

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No. PP. 15049/15557.

**271671**



## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

" Procedimiento de preparación de fungicidas".

=====

**271671**

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad  
inglesa, residente en Imperial Chemical House,  
Millbank, Londres, Inglaterra.

=====

Este invento se refiere al empleo, como fungicidas, de 2-isoxazolin-5-onas, a nuevas 2-isoxazolin-5-onas, y a procedimientos para su preparación.

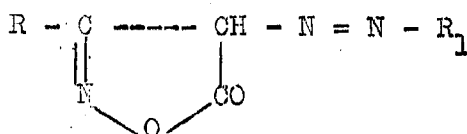
5. Este invento consiste en composiciones



271671

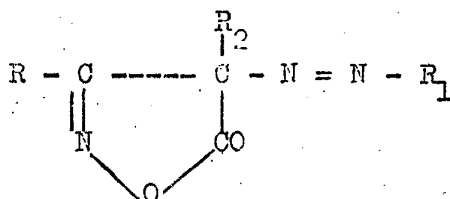
fungicidas que contienen, como ingredientes activo, una 4-fenilazo o 4-naftilazo-2-isoxazolin-5-ona opcionalmente sustituida en el radical fenilo o naftilo, y un soporte para el ingrediente activo. Las 2-isoxazolin-5-onas de interes especial son las de la

5. fórmula



en las que R es un radical carboximetilo o carboxi-  
 etilo, o un radical alkilo de 1-6 (especialmente 1-4)  
 10. átomos de carbono, tal como metilo, etilo, propilo o  
 butilo que opcionalmente tiene como sustituyente un  
 grupo hidroxilo o ciano o un átomo de halógeno tal como  
 cloro; y R<sub>1</sub> es un radical fenilo o naftilo sustituido  
 o no.

15. Otros compuestos de interés como ingre-  
 dientes activos, son las 2-isoxazolin-5-onas de la  
 fórmula



en la que R y R<sub>1</sub> tienen los significados antes indi-  
 20. cados, y R<sub>2</sub> es un radical alkilo, alkoxi o alkiltio,  
 de 1-4 átomos de carbono.

3. Cuando el grupo R<sub>1</sub> es un radical naftilo o  
 fenilo sustituido, los sustituyentes pueden ser, por  
 ejemplo, uno o más de los siguientes: radicales  
 25: alkilo y alkoxi de 1 a 12 y especialmente de 1 a 4



2716

- átomos de carbono, radicales cicloalkilo, arilo, (o arilo sustituido) arilazo (o arilazo sustituido), ariloxi, halógeno, carboxi, alkoxycarbonilo, carbonamido, ciano, nitro, hidroxilo, trifluorometilo,
5. amino, N-alkilamino, N,N-dialkilemino, ácido sulfónico, sulfonamido, aminosulfonilo, o tiocianato.

- Se ha comprobado que los compuestos en los que el grupo  $R_1$  es un radical fenilo cloro-sustituido, o un radical fenilo sustituido con un alkilo inferior, poseen propiedades fungicidas útiles como se indica en los ejemplos. Los ejemplos de radicales fenilo di-sustituídos son aquellos en los que los sustituyentes son dos radicales alkilo o alkoxi, dos átomos de cualquier halógeno, alkilo y alkoxi, alkilo y nitro, alkoxi y nitro, alkilo y halógeno o alkoxi y halógeno.
- 10.
- 15.

El compuesto usado como ingrediente activo, si se desea, puede estar en forma de una de sus sales, por ejemplo su sal sódica o potásica.

20. Algunos de los compuestos de este invento se ha comprobado que son muy eficaces cuando se aplican como fungicidas foliares; algunos, cuando se aplican para la preparación de las semillas, y algunos utilizados como fungicidas del suelo; y la forma exacta de la composición fungicida, depende en alto grado del empleo a que dicha composición ha de destinarse, y del elemento patógeno que se trata de controlar. Por ejemplo, las composiciones pueden ser polvos, soluciones, dispersiones o pastas. Cuando
- 25.
30. son pulverulentas, pueden ser tales que el ingrediente

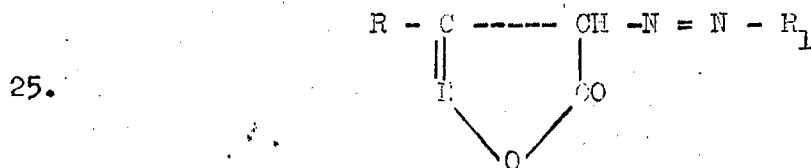


27167

- activo se halle mezclado con un polvo diluyente. Cuando la composición es líquida, puede ser tal que el ingrediente activo se halle disuelto o suspendido en un líquido adecuado, por ejemplo agua o un líquido orgánico no-fitotóxico apropiado. Los ingredientes utilizados con el ingrediente activo en cualquiera de las composiciones fungicidas de este invento, pueden ser sustancias conocidas en la técnica, como adecuadas para la preparación de composiciones fungicidas, por ejemplo, sustancias de superficie activa, tales como agentes de mojadura y dispersión, adhesivos, "sujetadores" inhibidores de corrosión y agentes de estabilización.
- 5.
  - 10.

- Las composiciones fungicidas de este invento que se ha comprobado su utilidad como preparadores líquidos de las semillas, son soluciones de la sal sódica de 3-metil-4-fenilazo-2-isoxazolin-5-ona, en beta-etoxietano, alcohol diacetónico o glicol etilénico, y en especial soluciones en las que la sal sódica se halle presente en una proporción del 25% aproximadamente peso/volumen.
- 15.
  - 20.

Este invento consiste también en las nuevas 2-isoxazolin-5-onas siguientes, y sus sales. Primero, las de la fórmula general



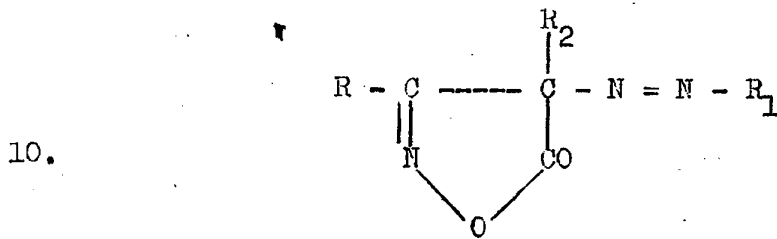
en la que R es un radical alquilo de 2-6 (especialmente 2-4) átomos de carbono, un radical carboxi-



27167

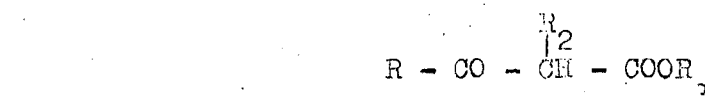
5. alquilo o alcoxycarbonilalquilo de no más de 4 átomos de carbono, y R<sub>1</sub> es un radical fenilo o naftilo sustituido o nó; o en la que R es un radical alquilo de 1-6 (especialmente 1-4) átomos de carbono, o un radical carboxialquilo o alcoxycarbonilalquilo de no más de 4 átomos de carbono y R<sub>1</sub> es un radical fenilo cloro-sustituido.

En segundo lugar las nuevas 2-isoxazolin-5-onas de la fórmula



15. en la que R es un radical alquilo de 1-6 (especialmente 1-4) átomos de carbono o un radical carboxialquilo o alcoxycarbonilalquilo de no más de 4 átomos de carbono, R<sub>1</sub> es un radical fenilo o naftilo sustituido o nó, y R<sub>2</sub> es un radical alquilo, alquilo o alquiltio, de 1 ó 4 átomos de carbono.

20. Las 2-isoxazolin-5-onas útiles como ingredientes activos en las composiciones fungicidas de este invento, pueden obtenerse, por ejemplo, por un procedimiento en el que se hace reaccionar, junto con un keto-éster de la fórmula



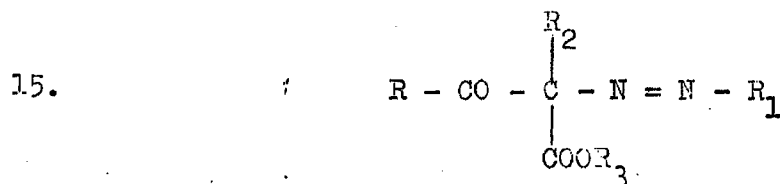
- en la que R es un radical alquilo de 1-6 (especialmente 1-4) átomos de carbono o un radical carboxialquilo o alcoxycarbonilalquilo de no más de 4 átomos



271671

- de carbono,  $R_2$  es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, alcoxilo o alkiltio de 1-4 átomos de carbono y  $R_3$  es un radical alquilo de 1-4 átomos de carbono- la sal adecuada, sustituida o no de fenil o naftil diazonio e hidroxilamina, o una sal de hidroxilaminoc.
5. El procedimiento se aplica convenientemente con los reactivos disueltos o dispersados en agua o en una mezcla de agua y etanol. La sal de diazonio puede prepararse, convenientemente, in situ por la reacción de la amina, apropiada y el ácido nitroso, como se indica en los ejemplos de esta Memoria.
- 10.

Un segundo procedimiento para la preparación de las 2-isoxazolin-5-onas, es aquel en que un compuesto azoico de la fórmula

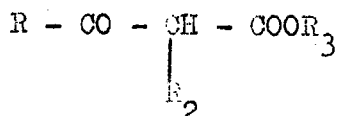


- en la que  $R$ ,  $R_2$  y  $R_3$  tienen los significados antes indicados, y  $R_1$  es un radical fenilo o naftilo sustituido o no- se hace reaccionar con hidroxilamina o una sal de la misma. Este procedimiento se aplica convenientemente en condiciones suavemente alcalinas, por ejemplo con los reactivos disueltos o dispersados en agua o en una mezcla de agua y etanol y en presencia de alcali caustico o acetato sódico, o en piridina. Dado que la reacción a la temperatura ambiente es generalmente lenta, el procedimiento se aplica con preferencia a temperatura elevada, por ejemplo a una temperatura del orden de 60-115°C. El compuesto azoico empleado en este segundo procedimiento puede obtenerse
- 20.
- 25.



271671

convenientemente "in situ" por la reacción de un keto-éster de la fórmula



y la sal de diazonio adecuada.

5. En la preparación de compuestos de este invento en los que el grupo R es un grupo metilo, se han obtenido resultados satisfactorios utilizando diketona en lugar de aceto-acetato de etilo.

10. Este invento consiste además en un método para combatir los agentes patógenos de las plantas, en el que el follaje de las plantas sensibles a dichos elementos patógenos, las semillas de que la planta puede desarrollarse, o el suelo en que dicha planta puede crecer, se tratan con un compuesto o
15. composición fungicida de este invento.

Este invento se aclara con los ejemplos siguientes.

- EJEMPLO 1 - Se mezclaron con 25 cc de agua, 6,6 g de acetoacetato de etilo, 3,5 g de cloruro de hidroxilamina, 5,4 g de m-toluidina y 10 cc de ácido clorhídrico acuoso concentrado, y la mezcla se enfrió a 5°C. aproximadamente. A la mezcla se le añadió lentamente, con agitación, una solución acuosa y fría de 4 g de nitrito sódico en 10 cc de agua, teniendo cuidado de que la temperatura no ascendiera por encima de 10°C. A continuación la mezcla se agitó durante 6 horas, dejando que durante este tiempo la temperatura ascendiera lentamente hasta unos 20°C, y luego se filtró la mezcla. El
- 20.
- 25.



residuo sólido que se obtuvo en el filtro, se lavó con agua y se cristalizó en una mezcla de etanol y benceno. El producto así obtenido era 3-metil-4-(3'-metilfenil-azo)-2-isoxazolin-5-ona, en forma de cristales amarillos con un punto de fusión de 172°C.

- 5.
- EJEMPLO 2 - Se suspendieron en 60 cc de agua 7,1 g de 3-cloro-4-metilanilina y la mezcla se acidificó con 18 cc de ácido clorhídrico acuoso concentrado. Después de enfriar a 5°C, la mezcla se diazotizó con una solución de 4, g de nitrito sódico en 15 cc de agua. La solución así obtenida se añadió a continuación lentamente, con agitación, a una mezcla fría (5°C) de 6,6 g de acetoacetato de etilo en 170 cc de etanol y 45 cc de agua a la que se habían añadido 24 g de acetato sódico anhidro. La mezcla se dejó reposar a unos 20°C durante 15 horas, se filtró y el residuo sólido obtenido en el filtro, se lavó con agua. El residuo se disolvió en 100 cc de etanol hirviendo, y a esta solución se le añadió lentamente una solución de 3,5 g de cloruro de hidroxilamina en 100 cc de agua a la que se habían añadido 8,2 g de acetato sódico anhidro. La mezcla así obtenida se calentó sometida a reflujo durante 15 minutos, se dejó reposar durante 15 horas a unos 20°C, y se filtró. El residuo sólido que se obtuvo en el filtro, se lavó con agua y se cristalizó en etanol. El producto así obtenido era 3-metil-4-(3'-cloro-4'-metilfenilazo)-2-isoxazolin-5-ona en forma de cristales amarillos de 192°C de
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



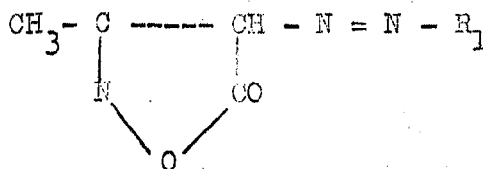
271

punto de fusión

EJEMPLO 3-33 - Se prepararon una serie de otras 2-isoxazolin-5-onas por los métodos

5. generales antes descritos en los ejemplos 1 y 2, y usando la amina apropiada en cada caso, en lugar de la m-toluidina y la 3-cloro-4-metilanilina utilizadas respectivamente en esos ejemplos. Estas otras 2-isoxazolin-5-onas, se indican en la tabla siguiente como ejemplos 3-33. Los productos de los ejemplos
10. 3-15 se obtuvieron por el procedimiento del ejemplo 1, mientras que los de los ejemplos 16-33 se obtuvieron por el procedimiento del ejemplo 2. Los productos de los ejemplos 3-33 se cree que tienen, todos ellos, la fórmula general

15.



20.

en la que R<sub>1</sub> es un anillo bencénico sustituido, y los productos se identifican en cada ejemplo por la significación dada a R<sub>1</sub> en la columna así encabezada. En gracia a la conveniencia, se han omitido los dobles enlaces de todos los anillos bencénicos representados. El punto de fusión indicado frente a cada producto, es el obtenido empleando una muestra del producto que se había purificado por recristalización.



T A B L A I

271571

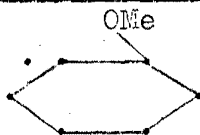

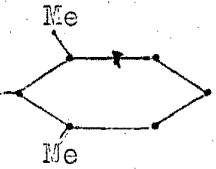

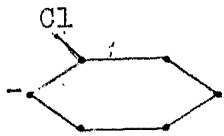
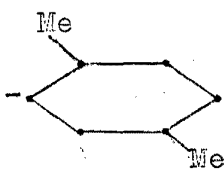
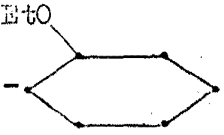

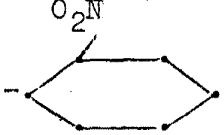

EJEMPLO	Producto		
	Nº	R <sub>1</sub>	Punto de fusión (°C) Aspecto
3		OMe	193 : cristales amarillos
4		-OMe	208 : cristales naranja
5		Me	150 : cristales naranja
6		Cl	192 : cristales amarillos
7		Cl	168 : cristales naranja
8		Me	142 : cristales naranja
9		EtO	140 : cristales naranja
10		-OEt	150 : cristales naranja
11		O <sub>2</sub> N	214 : cristales amarillos
12		Me	199 : cristales amarillos



Tabla I (continuación)

EJEMPLO Nº	R <sub>1</sub>	Producto	Punto de fusión (°C)	Aspecto
13		136	cristales naranja	
14		205	cristales marrón	
15		128	cristales naranja	
16		148	cristales naranja	
17		171	cristales naranja	
18		193	cristales amarillos	
19		163	cristales marrón	
20		194	cristales amarillos	
21		148	cristales amarillos	



271671

Tabla I (continuación)

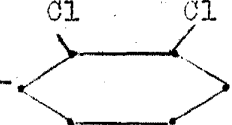
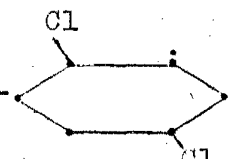
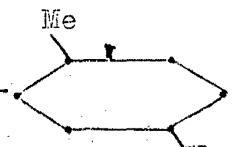

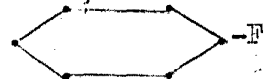


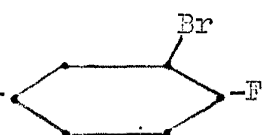
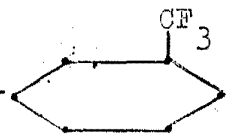
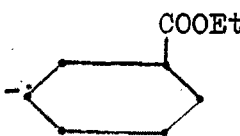
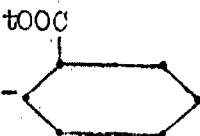
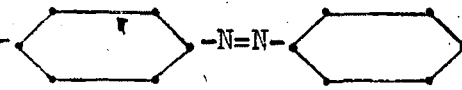
EJEMPLO Nº	R <sub>1</sub>	Producto Punto de fusión (°C)	Aspecto
22		170	cristales amarillos
23		182	cristales amarillos
24		168	cristales amarillos
25		145	cristales amarillos
26		165	cristales naranja
27		200	cristales amarillos
28		160	cristales amarillos
29		182	cristales rojos
30		198	cristales naranja

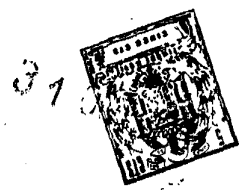


Tabla I (continuación)

271671

EJEMPLO Nº	R <sub>1</sub>	Producto	
		Punto de fusión (°C)	Aspecto
31		96	cristales amarillos
32		120	cristales amarillos
33		208	Cristales rojo ladrillo

- EJEMPLO 34 - A 10 cc de etanol se añadieron 6,6 g de acetoacetato de etilo, 3,5 g de cloruro de hidroxilamina, 6,4 g de m-cloroanilina y 10 cc de ácido clorhídrico acuoso concentrado y la mezcla se enfrió a unos 5°C. A
5. esta mezcla se le añadió lentamente con agitación, de tal modo que la temperatura no excediera de 10°C, una solución acuosa y fría de 4 g de nitrito sódico en 10 cc de agua. La mezcla se agitó luego durante otras 6 horas, permitiéndose que la temperatura durante este período ascendiera lentamente a unos 20°C, y a continuación se filtró. El residuo sólido que se obtuvo en el filtro, se lavó con agua y se cristalizó en una mezcla de etanol y benceno. El producto así obtenido fué 3-metil-4-(3'-clorofenilazo)-2-isoxazolin-5-ona, en forma de cristales marrón, punto de fusión 162°C.
  - 10.
  - 15.



- EJEMPLO 35 - Se suspendieron en 60 cc de agua 6,1 g de p-etilanilina y la mezcla se acidificó con 18 cc de ácido clorhídrico acuoso concentrado. Después de enfriar a 5°C, la mezcla se diazotizó con una solución de 4 g de nitrito sódico en 15 cc de agua. La solución resultante se añadió lentamente, con agitación, a una mezcla fría (5°C) de 6,6 g de acetoacetato de etilo en 170 cc de etanol y 45 cc de agua, a la que se habían añadido 24 g de acetato sódico anhidro. La mezcla se dejó reposar a unos 20°C durante 15 horas, y el aceite denso que se obtuvo se separó de la capa acuosa y se lavó con agua. El aceite lavado se disolvió en 100 cc de etanol hirviendo y a esta solución se añadió lentamente una solución caliente de 3,5 g de cloruro de hidroxilamina en 100 cc de agua, a la que se habían añadido 8,2 g de acetato sódico anhidro. La mezcla así obtenida se calentó sometida a reflujo durante 15 minutos, se dejó reposar durante 15 horas a unos 20°C y se filtró. El residuo sólido obtenido en el filtro, se lavó con agua y se cristalizó en etanol. El producto de este modo obtenido, era 3-metil-4-(4'-etil-fenilazo)-2-isoxazolin-5-ona, en forma de cristales amarillos, punto de fusión 154°C.
- EJEMPLO 36 - Se repitió el procedimiento descrito en el ejemplo 35, excepto que los 6,1 g de p-etilanilina se sustituyeron por 6,1 g de o-etilanilina. El producto después de cristalizar en etanol era 3-metil-4-(2'-etil-fenilazo)-2-isoxazolin-5-ona, en forma de cristales naranja, punto de fusión 122°C.



271671

Los ejemplos 37, a 39 describen la preparación de distintas sales de 2-isoxazolin-5-onas.

5. EJEMPLO 37 - En 30 cc de solución acuosa al 10% de hidróxido sódico, se suspendieron 3 g de 3-metil-4-(3'-metilfenilazo)-2-isoxazolin-5-ona (compuesto obtenido como producto en el Ejemplo 1 anterior) y se añadieron 30 cc de etanol. La mezcla se calentó a unos 80°C durante 2 minutos y se filtró la solución resultante. Al enfriarse el filtrado resultante, se precipitó un sólido cristalino que se separó por filtración y se lavó con éter. El producto así obtenido era el sesquihidrato de la sal sódica de 3-metil-4-(3'-metilfenilazo)-2-isoxazolin-5-ona en forma de agujas amarillas que se descomponían lentamente al calentar pero no se fundieron por completo a 300°C.
- 10.
15. EJEMPLO 38 - Se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo 37, excepto que los 3 g de 3-metil-(3'-metilfenilazo)-2-isoxazolin-5-ona, se sustituyeron por 3-metil-4-(4'-clorofenilazo)-2-isoxazolin-5-ona (3 g del compuesto obtenido como producto del Ejemplo 6 anterior). El producto era el trihidrato de la sal sódica de 3-metil-4-(4'-clorofenilazo)-2-isoxazolin-5-ona, en forma de cristales amarillos, punto de fusión 170°C con descomposición.
- 20.
25. EJEMPLO 39 - Se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo 37, excepto que los 3 g de 3-metil-4-(3'-metilfenilazo)-2-isoxazolin-5-ona, se sustituyeron por 3 g de 3-metil-4-(4'-clorofenilazo)-2-isoxazolin-5-ona (compuesto obtenido como producto
- 30.



en el Ejemplo 6 anterior) y los 30 cc de hidróxido sódico acuoso al 10%, por 30 cc de hidróxido potásico al 10%. El producto era el sesquihidrato de la sal notásica de 3-metil-4-(4'-clorofenilazo)-2-isoxazolin-5-ona, en forma de cristales amarillos que se descompusieron a 170-180°C.

5. EJEMPLO 40 - Este ejemplo describe la preparación de 3-metil-4-(2':4':5'-triclorofenilazo)-2-isoxazolin-5-ona por un procedimiento que es una modificación del procedimiento general descrito en el Ejemplo 2 anterior.

10. La modificación consiste esencialmente en el empleo de piridina en lugar de etanol en la tercera etapa del procedimiento, en la que el producto de la sal de diazonio y el keto-éster se hacen reaccionar con cloruro de hidroxilamina.

15. Los 23 g de intermedio bruto y mojado, obtenido por reacción de 6,5 g de acetoacetato de etilo con cloruro de 2:4:5-tricloro-diazonio por el método general del Ejemplo 2 se mezclaron con 3,5 g de cloruro de hidroxilamina y 75 cc de piridina y la mezcla se sometió a reflujo durante una hora. El producto obtenido se vertió a continuación en agua helada que contenía ácido clorhídrico, y el sólido que precipitó se retiró por filtración y se cristalizó en etanol, proporcionando 3-metil-4-(2':4':5'-triclorofenilazo)-2-isoxazolin-5-ona, en forma de sólido marrón rojizo, punto de fusión 151°C.

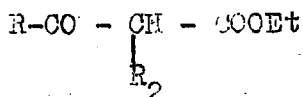
20. EJEMPLOS 41 - 79 - Se han preparado una serie de otras 2-isoxazolin-5-onas por el método

30.

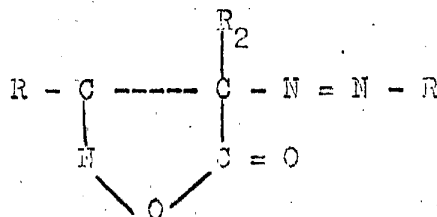


5. General descrito en el Ejemplo 1, 2 o 40 anteriores, Pero utilizando distintos keto-esteres y la amina adecuada en cada caso. Estas 2-isoxazolin-5-onas, se indican en la tabla 2 como ejemplos 41-79.

Los productos de los ejemplos 41-79, se obtuvieron por procedimientos que implican un keto-ester de la fórmula



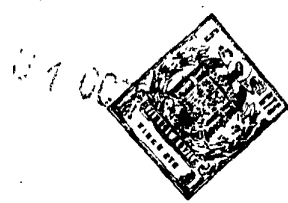
10. y un cloruro de diazonio de la fórmula  $\text{Cl-N=N-R}_1$  y se cree que todos ellos tienen una estructura correspondiente a la fórmula general



15. en la que R es un radical alkilo o alkoxycarbonil-alkilo y  $\text{R}_1$  es un anillo bencénico sustituido.  $\text{R}_2$  es un átomo de hidrógeno en todos los casos, excepto en el ejemplo 79 en el que es un radical etiltio ( $-\text{S-C}_2\text{H}_5$ ).

20. En la tabla 2 el producto de cada ejemplo se identifica por referencia a la naturaleza de los grupos R y  $\text{R}_1$ , y en gracia a la conveniencia, los enlaces dobles se han omitido en todos los anillos bencénicos que figuran.

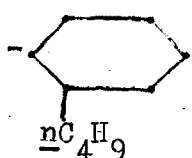
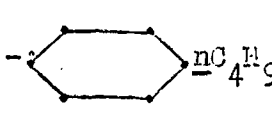
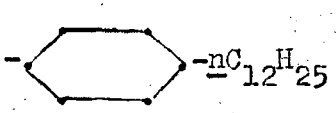
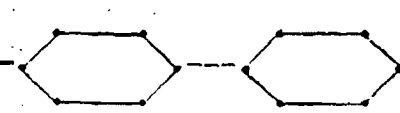
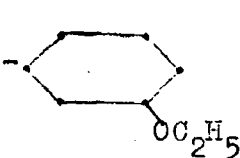
25. Con excepción de los ejemplos 52, 67, 68, 72, 73, 75 y 76, los compuestos de todos los ejemplos de la tabla 2 se obtuvieron utilizando el procedi-



2740

miento general descrito en el ejemplo 2 anterior, pero usando el ketoester y la amina apropiados en cada uno de los casos. Con respecto a las excepciones, los compuestos de los ejemplos 67 y 68, se obtuvieron por el procedimiento general del Ejemplo 1 anterior, y los compuestos de los ejemplos 52, 72, 73, 75 y 76, por el procedimiento general del ejemplo 40 utilizando el ketoester y la amina adecuadas en cada caso.

TABLA II

EJEMPLO Nº	Producto		Punto de fusión (°C)
	R	R <sub>1</sub>	
41	CH <sub>3</sub>		48
42	"		92
43	"		91
44	"		202
45	"		162



TAETA II (continuación)


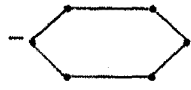



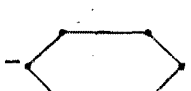

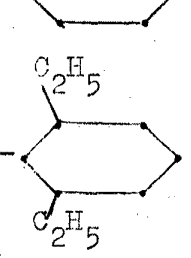
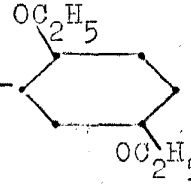
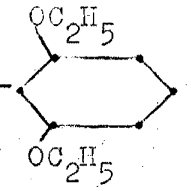
EJEMPLO Nº	Producto		Punto de fusión (°C)
	R	R <sub>1</sub>	
46	CH <sub>3</sub>	 COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	204
47	"	 OH	227
48	"	 N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	170
49	"	 SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	226
50	"	 Br	194
51	"	 I	199
52	"	 SCN	174
53	"		60
54	"		151
55	"		176



TABLA II (continuación)

27 15 1

EJEMPLO Nº	Producto		Punto de fusión (°C)
	R	R <sub>1</sub>	
56	CH <sub>3</sub>	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (i) 	124
57	"	OCH <sub>3</sub> 	187
58	"	OCH <sub>3</sub> 	146
59	"	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 	151
60	"	CH <sub>3</sub> 	127
61	"	NO <sub>2</sub> 	190
62	"	NO <sub>2</sub> 	177
63	"	NO <sub>2</sub> 	175
64	"	NO <sub>2</sub> 	199



271671

TABLE II (continuación)

EJEMPLO Nº	Producto			Punto de fusión (°C)
	R	R <sub>1</sub>		
65	CH <sub>3</sub>			208
66	"			184
67	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>			118
68	"			134
69	"			135
70	"			145
71	"			160
72	"			150
73	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>			83



Tabla II (continuación)

271671

EJEMPLO Nº	Producto		Punto de fusión (°C)
	R	R <sub>1</sub>	
74	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -COO-CH <sub>2</sub>		126
75	"		115
76	"		113
77	"		127
78	"		350
79	CH <sub>3</sub>		122
	:(R <sub>2</sub> =-SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ):		

EJEMPLOS 80-89 - La tabla 3 siguiente comprende como ejemplos 80-89 una serie de otras 2-isoxazolin-5-onas, que se han utilizado como composiciones fungicidas. Los distintos compuestos se identifican en la tabla 3, como en las tablas 1 y 2, con referencia a la naturaleza de los grupos R y R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> siendo en cada caso un átomo de hidrógeno. Los dobles enlaces se han suprimido por conveniencia, de todas las estructuras indicadas.



TABLA III

271671

EJEMPLO Nº	R	R <sub>1</sub>
80	CH <sub>3</sub>	
81	"	
82	"	
83	"	
84	"	
85	"	
86	"	
87	"	
88	"	
89	"	



1371

Se han obtenido buenos resultados utilizando composiciones fungicidas de este invento para la preparación de las semillas, y en la tabla 4 siguiente, se indican compuestos que se ha comprobado que son activos contra una serie de hongos económicamente importantes y de enfermedades bacterianas. Análogamente, la tabla 5 indica compuestos de actividad comprobada contra varias enfermedades foliares producidas por los hongos. Los ingredientes activos de las composiciones ensayadas, se han referido a continuación, para simplificar, por el número de los ejemplos en las tablas 1, 2 o 3 en las que aparecen. Preparación de semillas.

TABLA IV

Enfermedad	Cultivo	Ingrediente activo; producto del ejemplo nº
<u>Pythium ultimum</u>	Guisantes	5, 11, 16, 17, 80 y 82.
<u>Fusarium culmorum</u>	"	6, 7, 10, 26 y 82
<u>Xanthomonas malvacearum</u>	Algodón	22
<u>Tilletia caries</u>	Trigo	6, 83 y 85



Fungicidas foliares.

TABLA V

Enfermedad	Cultivo	Ingrediente activo: producto del ejemplo nº
<u>Piricularia oryzae</u>	Arroz	6, 7, 20, 36 y 86
<u>Plasmophora viticola</u>	Cepas	7
<u>Erisiphe cichoracearum</u>	Pepinos	1, 7, 10, 82 y 85
<u>Venturia inaequalis</u>	Manzanas	7, 19 y 82
<u>Alternaria solani</u>	Tomates	34 y 80
<u>Erysiphe graminis</u>	Avena	4 y 7
<u>Botrytis fabae</u>	Tirabeques ?	19, 26, 39 y 80

Los compuestos de los ejemplos 5, 6, 11, 16, 26, 82, 83 y 85 se ha comprobado que son activos contra la enfermedad *Rhizoctenia solani*, fruto del terreno.

N O T A

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.
10. También se hace constar que el invento se refiere a dos Solicitudes de Patente presentadas en Inglaterra con



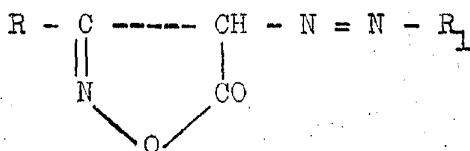
21 OCT. 1967

1-107A

fechas 2 de noviembre de 1.960 y 31 de julio de 1.961, números respectivos 37645 y 27676 acogiendo, por lo tanto, a los beneficios que concenden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: " PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE FUNGICIDAS"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento de preparación de fungicidas, caracterizado porque contiene como ingrediente activo, una 4-fenil-azo- o 4-naftilazo-2-isoxazolin-5-ona, ópticamente sustituida en el radical fenilo o naftilo, y un soporte para el ingrediente activo.

10. 2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el ingrediente activo es una 2-isoxazolin-5-ona de la fórmula



en la que R es un radical carboximetilo o carboxietilo, o un radical alquilo de 1-6 (especialmente 1-4) átomos de carbono, opcionalmente con un grupo sustituyente hidroxilo o ciano o un átomo de halógeno, tal como el cloro; y R<sub>1</sub> es un radical fenilo o naftilo sustituido o no.

20. 3ª.- Procedimiento, según reivindicación 2ª, caracterizado porque el ingrediente activo es un compuesto en el que el grupo R es un radical metilo.

25. 4ª.- Procedimiento, según reivindicación





1671

- 9<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicación anterior, caracterizado porque contiene como ingrediente activo, 3-metil-4-(2'-clorofenilazo)-2-isoxazolin-5-ona.
5. 10<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicación anterior, caracterizado porque contiene como ingrediente activo, 3-metil-4-(2'-metil-4'-clorofenilazo)-2-isoxazolin-5-ona.
10. 11<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicación anterior, caracterizado porque contiene como ingrediente activo una sal de una 2-isoxazolin-5-ona mencionada en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
15. 12<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicación 11<sup>a</sup>, caracterizado porque la sal es una sal sódica o potásica.
20. 13<sup>a</sup>.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 12<sup>a</sup>, caracterizado porque el soporte es un polvo diluyente.
20. 14<sup>a</sup>.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 12<sup>a</sup>, caracterizado porque el soporte es un líquido no-fitotóxico adecuado.
25. 15<sup>a</sup>.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 14<sup>a</sup>, caracterizado por contener un agente de superficie activa.
25. 16<sup>a</sup>.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 15<sup>a</sup>, caracterizado por contener un inhibidor de la corrosión.
30. 17<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicación anterior, caracterizado por contener una solución

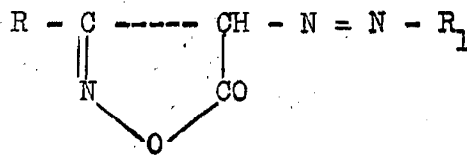


271071

de la sal sódica o potásica de 3-metil-4-fenilazo-2-isoxazolin-5-ona en un solvente no-fitotóxico adecuado.

- 5. 18ª.- Procedimiento, según reivindicación 17ª, caracterizado porque la sal sódica se halla presente en una proporción aproximada de 25 % peso/volumen.

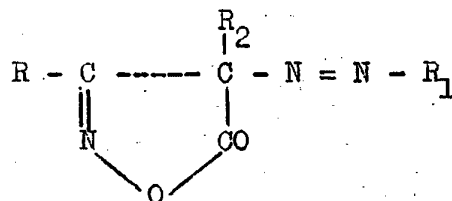
- 10. 19ª.- Procedimiento, según reivindicación anterior, caracterizado porque contiene una 2-isoxazolin-5-ona de la fórmula general



- 15. en la que R es un radical alkilo de 2-6 (especialmente: 2-4) átomos de carbono o un radical carboxialkilo o alcoxycarbonilalkilo de no más de 4 átomos de carbono, y R<sub>1</sub> es un radical fenilo o naftilo sustituido o no.

- 20. 20ª.- Procedimiento, según reivindicación 19ª, caracterizado porque es un radical alkilo de 1-6 (especialmente 1-4) átomos de carbono, o un radical carboxialkilo o alcoxycarbonilalkilo de no más de 4 átomos de carbono, y R<sub>1</sub> es un radical fenilo cloro-sustituido.

- 25. 21ª.- Procedimiento, según reivindicación anterior, caracterizado porque contiene una 2-isoxazolin-5-ona de la fórmula





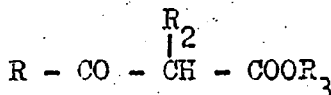
271671

5. en la que R es un radical alkilo de 1-6 (especialmente 1-4) átomos de carbono o un radical carboxi-alkilo o alkoxycarbonilalkilo de no más de 4 átomos de carbono, R<sub>1</sub> es un radical fenilo o naftilo, sustituido o no, y R<sub>2</sub> es un radical alkilo, alkoxi o alkiltio de 1-4 átomos de carbono.

22<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicación anterior, caracterizado porque contiene 3-metil-4-(2'-clorofenilazo)-2-isoxazolin-5-ona.

10. 23<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicación anterior, caracterizado porque contiene una sal de 2-isoxazolin-5-ona reivindicada en cualquiera de las reivindicaciones 19<sup>a</sup>-22<sup>a</sup>.

15. 24<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicaciones 19<sup>a</sup>, 20<sup>a</sup>, o 21<sup>a</sup>, caracterizado por hacerse reaccionar junto con un keto-ester de la fórmula

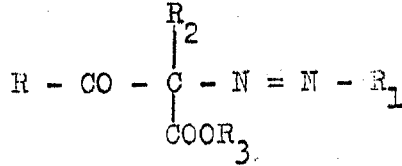


20. -en la que R tiene el significado indicado en la reivindicación 20<sup>a</sup>, R<sub>2</sub> es un átomo de hidrógeno o un radical alkilo, alkoxi o alkiltio de 1-4 átomos de carbono y R<sub>3</sub> es un radical alkilo de 1-4 átomos de carbono- la sal adecuada, sustituida o no de fenil o naftil diazonio e hidroxilamina o una sal de ésta.

25. 25<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicaciones 19<sup>a</sup>, 20<sup>a</sup> o 21<sup>a</sup>, caracterizado porque el azo-compuesto de la fórmula



271671



- en la que R, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> tienen los significados indicados en la reivindicación 24<sup>a</sup>, y R<sub>1</sub> es un radical fenilo o naftilo sustituido o no- se hace reaccionar con hidroxilamina o una sal de la misma.

5.

26<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicación 24<sup>a</sup>, caracterizado porque se utiliza diketona.

27<sup>a</sup>.- Procedimiento de preparación de fungicidas; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria que consta de treinta y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid, 31 OCT. 1931

IMPERIAL/CHEMICAL INDUSTRIES  
LIMITED.

GOMEZ ACEBO Y MODET  
e.

