



19	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	451646		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			17-9-76		

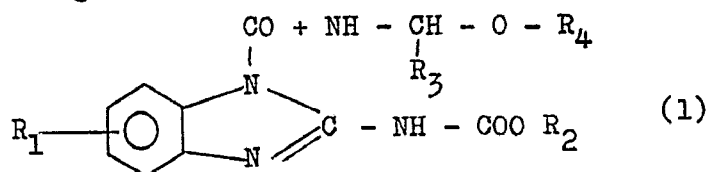
PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
75 28459	17-9-75	Francia.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D/A01N	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DE BENCLIMIDAZOL		
17 SOLICITANTE (S)		
SYRACUSE UNIVERSITY RESEARCH CORPORATION		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Merrill Lane, Syracuse N.Y. 13210, Estados Unidos.		
18 INVENTOR (ES)		
Karoly Szabo, de nacionalidad estadounidense, el cual ha cedido sus derechos a la entidad solicitante.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. BERNARDO UNGRIA GOLBURU		

RECEIVED
27 ABR. 1977

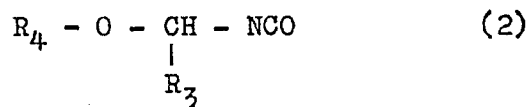
1 La presente invención se refiere a nuevos derivados
del bencimidazol, su preparación y su empleo como pestici-
das.

5 Los compuestos de acuerdo con el invento responden
a la fórmula general (1)

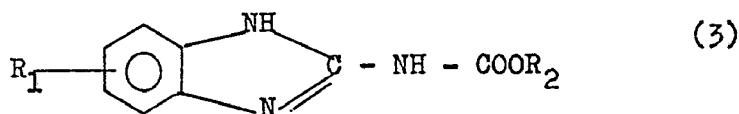


10 en donde R_1 representa un átomo de hidrógeno o de halógeno,
un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono,
un grupo alcoxi que comprende de 1 a 4 átomos de carbono o
un grupo nitro, R_2 representa un grupo alquilo que compren-
de de 1 a 4 átomos de carbono, R_3 representa un átomo de hi-
15 drógeno o un grupo alquilo o haloalquilo que comprende de
1 a 4 átomos de carbono, R_4 representa un grupo alquilo,
haloalquilo, arilalquilo, o arilhaloalquilo que comprende
de 1 a 12 átomos de carbono, siendo uno por lo menos de los
grupos R_3 y R_4 un grupo halogenado.

20 Los compuestos de fórmula (1) pueden prepararse ha-
ciendo reaccionar un isocianato de fórmula (2)

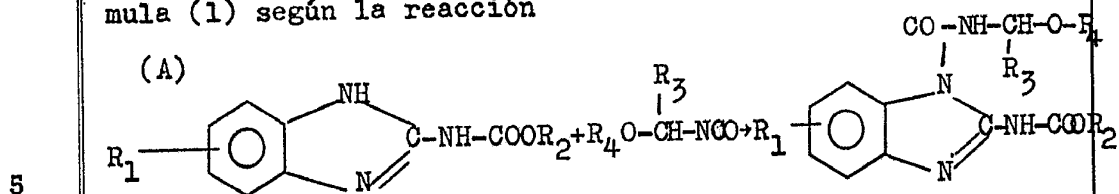


25 en donde R_3 y R_4 tienen el mismo significado que en la fór-
mula (1), con éster de ácido 2-bencimidazolilcarbámico de
fórmula (3)



30

1 en donde R_1 y R_2 tienen el mismo significado que en la fórmula (1) según la reacción



10 Los isocianatos de fórmula (2) pueden prepararse, según procedimientos conocidos, por reacción de un éter de fórmula $R_4-O-CH(R_3)Cl$ en donde R_3 y R_4 tienen el mismo signifi-

cado que en la fórmula (1), con un cianato mineral de fórmula $NCO-M$, en donde M es un metal tal como, por ejemplo, plata, sodio o potasio.

15 Los ésteres de ácido 2-bencimidazolilcarbámico de fórmula (3) pueden prepararse según distintos procedimientos conocidos, descritos en particular en las patentes USA 2.933.504 y 3.010.968 y en las patentes francesas 2.070.266 y 1.544.474.

20 La reacción (A) se realiza en un disolvente tal como, por ejemplo, un disolvente clorado como el cloruro de metileno, el cloroformo, el tetracloruro de carbono, el 1,2-dicloroetano, un hidrocarburo alifático o aromático, un compuesto carbonilado como la acetona o la 2-butanona. La temperatura de reacción se encuentra comprendida entre $-10^{\circ}C$ y $60^{\circ}C$, preferentemente entre $20^{\circ}C$ y $40^{\circ}C$. Se puede igualmente, aunque ello no sea indispensable, operar en presencia de un catalizador conocido para acelerar la reacción

25 entre los isocianatos y las aminas, por ejemplo una amina terciaria o un compuesto de estaño como, por ejemplo, el octoato estanoso o el dilaurato de dibutilestaño.

30

1 Los productos del invento han mostrado ser a la vez fungicidas sistémicos, antiesporulantes y esterilizantes de los huevos de ácaros.

5 Permiten luchar contra ciertos hongos parásitos de las plantas cultivadas, y esto a una dosis tal que no perjudican en modo alguno al órgano tratado, ya sea el follaje, los tallos, las raíces o simientes. Tienen la particularidad de penetrar en las plantas tratadas, bien sea por las vias naturales, es decir las raíces, o por los órganos aéreos o las simientes. Estos compuestos son seguidamente transportados por la savia ascendente y por la via apoplástica y se encuentran así distribuidos uniformemente por el conjunto de la planta, incluso en los organos formados después del tratamiento. Estos productos, llamados endoterápicos, confieren a la planta una resistencia a un conjunto de hongos parásitos que corresponden a una gama de tipos o clases bien definidas. Tal es así que permiten luchar contra los hongos de las especies siguientes: Fusarium, Botrytis, Rhizoctonia, Alternaria, Penicillium, Erysiphe, Cercospora, Ustilago, Phomopsis, Venturia, Monilia, Sclerotinia, Cocomyces, Aspergillus, Helminthosporium, Rhizopus, Colletotrichum, Verticillium, Sphaerotheca, Podosphaera, Uncinula.

25 Los productos del invento presentan la particularidad original de permitir la lucha contra el Ustilago maydis impidiendo a este hongo emitir los órganos de diseminación como son los esporidios y actúan pues como antiesporulantes.

30 Por último, los productos del invento, cuya acción principal es la de destruir los hongos parásitos, tienen igualmente una acción altamente útil sobre los huevos de

1 ácaros que esterilizan. Esta particularidad es muy atra-
yente puesto que en un solo tratamiento se podrá luchar
contra dos tipos de parásitos muy distintos.

5 Los productos de acuerdo con el invento pueden pre-
sentarse, solos o en mezcla con otras materias activas fun-
gicidas, herbicidas, insecticidas, acaricidas, bactericidas,
o nematocidas, bajo todos los tipos de formulación en uso
en los productos fitosanitarios, tales como soluciones en
un disolvente orgánico, soluciones en un gas licuado en el
10 interior de una bomba aerosol (el mencionado gas licuado,
que se encuentra en estado gaseoso a presión y temperatura
normales, que sirve además de propulsor), suspensiones en
agua, emulsiones en agua de soluciones en medio disolvente
orgánico, polvos para espolvoreado, polvos mojables, pastas
15 y granulados.

Como disolventes orgánicos utilizables para reali-
zar las soluciones se pueden citar, por ejemplo, hidrocar-
buros aromáticos o alifáticos como el benceno, el tolueno,
el xileno, los alquilnaftalenos, el ciclohexano, las para-
20 finas o las fracciones de petróleo, derivados halogenados
de hidrocarburos como el clorobenceno, el cloroetileno, el
cloruro de metileno, alcoholes como el butanol y el glicol
y sus éteres y ésteres, cetonas, la dimetilformamida y el
dimetilsulfóxido. Como gases licuados utilizables como di-
25 solventes se pueden citar los hidrocarburos halogenados
fluorados conocidos bajo la marca comercial "Fréon".

En las formulaciones sólidas se pueden incorporar
cargas tales como yeso, sílice, caolin, arcilla, talco o
tierra de diatomeas y, en las emulsiones y dispersiones,
30 se pueden introducir agentes tensioactivos con el fin por

1 una parte de homogeneizarlos y por otra parte aumentar su poder humectante sobre las plantas, su adherencia y su duración.

5 Las formulaciones descritas anteriormente pueden contener de 0,5 a 95% en peso de productos de acuerdo con el invento. Las mismas pueden aplicarse a las plantas, al suelo o a las simientes, por los métodos habituales tales como espolvoreado, envoltura, inyección, pulverización, nebulización, después de la dilución eventual con el fin de
10 obtener preparados líquidos o sólidos listos para el empleo que contiene:

de 10 a 100 g de producto de acuerdo con el invento por hectólitro para los tratamientos por pulverización.

15 de 10 a 50% en peso de producto de acuerdo con el invento para el tratamiento de simientes.

de 90 a 95 kg de producto de acuerdo con el invento por hectólitro para aplicaciones de muy poco volumen.

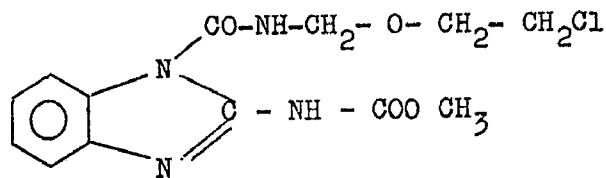
20 Para el tratamiento de suelos, por ejemplo por inyección, la dosis de producto de acuerdo con el invento aportada sera de 10 a 200 g por m³ de suelo. Para el tratamiento de cultivos por pulverización de tipo corriente la dosis aportada sera de 100 a 1000 g de producto por hectárea. Por último, para el tratamiento de simientes, se utilizará
25 en general 200 g de polvo de 10 al 50% de producto por quintal de granos.

Los ejemplos siguientes ilustran, sin limitarla, la presente invención:

Ejemplo 1

30 En un reactor se introducen 5 litros de cloroformo seco, 283 g de 2-bencimidazolilcarbamato de metilo y 199 g

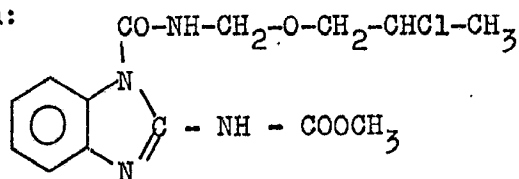
1 de isocianato de 2-cloroetoximetilo. La suspensión así ob-
tenida se agita durante 24 horas a 20°C. Por filtración, se
separa 41 g de 2-bencimidazolilcarbamato de metilo que no
ha reaccionado. La solución se evapora a continuación a se-
5 quedad. El residuo obtenido, se lava con hexano y se seca,
proporcionando 408 g (o sea un rendimiento del 85% con rela-
ción al isocianato utilizado) de un producto sólido cuyo
análisis por espectrografía infrarroja (IR) y resonancia
magnética nuclear (RMN) muestran que se trata del producto
10 de fórmula:



15 Este producto funde a 148°C, con principio de des-
composición.

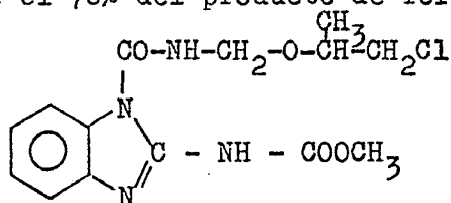
Ejemplo 2

En un reactor se introducen 112 cm³ de cloroformo
seco, 4,55 g de 2-bencimidazolilcarbamato de metilo y 4,08
20 g de una mezcla que contiene un 30% de isocianato de 2-cloro-
propoximetilo y un 70% de isocianato de 1-metil-2-cloroetoxi-
metilo. Después de agitación durante 24 horas a 20°C, se
evapora el cloroformo. El residuo obtenido se lava con hexa-
no y se seca. Se obtienen 8 g de un producto sólido que fun-
25 de a 120°C cuyo análisis por IR y RMN muestra que se trata
de una mezcla que contiene aproximadamente el 30% del pro-
ducto de fórmula:



30

1 y aproximadamente el 70% del producto de fórmula:

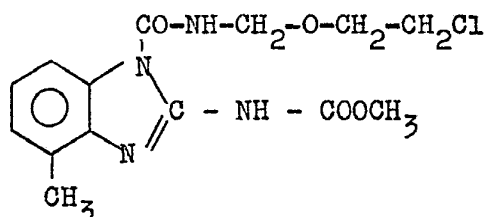


5

Ejemplo 3

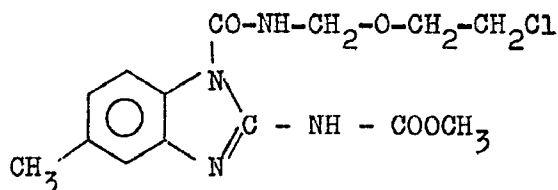
En un reactor se introducen 120 cm³ de cloroformo seco, 5,2 g de una mezcla que contiene aproximadamente el 40% de 4-metil-2-bencimidazolilcarbamato de metilo y aproximadamente el 60% de 5-metil-2-bencimidazolilcarbamato de metilo (esta mezcla se obtiene aplicando los procedimientos descritos en las patentes citadas en la página 2 a una mezcla del 70% de 3,4-diaminotolueno y el 30% de 2,3-diaminotolueno), y 4,06 g de isocianato de 2-cloroetoximetilo.

15 Después de agitación durante 24 horas a 20°C, se evapora a sequedad la solución obtenida por filtración. El residuo se lava con hexano y se seca. Se obtienen 7,9 g de un producto sólido que funde a 82°C cuyo análisis por IR y RMN muestra que se trata de una mezcla que contiene aproximadamente el 40% del producto de fórmula:



25

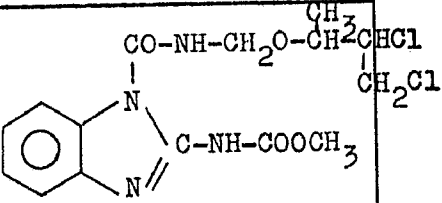
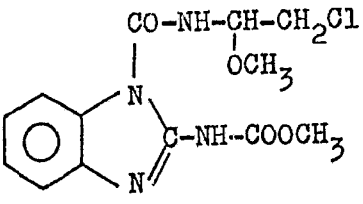
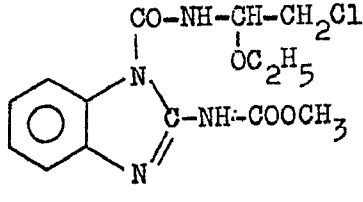
y aproximadamente el 60% del producto de fórmula:



30

1 Operando como en los ejemplos anteriores se preparan los productos de la tabla siguiente:

Ejemplos 4 a 6

5	Isocianatos utilizados	Esteres bencimidazolilcarbámicos utilizados	Productos preparados
10	Isocianato de 2,3-dicloro-1-metilpropoximetilo $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{NCO}$.	2-Bencimidazolilcarbamato de metilo	
15	Isocianato de 1-metoxi-2-cloroetilo $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})-\text{NCO}$	2-Bencimidazolilcarbamato de metilo	
15	Isocianato de 1-etoxi-2-cloroetilo $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})-\text{NCO}$	2-Bencimidazolilcarbamato de metilo	

20 En los ejemplos 7 a 17 que siguen, dados a título no limitativo, se representan las actividades fungicida, anti-
 25 esporulante y esterilizante de los huevos de ácaros de los compuestos de acuerdo con el invento. En estos ejemplos las diluciones de los compuestos se realizan con agua (salvo men-
 30 ción contraria), en presencia de un agente dispersante no iónico a la concentración de 1%. Los ensayos llamados en-
 sayos testigo se realizan con agua conteniendo solo el agente dispersante.

Ejemplo 7

30 Acción de los compuestos sobre el crecimiento mi-

1 celiano.

El medio nutritivo utilizado es el medio Czapeck con la composición siguiente:

- 5 - Nitrato de sosa..... 2 g
- Fosfato bipotásico..... 1 g
- Cloruro de potasio..... 0,5 g
- Sulfato de magnesia (7H₂O)..... 0,5 g
- Sulfato de hierro (7H₂O)..... 0,01 g
- Sacarosa..... 30 g
- 10 - Gelosa..... 15 g
- Agua csp.....1.000 ml

Las diluciones de los compuestos de acuerdo con el invento son incorporadas en este medio mantenido en fusión a 45° a razón de una parte en volumen por 10 partes de medio nutritivo. Las diluciones son tales que las concentraciones finales de los compuestos en el medio nutritivo son las siguientes:

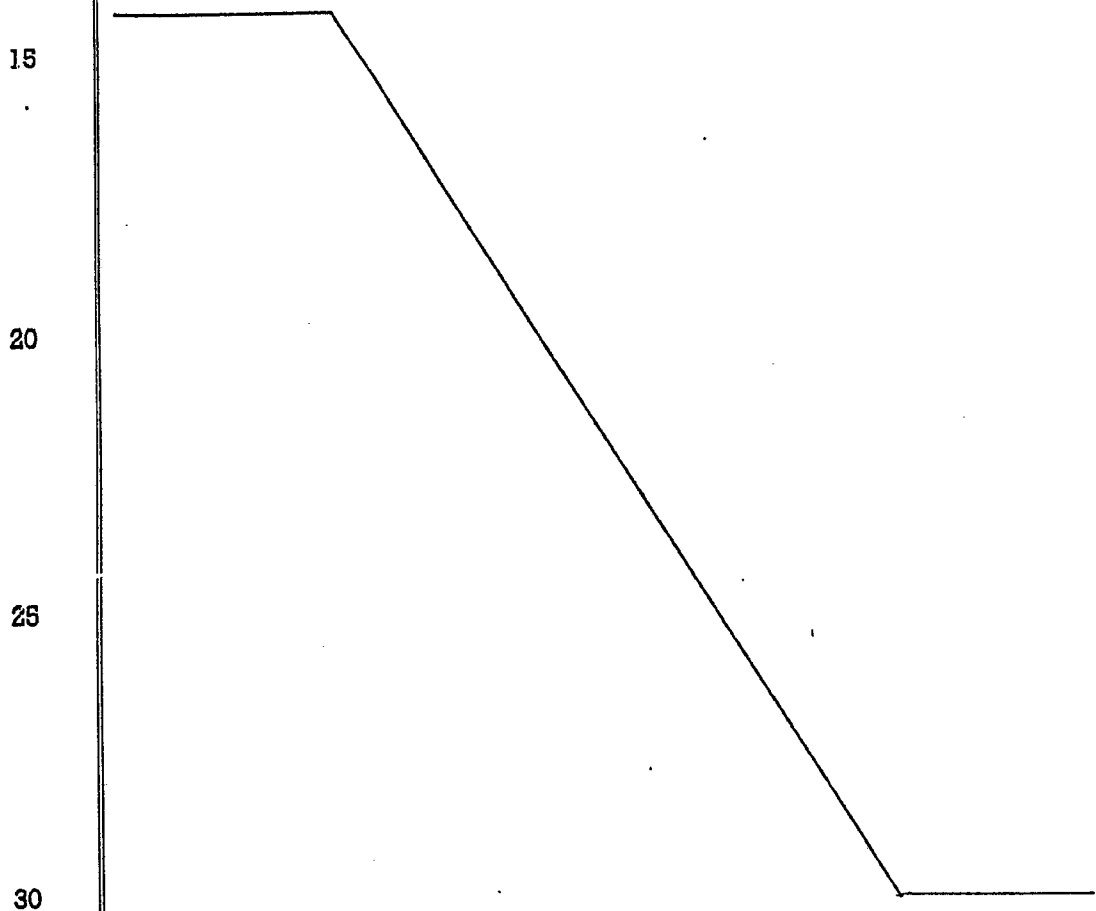
- 15 . C₀ = 0 ppm (testigo)
- . C₁ = 0,1 ppm
- 20 . C₂ = 0,4 ppm
- . C₃ = 1,6 ppm
- . C₄ = 6,4 ppm

El medio se cuele a continuación en unos discos de Pétri de 90 mm de diámetro y se le deja enfriar y solidificar. Cada disco está contaminado con ayuda de fragmentos de micelio obtenidos de cultivos de hongos con edades de ocho días. Estos hongos son fusarium roseum, rhizoctonia solani y phomopsis viticola.

Los discos a incubar se ponen durante dos días en una cámara mantenida a 22°C y a un porcentaje higrométrico

1 del 70%. Después de estos dos días el micelio se desarrolla realizando alrededor del punto de contaminación unas zonas micelianas circulares de las cuales se mide el diámetro.

5 Los resultados obtenidos con los compuestos de los ejemplos 1, 2 y 3 se muestran en la tabla No. 1 dada a continuación. En esta tabla los diámetros de las zonas micelianas obtenidos en los discos que contienen el medio nutritivo tratado con los compuestos de acuerdo con el invento se expresan en porcentaje con respecto al diámetro de las zonas
10 micelianas obtenidas en los discos testigo que contienen el medio nutritivo no tratado. El 0% representa pues una actividad total, el 100% el estado del testigo y por consiguiente una actividad nula.



1
5
10
15
20
25
30

Tabla No. 1

EFEECTO SOBRE EL CRECIMIENTO NICELIANO

HONGO	FUSARIUM ROSEUM				PHOMOPSIS VITICOLA				RHIZOGTONIA SOLANI			
	0,1 ppm	0,4 ppm	1,6 ppm	6,4 ppm	0,1 ppm	0,4 ppm	1,6 ppm	6,4 ppm	0,1 ppm	0,4 ppm	1,6 ppm	6,4 ppm
CONCENTRACION DEL PRODUCTO TO.												
PRODUCTO												
Producto del ejemplo												
No. 1.....	100	75	90	17	70	3	3	3	100	100	100	44
No. 2.....	67	67	80	0	66	27	3	3	100	100	95	36
No. 3.....	100	100	100	50	64	45	6	9	100	100	100	36
TESTIGO	100				100				100			

1 Ejemplo 8.

Acción inhibitoria de los compuestos en la germinación de las esporas. 1er. Ensayo:

5 Se utiliza el mismo medio nutritivo que en el ejemplo 7 (medio Czapeck) y se incorpora al mismo la materia activa de la misma forma.

Las concentraciones finales de compuesto de acuerdo con el invento en el medio nutritivo son:

- 10 . C₀ = 0 ppm (testigo)
- . C₁ = 7,5 ppm
- . C₂ = 15,- ppm
- . C₃ = 30,- ppm
- . C₄ = 60,- ppm

15 El medio así tratado se cuele en los alveolos de plascas de cera y se deja enfriar y solidificar. Se contaminan las lentillas del medio nutritivo, depositando sobre cada una 50 µ l de una suspensión acuosa de esporas botrytis cinerea o penicillium expansum. Se ponen las placas de cera en unos discos de Pétri de 15cm de diámetro provistos en el fondo con un papel filtro húmedo. Se deja incubar 24 horas a la temperatura de 22°C. Después de lo cual, se cuenta, en el microscopio, el número de esporas no germinadas y éste número se expresa en porcentaje respecto al número total de esporas contadas. El 0% significa que todas las esporas han germinado, lo cual es el caso del testigo, el 100% que ninguna espora ha sido germinada y por consiguiente que el producto tiene una acción total.

25 Los resultados obtenidos con el compuesto del ejemplo 1 se representan en la Tabla No. II dada a continuación.

30

1

Tabla No. II

PORCENTAJE DE ESPORAS NO GERMINADAS

HONGO

BOTRYTIS CINEREA

PENICILLIUM EXPANSUM

5

PRODUCTO	CONCENTRACION DEL PRODUCTO	7,5 ppm	15 ppm	30 ppm	60 ppm	7,5 ppm	15 ppm	30 ppm	60 ppm
	Producto del ejemplo No. 1.....		75	95	100	100	80	90	97,5
Testigo.....		0				0			

10

2° Ensayo.

15

En este ensayo, llamado de "Mac Callan", a 1 ml de suspensión de esporas *Alternaria tenuis* se añade 1 ml de suspensión acuosa de compuesto con el fin de realizar en la mezcla final las concentraciones siguientes de compuesto de acuerdo con el invento:

20

- . C₀ = 0 ppm (testigo)
- . C₁ = 1,28 ppm
- . C₂ = 5,12 ppm
- . C₃ = 25,- ppm
- . C₄ = 100,- ppm

25

Se depositan unas gotas de estas mezclas en los alveolos de las placas de cera, que se colocan en disco de Pétri de 15 cm de diámetro, en atmósfera saturada de humedad. Se deja incubar todo durante 24 horas a temperatura de 22°C. A continuación se cuenta, al microscopio, el porcentaje de esporas no germinadas. El 0% significa que todas las esporas han germinado, el 100% que ninguna espóra ha germinado, y por consiguiente que el producto tiene una actividad total.

30

1 Los resultados obtenidos con el compuesto del ejemplo 1 se representan en la Tabla No. III dada a continuación.
Tabla No. III.

PORCENTAJE DE ESPORAS NO GERMINADAS

5	HONGO	ALTERNARIA TENUIS			
	CONCENTRACION DEL PRODUCTO	1,28 ppm	5,12 ppm	25 ppm	100 ppm
	PRODUCTO				
10	Producto del ejemplo No. 1.....	12,5	16,5	16,2	19,5
	Testigo.....	5,5			

3er ensayo (ensayo por el método de zonas de inhibición).

15 Se realiza un medio nutritivo gelosado (medio Czapeck) que se mantiene en fusión, y al cual se incorporan esporas de hongo penicillium expansum o botrytis cinerea. El medio contaminado se cuele en discos de Pétri de 10 cm de diámetro donde se solidifica.

20 Se preparan suspensiones de producto de diversas concentraciones y se depositan a razón de 10 µl sobre unas pastillas de papel filtro de 0,4 cm de diámetro. Estas pastillas se depositan en la superficie del medio gelosificado. El producto se difunde en la gelosa donde inhibe la germinación de las esporas realizando alrededor de las pastillas unos halos llamados "zonas de inhibición". Se mide el diámetro de estas zonas de inhibición.

25
 30 Los resultados obtenidos con los compuestos de los ejemplos 1, 2 y 3 se representan en las Tablas IV y V dadas a continuación.

1

Tabla IV

DIAMETRO EN CM DE LAS ZONAS DE INHIBICION

HONGO

PENICILLIUM EXPANSUM

5

DOSIS DE PRODUCTO	0,1 µg	0,24 µg	0,6 µg	1,5 µg
Producto del Ejemplo No. 1	0,35	0,75	2,4	3,8
Testigo.....			0	

10

Tabla V

DIAMETRO EN CM DE LAS ZONAS DE INHIBICION

HONGO

BOTRYTIS CINEREA

15

DOSIS DE PRODUCTO	0,5 µg	1 µg
Producto del ejemplo No.1	3,55	4,4
" " No.2	2,95	3,65
" " No.3	2,20	2,70
Testigo.....	0	0

20

Ejemplo 9

25

Acción preventiva de los compuestos respecto al oídio de la cebada

Se preparan suspensiones acuosas de compuestos con concentraciones siguientes:

30

- . C₀ = 0 g/hl (testigo)
- . C₁ = 0,156 g/hl

- 1 . C₂ = 0,625 g/hl
- . C₃ = 2,5 g/hl
- . C₄ = 10,- g/hl

5 Estas suspensiones se pulverizan sobre plantas de cebada tipo "Rika", cultivadas en macetas de 250 ml y con 12 dias de edad, siendo la cantidad de suspensión aportada por unidad de superficie de las macetas equivalente a 1000 l/ha. 24 horas después del tratamiento, se espolvorean esporas de *Erysiphe graminis* sobre el follaje de las cebadas y se dejan 10 las plantas en invernadero a 22°C durante 7 dias.

15 Se observa el número de manchas de oidio presentes en la primera hoja. Esta cantidad traduce el nivel de contaminación. El nivel de contaminación de las plantas tratadas se expresa en porcentaje respecto al nivel de contaminación de las plantas testigo. El 0% significa que no existe contaminación alguna, el 100% que las plantas tratadas están tan 20 contaminadas como las plantas testigo.

Los resultados obtenidos con los compuestos de los ejemplos 1, 2 y 3 se representan en la tabla No. VI dada a continuación.

Tabla No VI

ACCION PREVENTIVA RESPECTO AL OIDIO DE LA CEBADA

HONGO	ERYSIPHE GRAMINIS				
	CONCENTRACION DEL PRODUCTO EN LA SUSPENSION	1,56 ppm	6,25 ppm	25 ppm	100 ppm
PRODUCTO					
Producto del ejemplo No.1	100	78	78	0	
" "	2	100	50	0	
" "	3	100	25	0	
Testigo.....		100			

30

1 Ejemplo 10

Estudio de sistemicidad

5 Se prepara una solución nutritiva hidropónica (solución Hoagland & Harnon No. I de ph = 6) En esta solución se realizan suspensiones de compuestos de acuerdo con el invento con una concentración de 100 ppm.

10 Estas suspensiones se colocan en unos tubos de ensayo y en cada tubo se coloca una planta enraizada de cebada clase "Rika" de 8 días de edad, empapándose la raíces en el líquido. Estas plantas se dejan 2 días en un cuarto mantenido a la temperatura de 22°C y a un porcentaje de higrometria del 70%.

15 A continuación se realiza un medio nutritivo geloso Czapeck (ver ejemplo 7) al cual se incorpora a 50°C esporas de *Penicillium expansum*. Se cuele este medio contaminado en unos discos de Pétri de 9 cm de diámetro.

20 Se extraen fragmentos de vegetal de 0,5 cm de largo de las plantas de cebada "Rika" y esto a los tres niveles siguientes:

- . Nivel 1 = punta de coleóptilo
- . Nivel 2 = medio de la primera hoja
- . Nivel 3 = medio de la segunda hoja.

25 Estos fragmentos se colocan en los discos de Pétri. en la superficie de la gelosa que contiene las esporas de *Penicillium expansum*. Si el producto es sistémico, se encuentra en la savia exudante de los fragmentos de la planta así dispuestos. Esta savia moja la superficie del medio nutritivo en el cual el producto puede migrar e inhibir la germinación de las esporas de *Penicillium expansum*, formando
30 así un halo que rodea el fragmento vegetal. Este halo se

1 denomina "zona de inhibición".

La presencia de estas zonas de inhibición permite pues controlar que el producto sea sistémico, es decir que penetre en el circuito de savia de la planta. Por otro lado, 5 la medición del diámetro de estas zonas muestra que existe una relación entre este diámetro y la concentración de compuesto de la solución nutritiva inicial donde se han hundido las raíces de las plantas de cebada. Esta medición se realiza 3 días después del depósito de los fragmentos de vegetales en la gelosa. 10

Los resultados obtenidos con los compuestos de los ejemplos 1, 2 y 3 se representan en la tabla No. VII dada a continuación, en la cual las cifras representan el diámetro en cm de las zonas de inhibición.

15 Tabla No. VII

Producto	<u>ESTUDIO DE SISTEMICIDAD</u>		
	Niveles de Extracciones		
	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
Producto del Ejemplo No. 1...	4,12	4,50	3,70
" 2...	3,40	4,90	3,90
" 3...	2,20	0,50	2,80
Testigo	0	0	0

25

Ejemplo 11

Acción de los compuestos con respecto al erysiphe graminis, mediante tratamiento del suelo.

Se realizan suspensiones acuosas de producto con las concentraciones siguientes:

30

- 1 . C₀ = 0 ppm (testigo)
 . C₁ = 6,4 ppm
 . C₂ = 16 ppm
 . C₃ = 40 ppm
5 . C₄ = 100 ppm

Se cultivan plantas de cebada "Rika" en unas macetas de 250 ml. Las plantas de 8 días de edad, se inocula en el suelo contenido en las macetas 5 ml de suspensión acuosa de producto. Veinticuatro horas después del tratamiento, se espolvorea sobre las plantas de cebada esporas de *Erysiphe graminis*, agente de oidio. Seis días después de esta operación se cuenta el número de manchas de oidio presentes en la primera hoja de las plantas. La cifra obtenida representa el nivel de contaminación. El nivel de contaminación de las plantas tratadas se expresa en porcentaje respecto al nivel de contaminación de las plantas testigo. El 0% significa que la contaminación está ausente, el 100% que la planta está tan contaminada como las plantas testigo.

Los resultados obtenidos con el compuesto del ejemplo 1 se representan en la tabla No. VIII dada a continuación. Estos resultados muestran que el producto inoculado en el terreno tratado es absorbido por la planta por conducto de la raíz y pasa al flujo de la savia, confiriendo así a la planta una resistencia al *Erysiphe graminis*. El producto es pues endoterápico.

1 Tabla No. VIII

ACCION RESPECTO AL OIDIO DE LA CEBADA
POR ROCIADO DEL TERRENO

HONGO		ERYSIPHE GRAMINIS			
5	CONCENTRACION DEL PRODUCTO EN LA SUSPENSION	6,4 ppm	16 ppm	40 ppm	100 ppm
	PRODUCTO				
	Producto del Ejemplo No. 1	99,6	87	57	64
10	Testigo.....	100			

Ejemplo 12.

Acción de los compuestos con respecto al Erysiphe graminis, mediante tratamiento de simientes.

15 En éste ejemplo, la substancia activa se formula en forma de polvo para espolvoreado, siendo la carga talco, y no en forma de una suspensión acuosa.

Las concentraciones de producto en los polvos son las siguientes:

- 20 . C₀ = 0 (testigo)
- . C₁ = 0,78 %
- . C₂ = 3,12 %
- . C₃ = 12,5 %
- . C₄ = 50 %

25 Se tratan lotes de simiente de cebada "Rika" a razón de 200 g de polvo formulado por quintal de grano y se agita durante 1 hora y media. Se siembran estos granos tratados en unas macetas de 250 ml y se colocan en un invernadero. Ocho días después se contaminan las plantas que han nacido
30 mediante espolvoreado con esporas de Erysiphe graminis agen-

1 te del oidio. Después de 6 días de incubación, se cuenta el
número de manchas de oidio presentes sobre la primera hoja
de cada planta. Se determina de éste modo el nivel de conta-
5 minación. El nivel de contaminación de las plantas cuya si-
miente ha sido tratada se expresa en porcentaje con respecto
al nivel de contaminación de las plantas testigo. El 0% sig-
nifica que la planta no tiene ninguna mancha de oidio y el
100% que la planta está tan contaminada como las plantas
testigo.

10 Los resultados relativos al compuesto del ejemplo 1
se representan en la tabla No. IX. Estos resultados muestran
que el producto que recubre las simientes penetra en la plân-
tula, es transportado por la savia y confiere a la planta
una resistencia al Erysiphe graminis.

15 Tabla No. IX

PRODUCTO	HONGO	ERYSIPHE GRAMINIS			
	CONCENTRACION DE PRODUCTO EN EL POLVO	0,78%	3,12%	12,5%	50%
Producto del ejemplo No. 1		100	82	40	0

25 Ejemplo 13

Acción de los compuestos con respecto a la cercos-
poriose de la remolacha azucarera.

30 Se preparan unas suspensiones acuosas de compuestos
que se aplican a razón de 1.000 l/ha. Las concentraciones de
los compuestos en las suspensiones se calculan con el fin de
aportar las dosis siguientes de compuesto:

- 1 . D₀ = 0 g/ha (testigo)
- . D₁ = 150 g/ha
- . D₂ = 300 g/ha

5 Las plantas tratadas son remolachas azucareras mono-
gérmenes Ceres, de dos meses de edad y cultivadas a pleno
campo.

10 Veinticuatro horas después del tratamiento, se con-
taminan por pulverización las remolachas con una suspensión
de esporas de Cercospora beticola conteniendo 30.000 esporas
/ml. Veinticinco días después de esta contaminación, se
15 cuenta el número de manchas presentes sobre 5 hojas cogidas
al azar en cada parcela y se calcula a partir de ahí el
número medio de manchas por hoja. El valor 0 indica que el
producto ha sido totalmente activo y se ha opuesto a la im-
plantación de la enfermedad.

Los resultados obtenidos con el compuesto del ejem-
plo 1 se representan en la tabla No. X dada a continuación:
Tabla No. X

20 ACCION SOBRE LA CERCOSPORIOSIS DE LA REMOLACHA.
Número medio de manchas de cercosporiosis por hoja.

PRODUCTO	CERCOSPORA BETICOLA	
	150 g/ha	300 g/ha
Producto del ejemplo No. 1	2,7	0
Testigo	227,5	227,5

30

1 Ejemplo 14

Acción de los compuestos sobre la germinación de las esporas del Ustilago Maydis.

5 Se diluyen los compuestos en agua y a 1 ml de esta dilución se añade 1 ml de suspensión de esporas del Ustilago maydis. Las diluciones se calculan con el fin de realizar las concentraciones de producto activo siguientes:

- C₀ = 0 ppm (testigo)
- C₁ = 0,8 ppm
- 10 • C₂ = 3,1 ppm
- C₃ = 12,5 ppm
- C₄ = 50,- ppm

15 Se pone una gota de estas suspensiones tratadas en los alveolos de placas de cera, placas que se depositan a continuación en unos discos de Pétri de 15 cm de diámetro cuyo fondo está provisto de un papel filtro humidificado. El conjunto se almacena 24 horas a 22°C. Luego se cuenta, bajo el microscopio, el número de esporidios emitidos por espóra germinada. Los resultados obtenidos con las muestras tratadas con los compuestos de acuerdo con el invento se comparan con los resultados obtenidos con las muestras testigo. Los resultados se expresan en porcentaje de inhibición de la producción de esporidios. El 0% significa que no existe inhibición alguna es decir que el número de esporidios emitidos es el mismo que para las muestras testigo. El 100% significa que las esporas tratadas no emiten ningún esporidio.

20 Los resultados obtenidos con el producto del ejemplo 1 se representan en la tabla No. XI dada a continuación:

25 Tabla No. XI

30 ACCION SOBRE LA ESPORULACION DEL USTILAGO MAYDIS

1

Inhibición de producción de esporidios en porcentaje con relación al testigo no tratado

HONGO

USTILAGO MAYDIS

5

CONCENTRACION	0,8 ppm	3,1 ppm	12,5 ppm	50 ppm
PRODUCTO				
Producto del ejemplo No. 1	95	100	100	100
Testigo.....	0			

10

Ejemplo 15

Acción de los compuestos con respecto al Botrytis

Cinerea sobre bayas de uva

15

Se tratan unos lotes de 50 bayas de uva (Cepa Grasa) por humectación en dispersiones acuosas de producto. Estas bayas se contaminan a continuación con ayuda de una gota de una suspensión cotidiana aplicada en la herida hecha al efectuar el arranque del pedunculillo. Las bayas se examinan 7 días después de la contaminación y se le atribuye a cada baya una nota de acuerdo con la escala de evaluación siguiente:

20

- 0 : baya sana
- 1 : ligero ennegrecimiento alrededor del inoculo.
- 2 : ennegrecimiento de la cuarta parte de la baya
- 3 : " de la mitad de la baya
- 4 : " de las tres cuartas partes de la baya
- 5 : " completo de la baya.

25

Los resultados relativos al compuesto del ejemplo 1 se facilitan en la tabla No. XII dada a continuación.

30

1	PRODUCTO	CONCENTRACION DEL PRODUCTO EN LA DISPERSION (en g/hl)	NOTA TOTAL POR LOTE	NOTA MEDIA POR BAYA
5	Producto del Ejemplo No. 1	30	133	2,66
	Testigo		210	4,20

Ejemplo 16

Acción de los compuestos sobre los huevos de ácaros

10 Los productos se diluyen en agua con el fin de realizar las concentraciones siguientes:

- C_0 = 0 ppm (testigo)
- C_1 = 31,2 ppm
- C_2 = 125,- ppm
- 15 • C_3 = 500,- ppm

Se contaminan plantas de judías de 15 días de edad que presentan dos hojas cotiledóneas extendidas mediante ácaros hembras *Tetranychus urticae*. Se ponen 15 hembras por hoja. Después de 24 horas se retiran estas hembras y solo queda sobre las hojas los puntos.

20 Estas judías se tratan mediante pulverización, en la parte superior e inferior de las hojas, con ayuda de diluciones indicadas más arriba. Se pulveriza hasta que se llegue al comienzo de correr el líquido sobre la hoja.

25 Quince días después del tratamiento, se cuenta el número de ácaros vivos presentes en las judías. La diferencia entre el número de individuos encontrados sobre las plantas testigo y sobre las plantas tratadas representa la reducción de la población motivada por la acción de la materia activa. Esta reducción se expresa en porcentaje de la

30

1 población total del testigo. El 0% significa que no existe actividad, y el 100% que la actividad es completa.

Los resultados obtenidos con el producto del ejemplo 1 se agrupan en la tabla No. XIII dada a continuación:

5 Tabla No. XIII

REDUCCION DE LA POBLACION MOVIL EN PORCENTAJE RESPECTO A LA POBLACION DEL TESTIGO

INSECTO	TETRANYCHUS URTICAE		
Concentración del producto en la dilución.	31,2 ppm	125 ppm	500 ppm
Producto del ejemplo No.1	7,9	51,5	93

10 Ejemplo 17

15 Acción de los compuestos sobre Venturia Inaequalis, agente de la mancha del manzano.

Los compuestos se diluyen en agua con el fin de realizar la concentración de 30 g/hl.

20 Estas suspensiones se pulverizan sobre manzano Calville blanco a razón de una pulverización diarente durante 15 días. Cuarenta y cinco días después del primer tratamiento se evalua el nivel de contaminación por recuento de las hojas manchadas. Los resultados se expresan en porcentaje de reducción del nivel de contaminación con relación al nivel del testigo. El 0% significa que el nivel de contaminación es idéntico al del testigo, el 100% que el producto es muy eficaz y que el nivel de contaminación es nulo.

25 Los resultados obtenidos con el producto del ejemplo 1 se representan en la tabla No. XIV dada a continuación:

30

1 Tabla No. XIV

Producto	Concentración en g/hl.	Porcentaje de reducción.
Producto del ejemplo No. 1	30	84

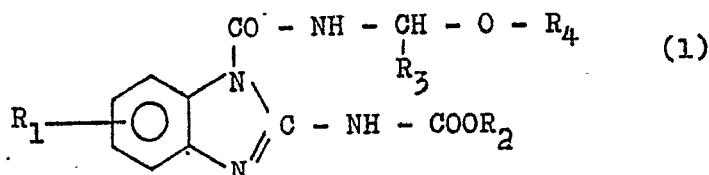
5

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

10

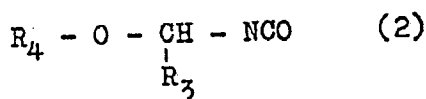
1. Procedimiento para la preparación de nuevos derivados de bencimidazol de fórmula:



15

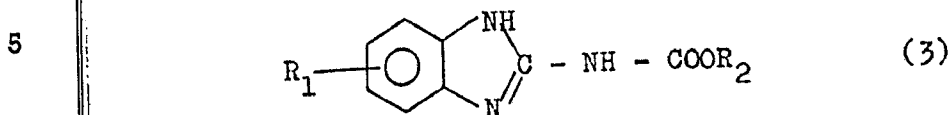
en donde R₁ representa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoxi que comprende de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo nitro, R₂ representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, R₃ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o haloalquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, R₄ representa un grupo alquilo, haloalquilo, arilalquilo o arilhaloalquilo que comprende de 1 a 12 átomos de carbono, siendo uno al menos de los grupos R₃ y R₄ un grupo halogenado, caracterizado porque se hace reaccionar, en el seno de un disolvente, a una temperatura comprendida entre -10°C y 60°C, un isocianato de fórmula:

25



30

1 en donde R_3 y R_4 tiene el mismo significado que en la fórmula (1), con un éster de ácido 2-benzimidazolilcarbámico de fórmula:



en donde R_1 y R_2 tienen el mismo significado que en la fórmula (1).

10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de la reacción se encuentra comprendida entre + 20°C y +40°C.

15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el disolvente utilizado es un disolvente clorado, un hidrocloreuro alifático o aromático o un compuesto carbonilado.

20 4. Procedimiento tal como el definido en cada una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se opera además en presencia de un catalizador de la reacción entre los isocianatos y las aminas.

5. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DE BENZIMIDAZOL.

25

30

1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de treinta páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 17 septiembre 1.976

BERNARDO UNGRIA
P.P.



10

15

20

25

30