento del suelo contra hongos fitopatógenos que se adhieren a las semillas o que ocurren en el suelo y provocan en las plantas cultivadas enfermedades de los gérmenes, podredumbres de raíces, traqueomicosis, enfermedades de los pedúnculos, tallos, hojas, flores, frutas o semillas, tales como *Tilletia caries*, *Helminthosporium gramineum*, *Fusarium nivale*, *Fusarium culmorum*, *Rhizoctonia solani*,

1 Phialophora cinerescens, Verticillium alboatrum, Fusarium dianthi,
Fusarium cubense, Fusarium oxysporum, Fusarium solani, Sclerotinia
sclerotiorum, Thielaviopsis basicola y Phytophthora cactorum.

También pueden ser combatidas enfermedades
5 bacterianas que provocan enfermedades, tales como Xanthomonas oryzae,
Xanthomonas vesicatoria, Xanthomonas citri, Pseudomonas Lachrymans,
Pseudomonas morsphonorum, Pseudomonas solani y especies de Erwinia.

Las sustancias activas según la invención pueden
ser llevadas a las siguientes formulaciones usuales, tales como soluciones,
10 emulsiones, suspensiones, polvos, pastas y granulados. Estas se prepa-
ran en forma en si conocida por ejemplo por mezclado de las sustancias
activas con diluyentes, vale decir, disolventes líquidos, gases licuados
que se encuentran bajo presión y/o sustancias portadoras sólidas, even-
tualmente bajo utilización de agentes tensioactivos, vale decir emulsionan-
15 tes y/o dispersantes y/o agentes espumantes. En caso de utilización de
agua como diluyente, pueden utilizarse, como disolventes auxiliares por
ejemplo también solventes orgánicos. Como disolventes líquidos entran
básicamente en consideración: hidrocarburos aromáticos tales como xileno,
tolueno, benceno o alquilnaftalenos, hidrocarburos aromáticos clorados o
20 hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos
o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano,
parafinas por ejemplo fracciones de petróleo, alcoholes tales como butanol
o glicol, así como sus éteres y ésteres, cetonas tales como acetona, metil-
etilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, solventes polares fuertes
25 tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua, bajo

1 agentes diluyentes o portadores gaseosos licuados, se entienden aquellos
líquidos que son gaseosos a temperatura normal y bajo presión normal,
por ejemplo gases propulsores de aerosol, tales como hidrocarburos
halogenados por ejemplo, freón; como portadores sólidos entran en con-
5 sideración minerales naturales molidos tales como caolines, arcillas,
talco, creta, cuarzo, attapulguita, montmorillonita o tierra de diatomeas,
y minerales sintéticos molidos, tales como ácido silícico altamente disper-
so, óxido de aluminio y silicatos, como agentes emulsionantes y/o espu-
mantes entran en consideración: emulsionantes no ionógenos y aniónicos,
10 tales como ésteres polioxietilénicos de ácidos grasos, éteres polioxietilé-
nicos de alcoholes grasos, por ejemplo éter alquilarilpoliglicólico, alquil-
sulfonatos, alquilsulfatos y arilsulfonatos; como agentes dispersantes:
por ejemplo lignina, lejías de desecho de sulfito y metilcelulosa.

Las sustancias activas según el invento pueden
15 estar presentes en las formulaciones en mezcla con otras sustancias
activas conocidas.

Por lo general, las formulaciones contienen entre
0,1 y 95 % en peso de sustancia activa, preferiblemente entre 0,5 y 90 % en
peso.

20 Las sustancias activas pueden ser aplicadas
como tales, en forma de sus formulaciones o en las formas de aplicación
de ellas preparadas, tales como soluciones listas para el uso, concentra-
dos emulsionables, emulsiones, suspensiones, espumas, polvos rociables,
pastas, polvos solubles, agentes de espolvoreo y granulados. La aplica-
25 ción es efectuada en la forma usual, por ejemplo por rociada, pulveriza-

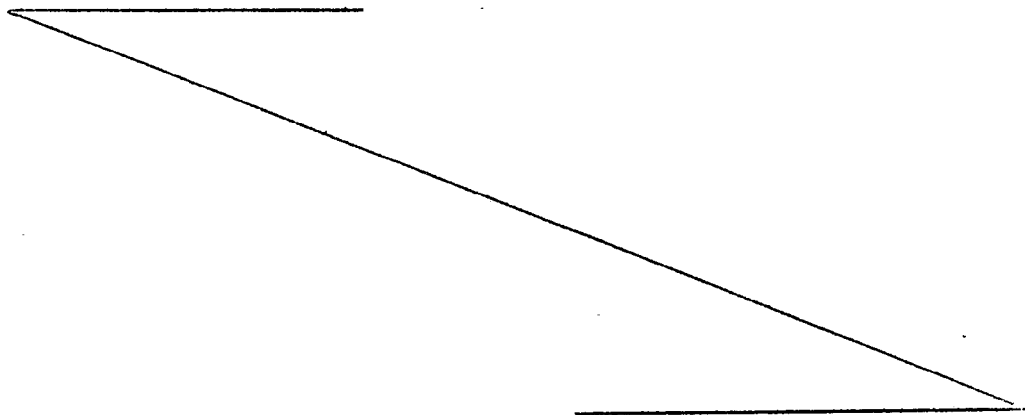
1 ción, nebulización, espolvoreo, esparcimiento, fumigación, gasificación,
riego, recubrimiento o incrustación.

Las concentraciones de la sustancia activa en
las preparaciones listas para aplicar, pueden variar dentro de límites
5 amplios. Por lo general, están entre 0,0001 y 10%, preferiblemente
entre 0,01 y 1%.

Las sustancias activas pueden ser aplicadas
también con buen resultado en el procedimiento de volumen ultra-bajo,
donde es posible aplicar formulaciones de hasta un 95 % o hasta de un 100%.

10 En el tratamiento de semillas, por lo general,
se requieren cantidades de sustancia activa de 0,1 a 10 g por kg de semi-
llas, preferiblemente de 0,5 a 5 g. Para el tratamiento del suelo son nece-
sarias cantidades de sustancia activa de 1 a 500, preferiblemente de
10 a 200 g por metro cúbico de tierra.

15 Mediante los siguientes ejemplos, desea demos-
trarse la eficacia de los compuestos según la invención, sin que por estos
ejemplos sea indicada una limitación en cuanto a la amplitud del espectro
de acción se refiere.

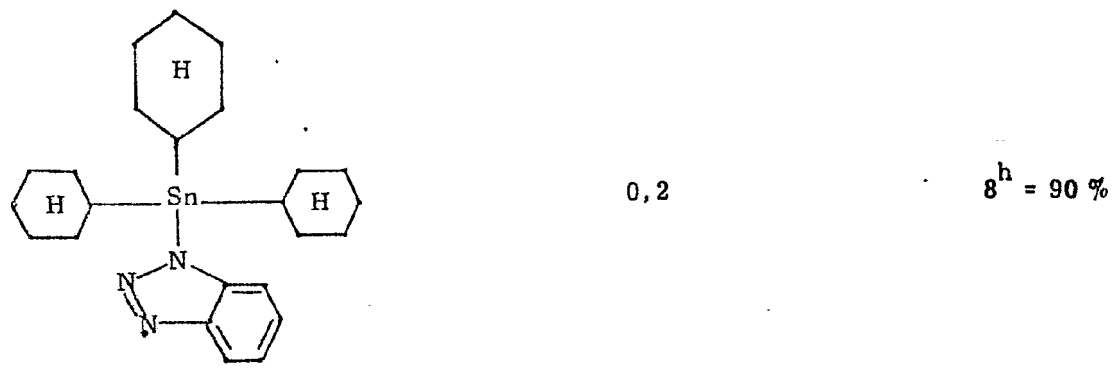
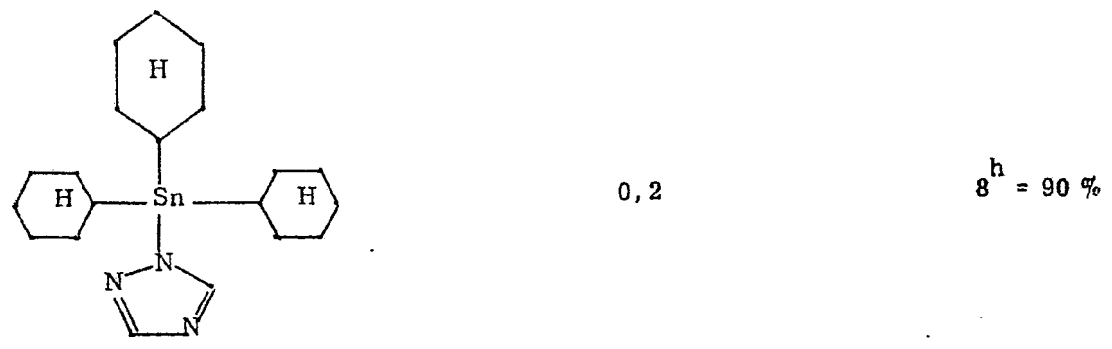


T a b l a 1

Ensayo de tiempo letal TL₁₀₀ para dípteros (Musca doméstica)

Substancia activa	Concentración de la subst. activa en la solución en %	TL ₁₀₀
-------------------	---	-------------------

Conocido:



Según la invención:

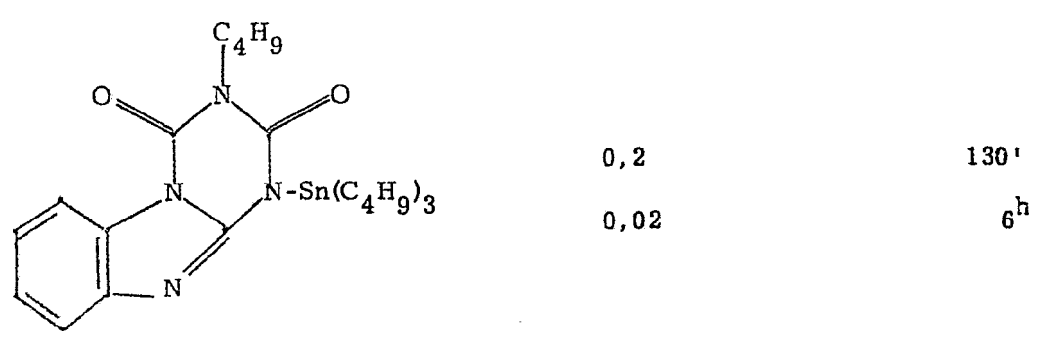


Tabla 1 (Continuación)

Ensayo de tiempo letal TL_{100} para dípteros (Musca doméstica)

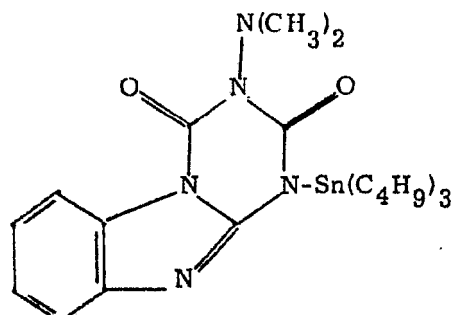
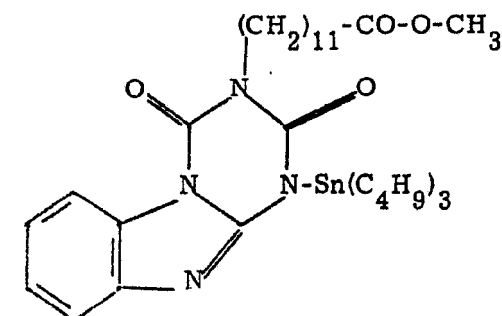
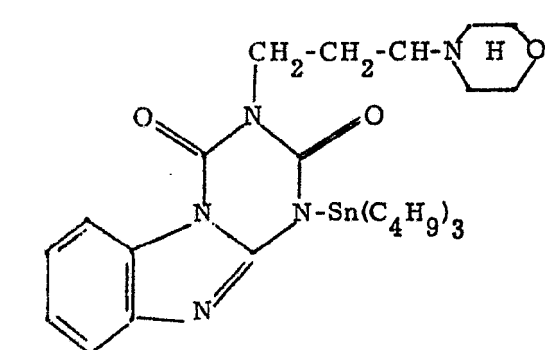
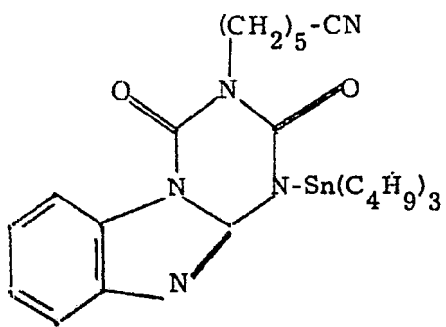
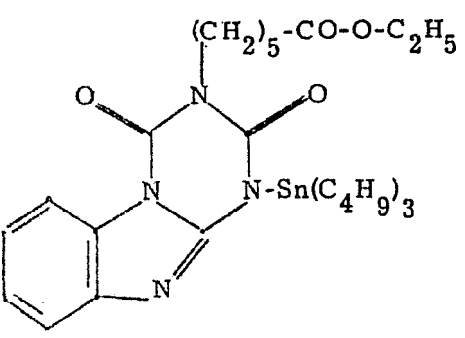
Substancia activa	Concentración de la subst. activa en la solución en %	TL_{100}
	0,2	170'
	0,02	6 ^h = 90 %
	0,2	120'
	0,2	70'
	0,02	6 ^h = 80 %

Tabla 1 (Continuación)

Ensayo de tiempo letal TL₁₀₀ para dípteros (Musca doméstica)

Substancia activa	Concentración de la subst. activa en la solución en %	TL ₁₀₀
	0,2	50'
	0,02	160'
	0,2	85'

1 Ejemplo B Ensayo de tiempo letal TL_{100} para dípteros

Animales de ensayo: *Aedes aegypti*

Disolvente: acetona.

2 partes en peso de la sustancia activa son recogidas en 1000 partes en volúmen del disolvente. La solución así obtenida es diluída con disolvente ulterior hasta las concentraciones menores deseadas.

Mediante una pipeta, se colocan 2,5 ml de la solución de sustancia activa en un platillo de Petri. Sobre el fondo del platillo de Petri se encuentra un papel para filtrar de un diametro de aproximadamente 9,5 cm. El platillo de Petri permanece abierto, hasta que se haya evaporado totalmente el disolvente. Según la concentración de la solución de sustancia activa, resulta distinta la cantidad de sustancia activa por m^2 de papel para filtrar. Subsiguientemente se introducen unos 25 animales de ensayo en el platillo de Petri y se cubre éste con una tapa de vidrio.

15 El estado de los animales de ensayo es observado continuamente. Se determina aquel tiempo que es necesario para una destrucción al 100%.

Los animales de ensayo, las sustancias activas, sus concentraciones y los tiempos, dentro de los cuales se observa una destrucción al 100%, constan en la siguiente tabla 2:

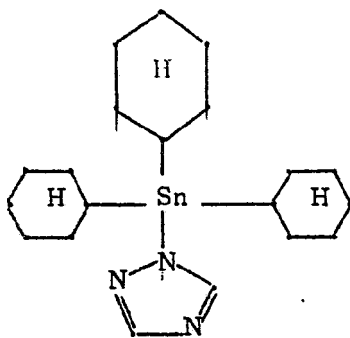
20

Tabla 2

Ensayo de tiempo letal TL₁₀₀ para dípteros (*Aedes aegypti*)

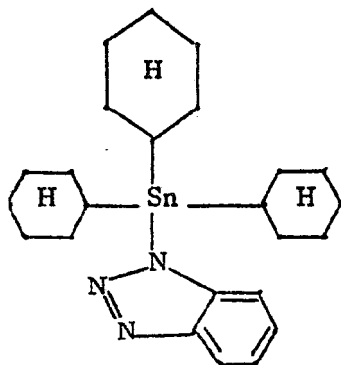
Substancia activa	Concentración de la subst. activa en la solución en %	TL ₁₀₀
-------------------	---	-------------------

Conocido:



0,2

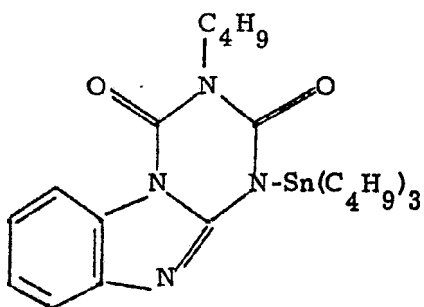
3^h = 0 %



0,2

3^h = 0 %

Según la invención:



0,2

60'

0,02

60'

T a b l a 2 (Continuación)

Ensayo de tiempo letal TL₁₀₀ para dípteros (Aedes aegypti)

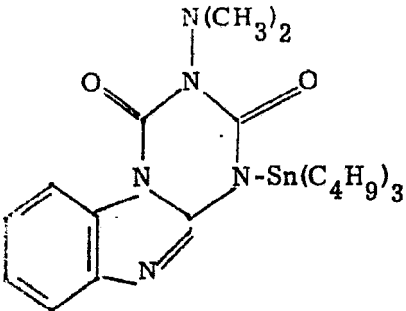
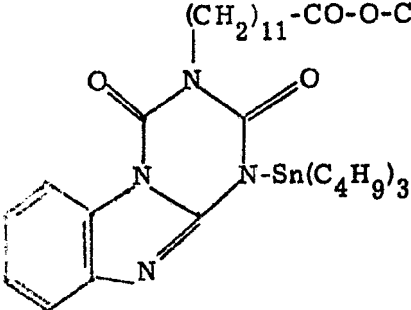
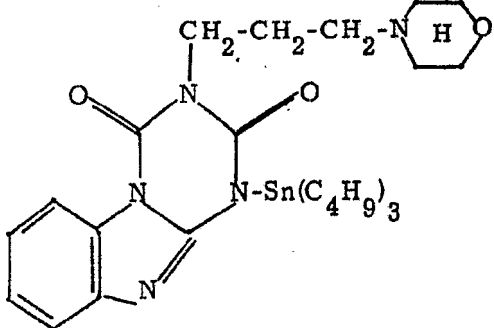
Substancia activa	Concentración de la subst. activa en la solución en %	TL ₁₀₀
	0,2	60'
	0,02	3 ^h = 80 %
	0,2	60'
	0,02	3 ^h = 50 %
	0,2	60'
	0,02	120'

Tabla 2 (Continuación)

Ensayo de tiempo letal TL_{100} para dípteros (*Aedes aegypti*)

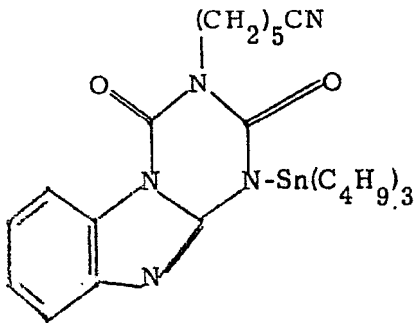
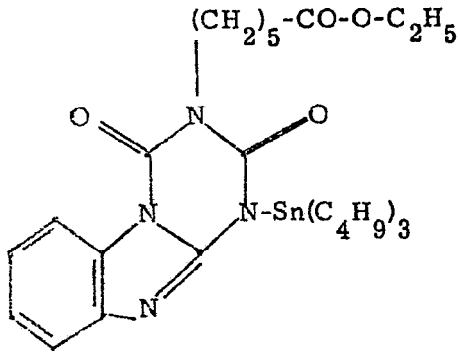
Substancia activa	Concentración de la subst. activa en la solución en %	TL_{100}
	0,2	60'
	0,02	60'
	0,2	60'
	0,02	120'

Tabla 3

(Acaros nocivos para plantas)
Ensayo con Tetranychus

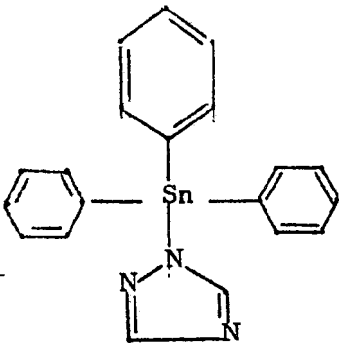
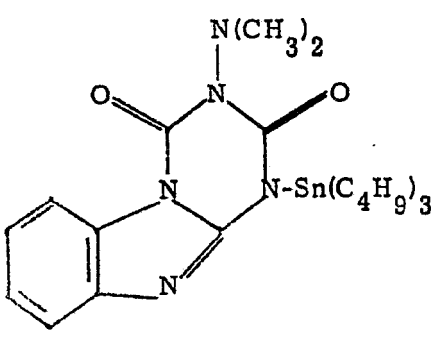
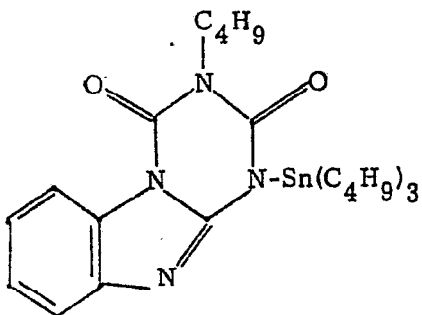
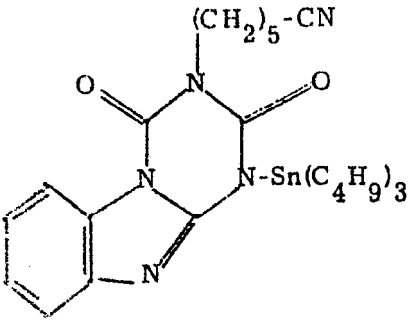
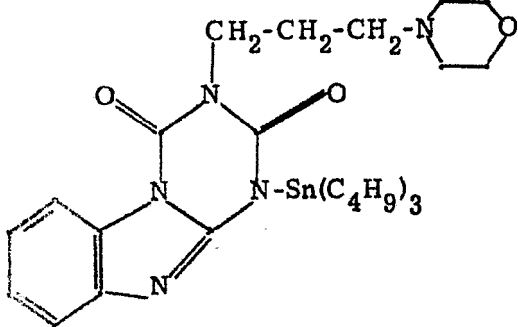
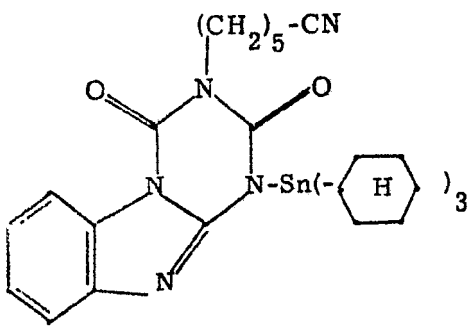
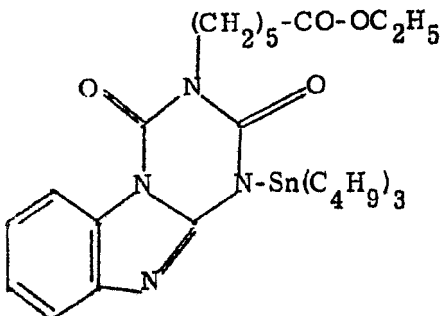
Substancia activa	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 2 días
	0,1	95
	0,01	0
(conocido)		
	0,1	100
	0,01	100
	0,1	100
	0,01	100

Tabla 3 (Continuación)
 (Acaros nocivos para plantas)
 Ensayo con Tetranychus

Substancia activa	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 2 días
	0,1	100
	0,01	95
	0,1	100
	0,01	98
	0,1	100
	0,01	100
	0,1	100
	0,01	98

T a b l a 3 (Continuación)
 (Acaros nocivos para plantas)
 Ensayo con Tetranychus

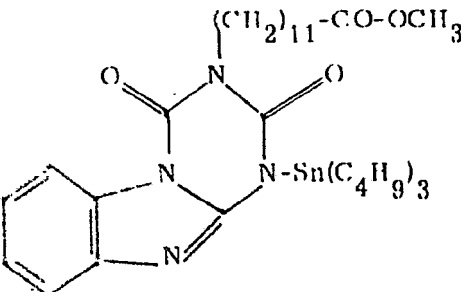
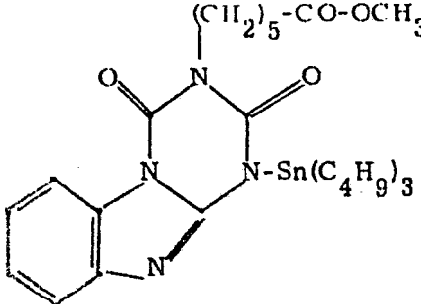
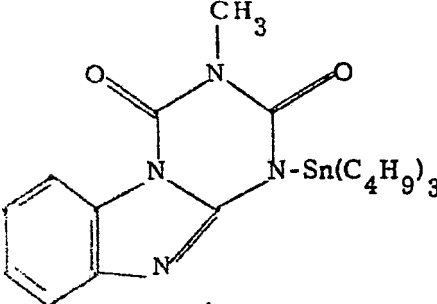
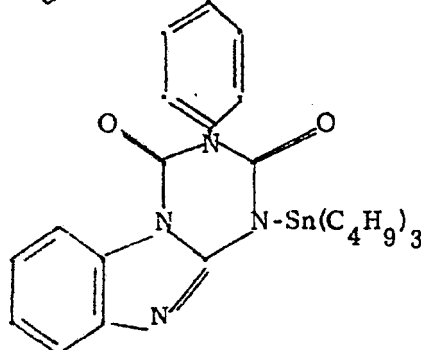
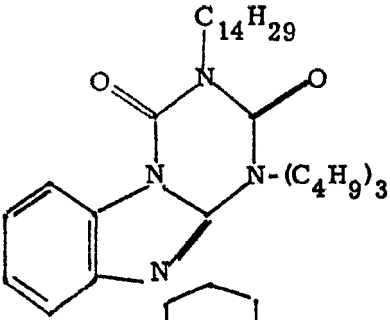
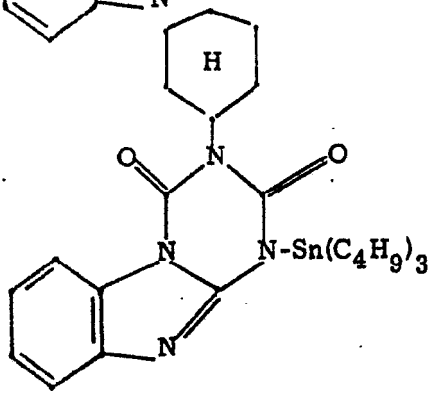
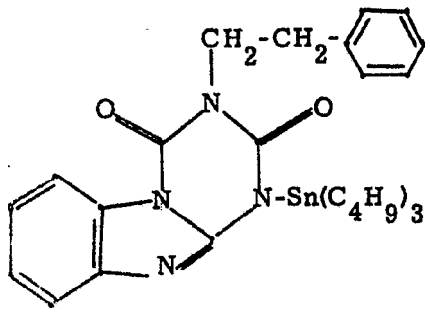
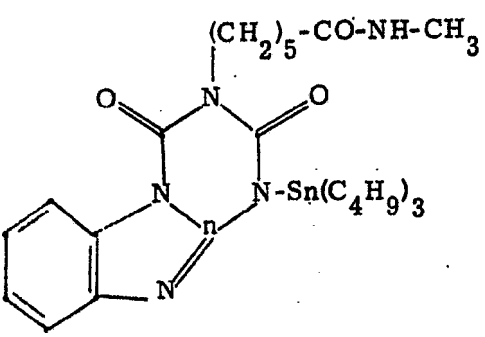
Substancia activa	Concentración de la subqt. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 2 días
	0,1	100
	0,01	100
	0,1	100
	0,01	100
	0,1	100
	0,01	98
	0,1	100
	0,01	98

Tabla 3 (Continuación)
(Acaros nocivos para plantas)

Substancia activa	Ensayo con Tetranychus	Concentración de la subst. activa en %	Grado de destrucción en % al cabo de 2 días
		0,1	100
		0,01	100
		0,1	100
		0,01	98
		0,1	100
		0,01	99
		0,1	100
		0,01	100

1 Ejemplo D

Ensayo con Phytophthora (tomates) /efecto protectorio

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 substancia activa necesaria para la deseada concentración de la substancia 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 Se rocía el líquido de rociada sobre plantas jóvenes de tomate en su estado de desarrollo de 2 a 6 hojas, hasta su mojadura al grado de formación de gotas. Las plantas permanecen durante 14 horas en un invernáculo a 20° C y a una humedad relativa del aire de 70%. Subsiguientemente se inoculan las plantas de tomate con una suspensión
15 acuosa de esporos de Phytophthora infestans. Entonces se colocan las plantas en una cámara húmeda con una humedad relativa del aire de 100% y una temperatura de 18 a 20° C.

Al cabo de 5 días, se determina el ataque en las plantas de tomate. Los valores de clasificación son calculados en % de
20 ataque. 0% significa ningún ataque, 100% significa que las plantas están atacadas totalmente.

La substancia activa, las concentraciones de la substancia activa y los resultados constan en la siguiente tabla 4.

Tabla 4

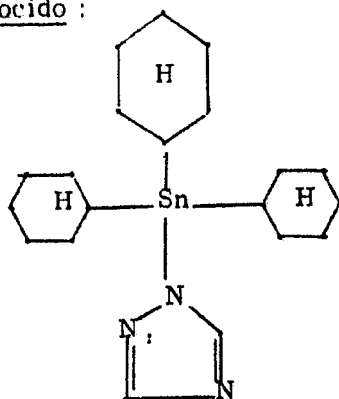
Ensayo con *Phytophthora* (tomates) /protectivo

Substancia
activa

Ataque en % a una concentración de la
subst. activa de
0,0062 %

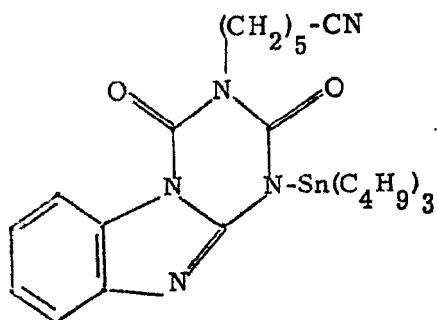
0,00156 %

conocido :



100

Según la invención:



11

Ejemplo E

Ensayo con Fusicladium (costra de manzano)/efecto protectorio

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 substancia activa necesaria para la deseada concentración de la substancia 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 La preparación líquida es rociada sobre manzanos jóvenes nacidos de semillas que se encuentran en su estado de desarrollo de 4 a 6 hojas, hasta su mojadura al grado de formación de gotas. Las plantas permanecen durante 14 horas en un invernáculo a 20°C y a una humedad relativa del aire de 70%. Subsiguientemente son inoculadas con una suspensión
15 acuosa de conidias del hongo provocador de la costra de manzano (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 de aire de 100%.

Las plantas vuelven a ser colocadas en el invernáculo por 14 días.

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

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

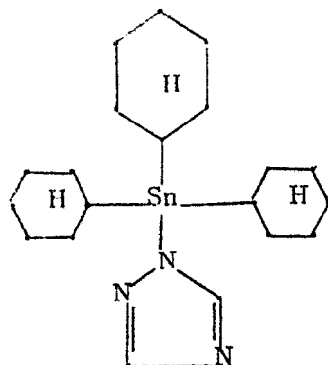
25 Las substancias activas, sus concentraciones y los

resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla 5:

Tabla 5

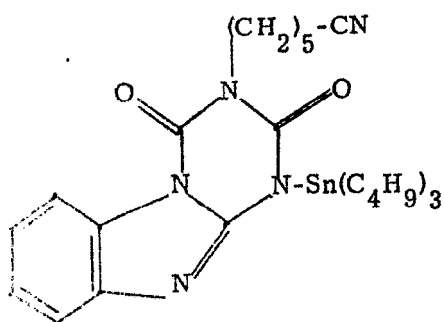
Ensayo con Fusicladium (manzanos)/efecto protectorio

Substancia activa	Ataque en % a una concentración de la substancia activa de	0,0025 %
<u>Propiedad:</u>		

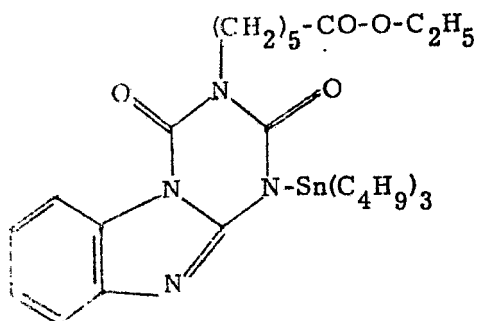


72

Según la invención:



1

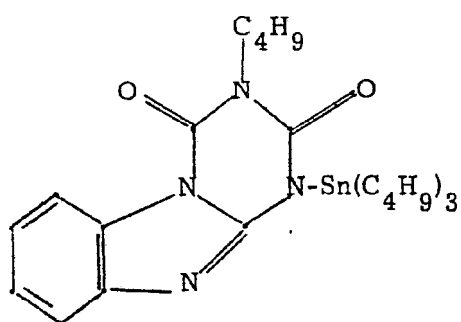


57

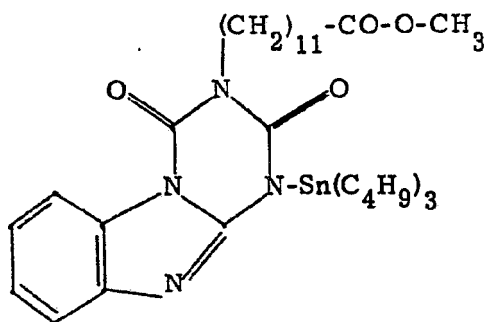
Tabla 5 (Continuación)

Ensayo con Fusicladium (manzanos) /efecto protectorio

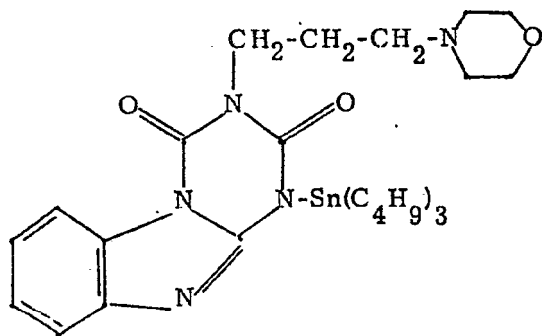
Substancia activa	Ataque en % a una concentración de la substancia activa de	
	0,0062 %	0,0025%



0



22



32

Ejemplo F

Ensayo de crecimiento de micelios

Medio de cultivo empleado:

- 20 partes en peso de agar-agar
- 200 partes en peso de agua de cocimiento de patatas (papas)
- 5 partes en peso de malta
- 15 partes en peso de dextrosa
- 5 partes en peso de peptona
- 2 partes en peso de Na_2HPO_4
- 10 0,3 partes en peso de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y
agua suficiente para completar 1000 cm^3 .

Proporción de la mezcla de disolventes: medio de cultivo:

- 2 partes en peso de mezcla de disolventes
- 100 partes en peso de medio de cultivo

15 Composición de la mezcla de disolventes:

- 0,19 partes en peso de dimetilformamida o acetona
- 0,01 partes en peso de emulsivo-éter alquilaril-poliglicólico
- 1,80 partes en peso de agua
- 2 partes en peso de mezcla de disolventes.

20 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. Se mezcla bien el concentrado en la relación cuantitativa indicada, con el medio de cultivo líquido enfriado hasta 42°C , y se vierte la mezcla en placas de Petri de un diámetro de
25 9 cm. Además, se preparan placas testigos sin la adición de la sustancia

1 activa.

Una vez enfriado y sólido el medio de cultivo, las placas son inoculadas con las especies de hongos indicados en la tabla y son sometidas a la incubación a aproximadamente 21°C.

5 La evaluación es efectuada, según la velocidad del crecimiento de los hongos, al cabo de 4 a 10 días. En la evaluación se compara el crecimiento radial de los micelios sobre el medio de cultivo tratado con aquel sobre el medio de cultivo testigo. La clasificación del crecimiento de los hongos procede conforme a la siguiente escala:

- 10
- 1 = ningún crecimiento de los hongos
 - hasta 3 = inhibición muy fuerte del crecimiento
 - hasta 5 = inhibición medio fuerte del crecimiento
 - hasta 7 = inhibición débil del crecimiento
 - 9 = crecimiento igual a aquel del testigo no tratado.

15 Las sustancias activas, sus concentraciones y los resultados se encuentran indicados en la siguiente tabla 6:

20

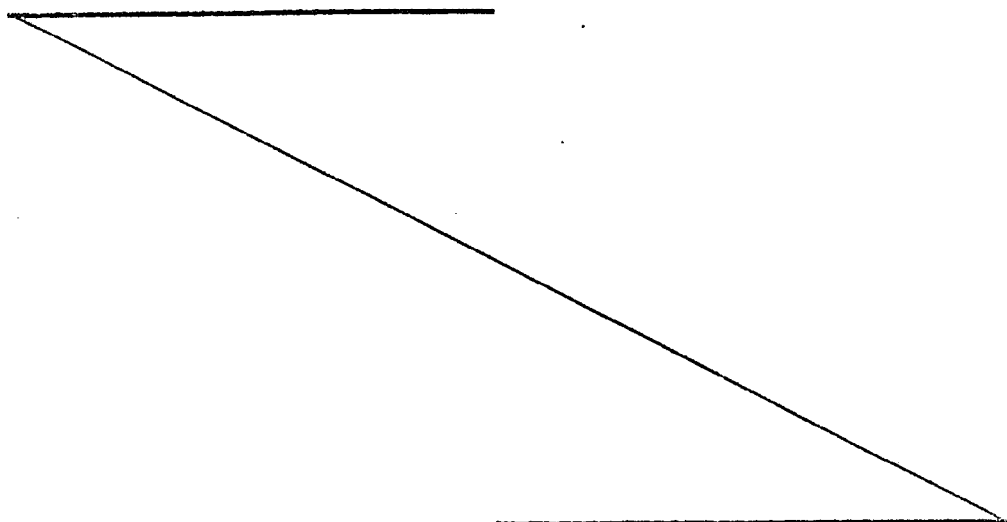


Tabla 6

Ensayo de crecimiento de micelios

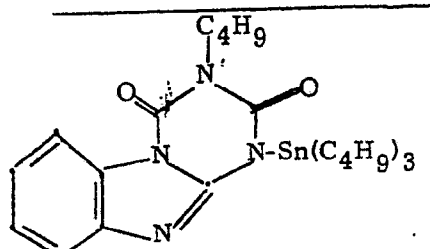
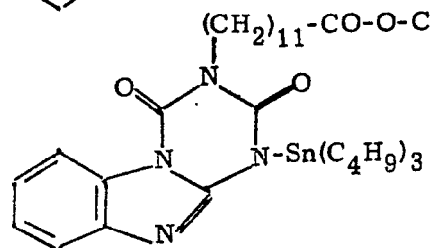
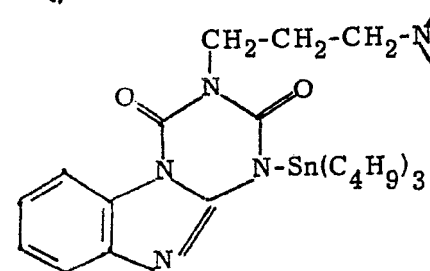
Substancias activas	Concentración de la subst. activa en ppm	Fusarium culmorum	Sclerotinia sclerotiorum	Fusarium nivale	Collectotrichum coffeanum	Rhizoctonia solani	Pythium ultimum	Cochliobolus miyabeanus	Botrytis cinerea	Verticillium albo-atrum	Penicillium
	10	2	1	1	1	1	1	1	1	1	
	10	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	10	1	1	2	1	1	1	1	1	1	

Tabla 6 (Continuación)
Ensayo de crecimiento de micelios

Concentración de la subst. activa en ppm	Hongos										Y dos bacterias									
	Fusarium colomorum	Sclerotium sclerotiorum	Fusarium nivale	Colletotrichum coffeanum	Rhizoctonia solani	Pythium ultimum	Cochliobolus myabeanus	Botrytis cinerea	Verticillium albacarum	Pyricularia oryzae	Phialophora cimerescens	Helminthosporium gramineum	Mycosphaerella muscicola	Phytophthora cactorum	Pellicularia sasakii	Xanthomonas oryzae	Pseudomonas lachrymans			
10	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-			
10	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	2			
10	2	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1	3	1			

Substancias activas

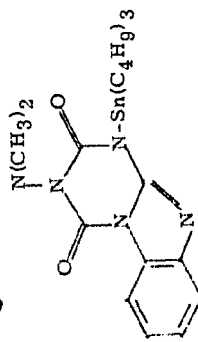
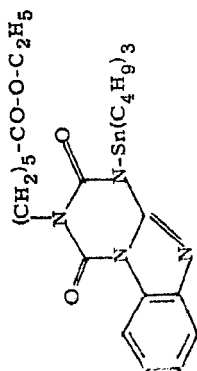
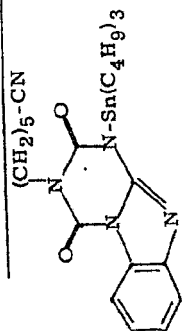
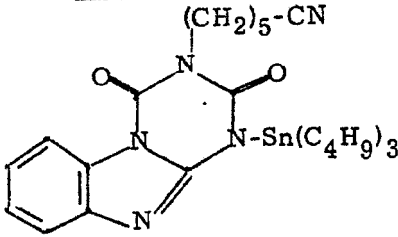
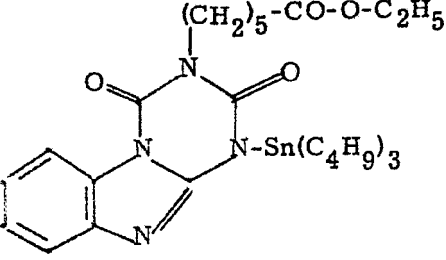
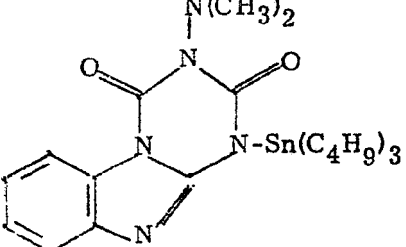


Tabla 6 (Continuación)
Ensayo de crecimiento de micelios

Substancias activas	Concentración de la subst. activa en ppm	Hongos								y dos	
		Fusarium colmarum	Sclerotinia sclerotiorum	Fusarium nivale	Colletotrichum coffeanum	Rhizoctonia solani	Pythium ultimum	Cochliobolus miyabeanus	Botrytis cinera	Verticillium albo-atrum	Pyricularia
 <chem>C#NCCCCCN1C(=O)N(C1=NC2=CC=CC=C2)N(C1)Sn(CCCC)CC</chem>	10	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
 <chem>CCCCCCCC(=O)OCCN1C(=O)N(C1=NC2=CC=CC=C2)N(C1)Sn(CCCC)CC</chem>	10	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
 <chem>CN(C)N1C(=O)N(C1=NC2=CC=CC=C2)N(C1)Sn(CCCC)CC</chem>	10	2	1	2	1	1	1	1	1	1	1

m)
elios
os

y dos bacterias

	Botrytis cinera	Verticillium albo-atrum	Pyricularia oryzae	Phialophora cinerescens	Helminthosporium gramineum	Mycosphaerella musicola	Phytophthora cactorum	Pellicularia sasakii	Xanthomonas oryzae	Pseudomonas lachrymans
1	1	1	5	1	1	1	1	1	-	
1	1	1	1	1	1	1	1	3	2	
1	1	1	2	1	1	2	1	3	1	

Tabla 6 (Continuación)

Ensayo de crecimiento de micelios

Concentración de la subst. activa en ppm	Hongos										Bacterias									
	Fusarium colomorum	Sclerotium	Sclerotium nivale	Collectotrichum coffeanum	Rhizoctonia solani	Pythium ultimum	Cochliobolus miyabeanus	Botrytis cinerea	Verticillium alabastrum	Pyricularia oryzae	Phialophora cinerescens	Helminthosporium gramineum	Mycosphaerella muscicola	Phytophthora cactorum	Pellicularia sasakii	Xanthomonas oryzae	Pseudomonas lachrymans	Venturia inaequalis		
10	-	-	-	7	-	-	3	-	5	1	9	-	1	-	9	-	-	-		
10	-	-	-	1	-	-	5	-	5	-	5	-	1	-	7	-	-	-		

Substancias activas

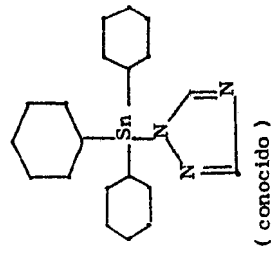
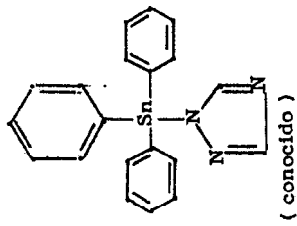
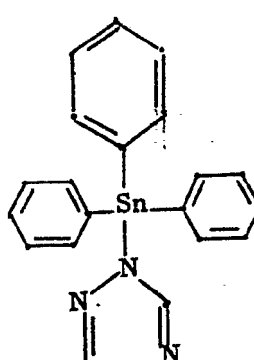
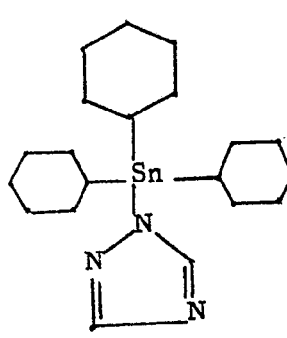


Tabla 6 (Continuación)

Ensayo de crecimiento de micelios

Substancias activas	Concentración de subst. activa en ppm	Hongos									
		Fusarium colmarum	Sclerotinia sclerotiorum	Fusarium nivale	Collectotrichum coffeanum	Rhizoctonia solani	Pythium ultimum	Cochliobolus miyabeanus	Botrytis cinera	Verticillium albo-atrum	Pyricularia oryzae
 <p>(conocido)</p>	10	-	-	-	7	-	-	3	-	5	1
 <p>(conocido)</p>	10	-	-	-	1	-	-	5	-	3	-

ión)

ios

ngos

dos bacterias

miyabeanus											
Botrytis cinera											
Verticillium alboatrum	5										
Pyricularia oryzae	1										
Phialophora cinerescens	9										
Helminthosporium gramineum	-										
Mycosphaerella musicola	1										
Phytophthora cactorum	-										
Pellicularia sasakii	9										
Xanthomonas oryzae	9										
Pseudomonas lachrymans	-										
Venturia inaequalis	-										

3

5

1 Ejemplo G

Examen de la resistencia comparable (Cross-resistance) con BCM
(carbamato metílico de benzimidazol) en el ensayo de placas con

Colletotrichum coffeanum.

5 En el ensayo se emplearon especies de Colletotrichum coffeanum que son sensibles o resistentes a BCM o preparados que forman BCM.

Descripción del método:

Como medio de cultivo se empleó un agar a base de patata (papa) y dextrosa de la siguiente composición:

10

infusión de patata (papa):	4 g
D (+)-glucosa:	20 g
peptona:	10 g
malta:	5 g
agar-agar:	20 g
15 agua suficiente para completar	1000 ml

400 cm³ de agar de patata y dextrosa líquido enfriados hasta 45°C fueron mezclados cuidadosamente con 6 cm³ de una suspensión de esporas de Colletotrichum coffeanum de una densidad de 1000 000
20 esporas/ml y fueron echados en cantidades de 20 cm³ cada una en platinos de Petri de 9 cm de diámetro.

De los preparados de comparación a examinar y de los compuestos según la invención se preparó una concentración de preparado de sustancia activa de 10 000 ppm. Para la disolución del preparado,
25 se empleó una mezcla de

- 1 47 % de acetona
 47 % de dimetilformamida
 6 % de emulsivo - éter alquilaril-poliglicólico.

De la solución se prepararon por dilución con agua preparaciones con
5 las concentraciones de 5000, 1000, 100, 50, 25 y 10 ppm. En estas pre-
paraciones se sumergieron discos de material filtrante de 10 mm de
diámetro de la firma Schleicher & Schüll y se colocaron cada vez 4 plaqui-
tas con 4 diferentes concentraciones en cada platillo de agar.

De la tabla puede apreciarse que sobre los
10 platillos, en los cuales fueron colocadas plaquitas con la concentración de
10 000 a 100 ppm de BCM o Cypendazol, en el caso de la especie sensible,
no se desarrolló ningún crecimiento de micelios. Con los mismos prepa-
rados y la misma especie de hongo, a 10 ppm, pudieron constatarse zonas
mensurables de inhibición. En el caso de las especies resistentes, con
15 BCM hasta 10 000 ppm, no pudo constatarse ningún efecto. Cypendiol mostró
recién a 5000 ppm una pequeña zona de inhibición.

En comparación con estos resultados, los com-
puestos según la invención pudieron inhibir tanto la especie sensible como
la especie resistente en las concentraciones ensayadas.

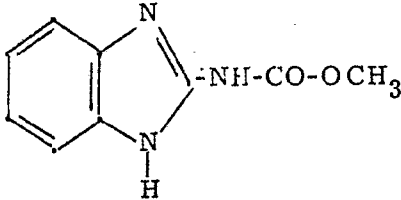
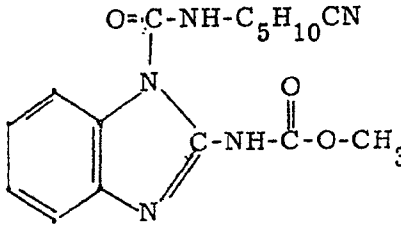
20 De este resultado queda claramente demostrado
que los dos compuestos según la invención aquí examinados no tienen
ninguna resistencia comparable con relación a BCM o preparados que forman
BCM.

25

Tabla 7

Examen de la resistencia comparable
(carbamato metílico de benzimidazol)
Colletotrichum coffeanum

Cross :
n el en

	Especie resistente a BCM y Cypendazol						Cross :	
	placa 1				placa 2		n el en	
	Concentración en ppm.							
	10 000	5 000	1 000	100	100	50	25	10
 <p>(BCM)</p>	0	0	0	0	0	0	0	0
 <p>(Cypendazol)</p>	10	8	0	0	0	0	1	0

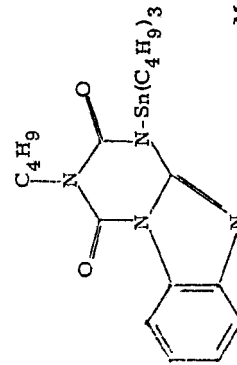
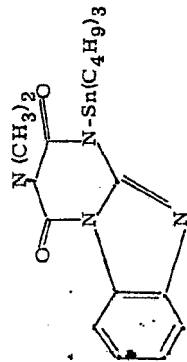
able
izol) Cross resistance) con BCM
n el ensayo de placas con

placa	2			Especie sensible a BCM y Cypendazol placa 1 Concentración en ppm.				placa 2			
	50	25	10	10 000	5 000	1 000	100	100	50	25	10
0	0	0	0	\bar{X}	\bar{X}	\bar{X}	\bar{X}	\bar{X}	\bar{X}	11	10
0	1	0		\bar{X}	\bar{X}	\bar{X}	\bar{X}	\bar{X}	12	9	7

Tabla 7 (Continuación)

Examen de la resistencia comparable (Cross resistance) con BCM (carbamato metílico de benzimidazol) en el ensayo de placas con *Colletotrichum coffeanum*

Especie resistente a BCM y Cypendazol placa 1	Especie sensible a BCM y Cypendazol placa 1																						
	Concentración en ppm.																						
10000	5000	1000	100	10	5	3	2	1	10000	5000	1000	100	10	5	3	2	1	10000	5000	1000	100	10	
15	12	10	4	5	3	2	1	13	10	9	4	5	5	2	0	5	5	2	0	5	5	2	0



Medición de la zona de inhibición en mm. \bar{x} = inhibición total

T a b l a 7 (Continuación)

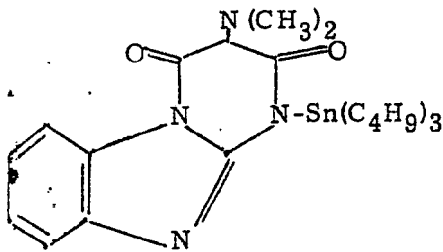
Examen de la resistencia comparable (Cross resistance) en el ensayo de placa (carbamato metílico de benzimidazol) en el *Colletotrichum coffeanum*

Especie resistente a
BCM y Cypendazol
placa 1

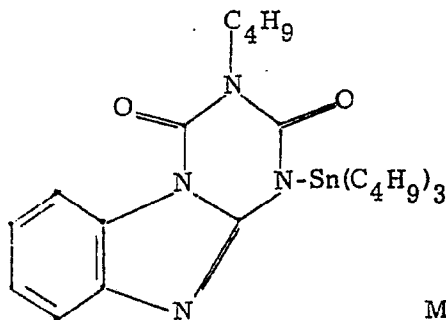
placa 2

Concentración en ppm.

10 000	5 000	1 000	100	100	50	25	10
--------	-------	-------	-----	-----	----	----	----



15	12	10	4	5	3	2	1
----	----	----	---	---	---	---	---



\bar{X}	14	11	7	8	6	5	4
-----------	----	----	---	---	---	---	---

Medición de la zona de inhibición en mm. \bar{X} = inhibición

(Cross resistance) con BCM
en el ensayo de placas con

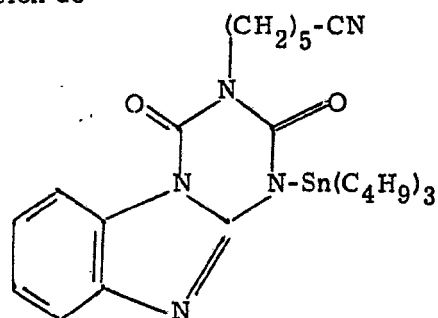
placa 2		Especie sensible a BCM y Cypendazol								
		placa 1				placa 2				
		Concentración en ppm.								
30	25	10	10 000	5 000	1 000	100	100	50	25	10
3	2	1	13	10	9	4	5	5	2	0
6	5	4	13	10	9	5	5	4	4	3

1 mm. \bar{x} = inhibición total

1 Ejemplo 1

Preparación de

5



10

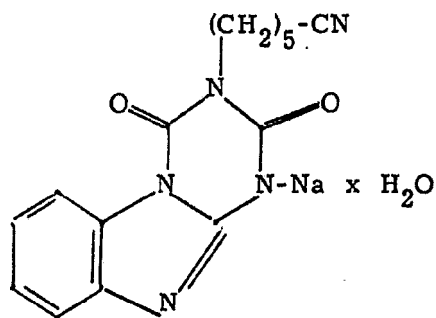
60 g de monohidrato sódico de 3- ω -cianopentil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-s-triacino-[1,2-a]-benzimidazol, 500 ml de acetonitrilo y 65 g de cloruro tributílico de estaño son agitados durante 22 horas. El precipitado es recogido por succión, la mezcla de reacción es recogida en 4 litros de cloroformo y filtrada. La solución es clarificada con carbón de huesos, entonces es concentrada por evaporación y el residuo resultante es frotado con éter dibutílico. Rendimiento: 74,3 g de 1-tributil-estannil-3- ω -cianopentil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-s-triacino-[1,2,-a]-benzimidazol. P. f. = 110,5°C.

15

C encontrado 55,5 %, C calculado 55,3 %.

Preparación del producto previo

20



25

286 g de 3- ω -cianopentil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetra-

1 hidro-s-triacino-[1,2,-a]-benzimidazol y 39 g de hidróxido de sodio son
calentados en 4 litros de alcohol durante 4 horas a la temperatura de ebu-
llición. La solución es filtrada en caliente y concentrada hasta un volúmen
de 1 litro. El monohidrato sódico de 3- ω -cianopentil-2,4-dioxo-1,2,3,4-
5 tetrahidro-s-triacino-[1,2,-a]-benzimidazol se cristaliza y es separado.

Por concentración de la lejía madre, se obtiene una segunda fracción cristalina.

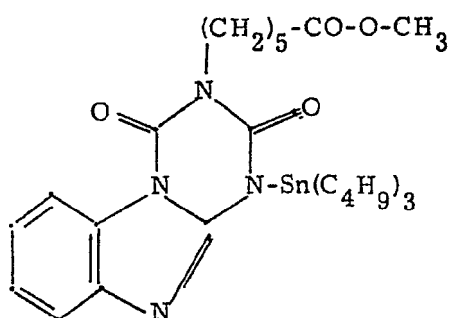
Rendimiento: 288 g después del secamiento a 100°C /0,1 mm Hg.

Bandas IR (KBr) a 1560, 1595, 1620, 1720 y 2240 cm⁻¹.

10 El 3- ω -cianopentil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetra-
hidro-s-triacino-[1,2,-a]-benzimidazol, P.f. = 258°C, es sintetizado
por acción de carbonato de difenilo sobre 1-(benzimidazol-2-il)-3-(ω -ciano-
pentil)-úrea. El derivado de úrea es preparado, según el procedimiento de
la Patente norteamericana No. 3.399.212, por trasposición de 1-(ω -ciano-
15 pentilcarbamoil)-2-amino-benzimidazol, conocido de la Patente norteamericana No. 3.673.210.

Ejemplo 2

Preparación de



25 28,2 g de 3- ω -metoxycarbonilpentil-2,4-dioxo-
1,2,3,4-tetrahidro-s-triacino-[1,2,-a]-benzimidazol y 400 g de sulfóxido

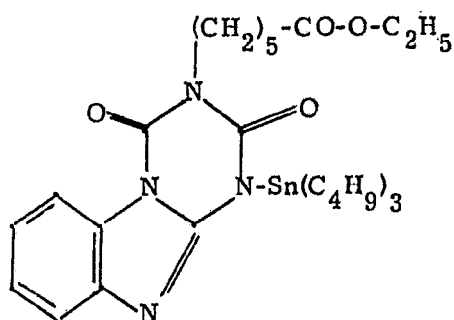
1 de dimetil son mezclados bajo refrigeración con 3,4 g de hidróxido de
sodio disueltos en 20 ml de agua. A 13 mm Hg se destilan unos 126 g de
disolvente. Al residuo se agregan 27,7 g de cloruro dibutílico de estaño
y se mantiene la mezcla de reacción durante 11 horas a 45°C. Se mezcla
5 con 1 litro de cloroformo, se lava la mezcla de reacción varias veces con
agua y se separa por filtración el metoxicarbonilpentil-dioxo-tetrahydro-
triacino-benzimidazol no reaccionado. La solución clorofórmica es concen-
trada por evaporación en vacío. El residuo es recogido con 500 ml de
tolueno y la solución es clarificada y concentrada por evaporación. El
10 residuo es frotado con metilciclohexano y secado. Rendimiento: 25 g de 1-
tributylestannil-3- ω -metoxicarbonilpentil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-s-
triacino-[1,2-a]-benzimidazol del P. f. = 106°C.

El producto de partida 3- ω -metoxicarbonilpentil-
2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-s-triacino-[1,2-a]-benzimidazol del P. f.
15 221°C es preparado por reacción de 1-(benzimidazol-2-il)-3-(ω -metoxycarbo-
nilpentil)-úrea, P. f. = > 330°C, con carbonato de difenilo a 160°C.

Análogamente son preparados los siguientes
compuestos:

Ejemplo 3:

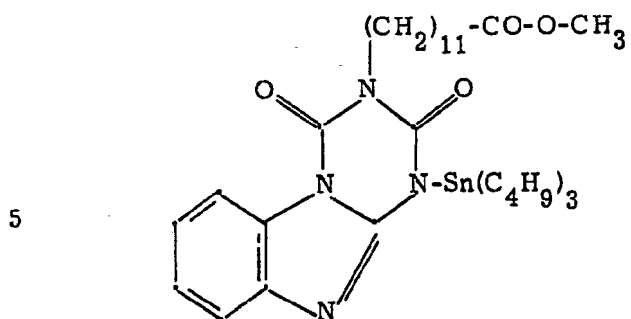
20



P. f. 112°C

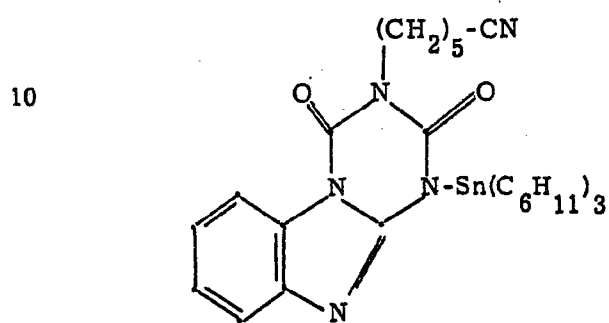
25

1 Ejemplo 4:



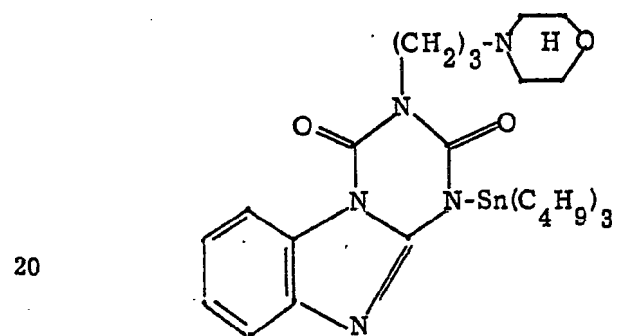
P. f. 84°C

Ejemplo 5:



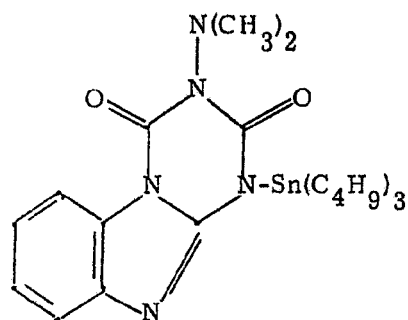
P. f. 148°C

15 Ejemplo 6:



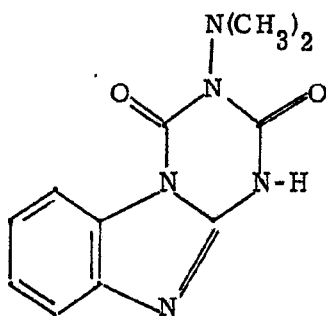
P. f. 132°C

25 Ejemplo 7:



IR (KBr) 1560 cm^{-1}

La preparación del producto previo 3-dimetilamino-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-s-triacino-[1,2-a]-benzimidazol.



394 g de 1,1-dimetil-4-(benzimidazol-2-il)-semicarbácida, 428 g de carbonato de difenilo, 650 g de benzonitrilo y 2200 g de fenol son mantenidos durante 24 horas a 160°C . La mezcla de benzonitrilo y fenol es eliminada en su mayor parte por destilación a 13 mm Hg. Al residuo son agregados 900 ml de acetonitrilo. El cristalizado es separado y lavado con acetonitrilo y con agua y finalmente es secado a $100^{\circ}\text{C} / 3$ mm Hg. Rendimiento: 360 g de 3-dimetilamino-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-s-triacino-[1,2-a]-benzimidazol en bruto. Para la purificación, el compuesto es disuelto en una mezcla en ebullición de 5 litros de agua, de 3 litros de alcohol y de 88 g de hidróxido de potasio. La solución

es filtrada en frío. El filtrado es ajustado al valor pH de 4. El precipitado es separado y lavado hasta su condición exenta de sal. Rendimiento: 308 g de compuesto purificado. P. f. => 330°C.

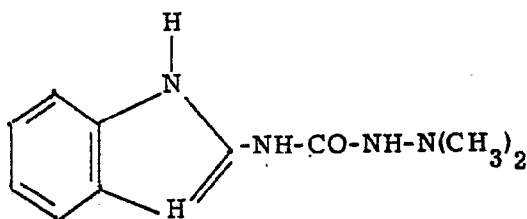
Calculado: N 28,56 %

5 Encontrado: N 28,5 %.

El espectro IR en KBr muestra fuertes bandas de carbonilo a 1620-1640, 1695-1705 y 1745 cm⁻¹.

Preparación del producto previo 1,1-dimetil-4-(benzimidazol-2-il)-semicarbacida

10



Una mezcla de 3 moles de éster fenílico de ácido benzimidazol-2-il-carbámico y de 2100 g de fenol es agitada con 240 g de N¹,N¹-dimetilhidracina durante 7 horas a 70°C. La mezcla de reacción es filtrada y concentrada en vacío. Al residuo se agregan 1,6 litros de acetonitrilo. Se enfría hasta 0°C. Se separan los cristales, se los lavan con acetonitrilo y con agua a la que se agregó una pequeña cantidad de un agente tensioactivo. Se secan los cristales a 100°C/3 mm Hg. Rendimiento: 573 g de 1,1-dimetil-4-(benzimidazol-2-il)-semicarbacida. P. f. => 330°C.

20

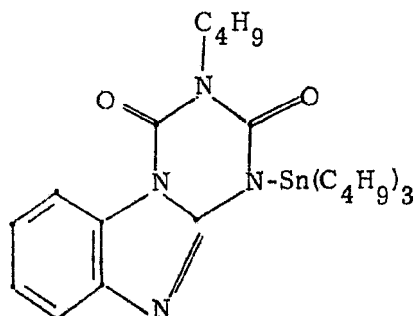
El espectro IR de comprimidos de KBr muestra, entre otras, fuertes bandas a 1512 y 1575 cm⁻¹.

Análogamente a los Ejemplos 1 y 2, se prepara

25

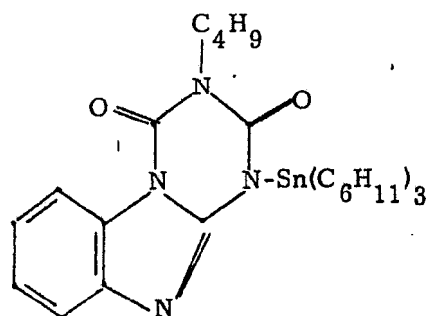
el siguiente compuesto:

Ejemplo 8:



P. f. = $132^{\circ}C$ (descomposición)
IR ($CHCl_3$) 1568, 1585, 1605,
1622, 1660, 1730 cm^{-1} .

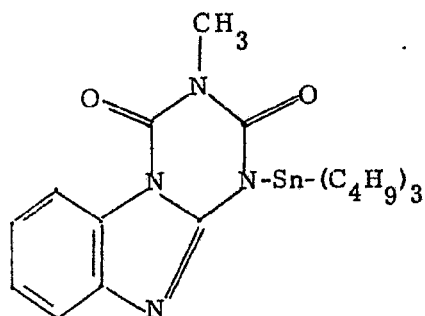
Ejemplo 9:



Cristalizado una vez en tolueno, una vez en acetona. P. f. = $100^{\circ}C$ (descomposición).

IR ($CHCl_3$) 1562, 1580, 1602,
1618, 1665, 1725 cm^{-1} .

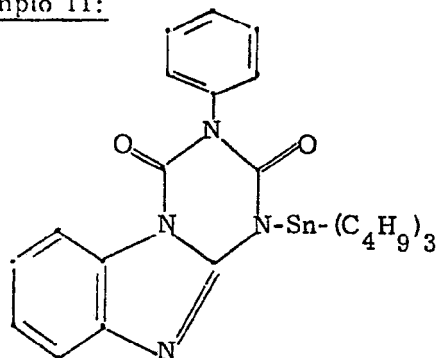
Ejemplo 10:



P. f. = $164^{\circ}C$ en acetonitrilo.

El producto de partida 3-metil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahidro-s-triacino-[1,2-a]-benzimidazol es conocido de la Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. Alemana No. 2.144.505.

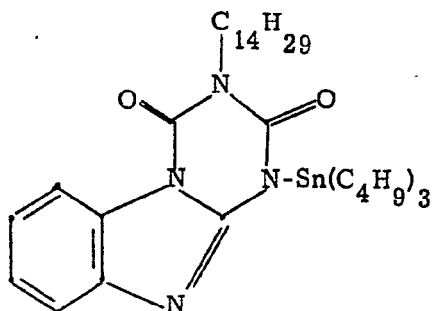
Ejemplo 11:



P. f. = 136°C en acetonitrilo

El producto de partida 3-fenil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahidro-s-triacino-[1,2-a]-benzimidazol es conocido de la Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. Alemana No. 2.144.505.

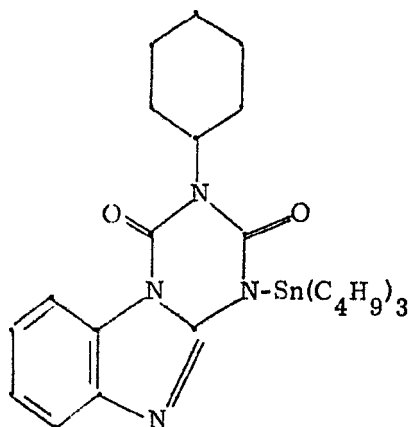
Ejemplo 12:



P. f. = 67°C en acetonitrilo.

El producto de partida 3-tetradecil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahidro-s-triacino-[1,2-a]-benzimidazol del P. f. = 193°C, es obtenido por reacción de 1-(benzimidazol-2-il)-3-tetradecilúrea con carbonato de difenilo. 1-(benzimidazol-2-il)-3-tetradecilúrea se forma por reacción de 2-aminobenzimidazol con isocianato de tetradecilo en xileno a aproximadamente 120°C.

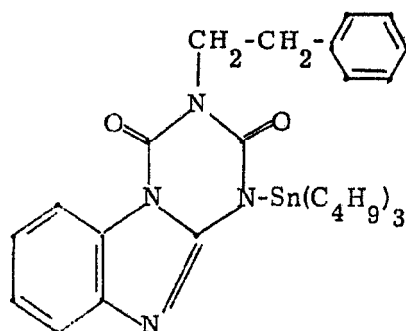
Ejemplo 13:



P. f. = 141°C descomposición

El producto de partida 3-ciclohexil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-s-triacino-[1,2-a]-benzimidazol del P. f. = 335°C, es obtenido a partir de 1-(benzimidazol-2-il)-3-ciclohexilúrea y de carbonato de difenilo. La 1-(benzimidazol-2-il)-3-ciclohexilúrea se forma de 2-aminobenzimidazol e isocianato de ciclohexilo a aproximadamente 120°C.

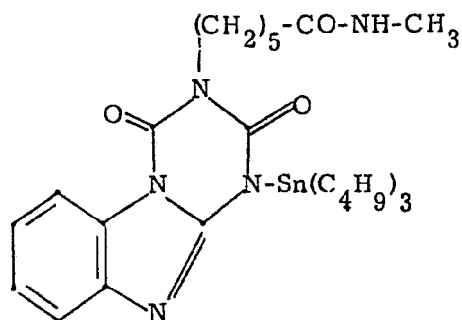
Ejemplo 14:



P. f. = 124°C en acetonitrilo

El producto de partida 3-(2-feniletíl)-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-s-triacino-[1,2-a]-benzimidazol (P. f. = 298°C en dioxano), es preparado a partir de carbonato de difenilo y de 1-(benzimidazol-2-il)-3-(2-feniletíl)-úrea. Esta se forma de éster fenílico de ácido N-benzimidazol-2-il-carbámico y de 2-feniletilamina.

1 Ejemplo 15:



P. f. = aproximadamente 123°C
en metilglicol

IR (KBr): 1557 1575, 1612,
1628, 1722, 3290 cm⁻¹

10 El producto de partida 3-(ω -metilaminocarbonil-
pentil)-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-s-triacino-[1,2-a]-benzimidazol
(P. f. = 268°C Pers. en butanol) es preparado por calentamiento a la tem-
peratura de ebullición de 3-(ω -metoxicarbonilpentil)-2,4-dioxo-1,2,3,4-
tetrahydro-s-triacino-[1,2-a]-benzimidazol (P. f. = 221°C) con metil-
amina en mezclas de butanol y agua. -

15 Descrita suficientemente la naturaleza del
invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe
hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas
son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no al-
teren su principio fundamental.

20

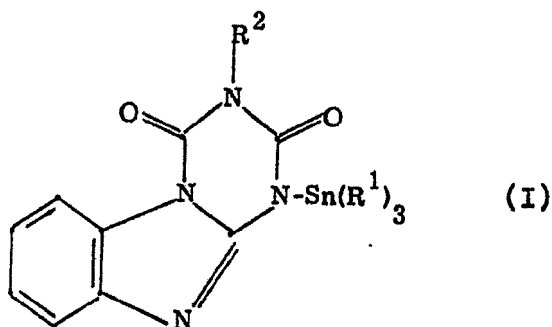
25

1

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar 1-triorgano-es-tannil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahidro-s-triacino- $\sqrt{1,2-a}$ -benzimi-dazoles sustituidos en la posición 3, de fórmula (I)

5



10

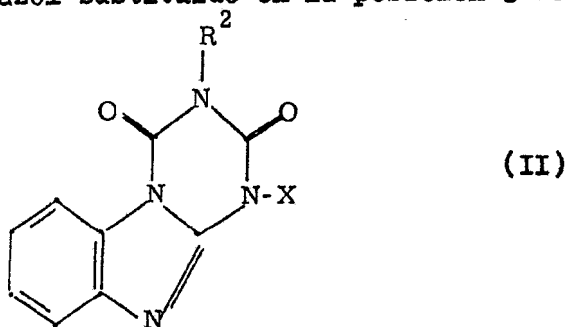
en la cual R^1 representa alquilo lineal o ramificado así co-mo cicloalquilo con 4 a 8 átomos de carbono o fenilo, R^2 es alquilo con 1 a 18 átomos de carbono eventualmente sustitui-do por cloro, CN, fenilo, por alcóxicarbonilo con 1 a 5 áto-mos de carbono en la parte alcoxi, por alquenoxicarbonilo

15

con hasta 5 átomos de carbono en la parte alquenoxi, por al-quilaminocarbonilo con 1 a 5 átomos de carbono en la parte amino, por N-morfolino o por dialquilamino de bajo peso molecular, o representa dialquilamino de bajo peso molecu-

20

lar o ciclohexilo o fenilo; caracterizado porque sales al-calinas, alcalinoterreas o amónicas que eventualmente contie-nen solvato, de un 2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahidro-s-triacino- $\sqrt{1,2-a}$ -benzimidazol sustituido en la posición 3 de fórmula (II)



1 en la cual R^2 tiene el significado arriba indicado y X re-
presenta un equivalente de un ión de álcali o metal alcali-
noterreo, respectivamente $\sqrt{HNR^3}^+$ o $\sqrt{NR^3}^+$, y R^3 repre-
5 senta los radicales orgánicos de un ión de amonio fuerte-
mente básico, se hacen reaccionar con halogenuros triorga-
no-estánicos de fórmula (III),



10 en la cual R^1 tiene el significado arriba indicado y Hal
representa cloro, bromo o yodo.

2.- Procedimiento para preparar 1-triorgano-
estannil-2,4-dioxi-1,2,3,4-tetrahidro-s-triacino-[1,2-a]-
benzimidazoles sustituidos en la posición 3, tal y como
queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 54 hojas escritas a má-
quina por una sola cara.

Madrid, 25 JUN. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

