

PATENTE DE INVENCION  
=====

O.Z. 247

270072



## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

" Procedimiento de obtención de medios fungicidas "

-----

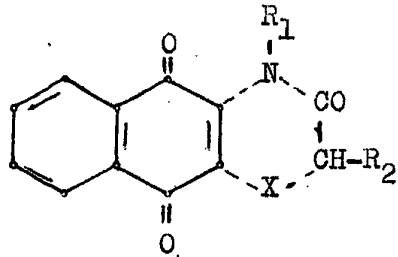
*Solicitante:* OSTERREICHISCHE STICKSTOFFWERKE AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad austriaca, residente en  
Linz/Donau 2, Austria.

-----

El objeto de la presente invención son  
medios fungicidas que, como componente activo, con-  
tienen uno o varios de los nuevos compuestos de la  
fórmula general (I)

270002

30 APR



I

donde X significa un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o el grupo NH, que, en caso dado, está sustituido por un resto alquílico o cicloalquílico, y R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> significan hidrógeno, un resto alquílico o cicloalquílico.

5.

Se ha podido descubrir, que los compuestos de la fórmula I restringen en gran escala, respectivamente, los hongos que se encuentran, ante todo, sobre las plantas, pero sin embargo también sobre madera, papel, cola o textiles.

10.

Como compuestos eficaces se pueden mencionar por ejemplo:

- 2-metilo-2,3,5,10-tetrahidro-3,5,10-trioxo-naftalino/2,3-b/1,4-oxacina, 2-ciclohexil-
- 2,3,5,10-tetrahidro-3,5,10-trioxo-naftalino/2,3-b/1,4-tiacina, 2,4-dimetilo-2,3,5,10-tetrahidro-3,5,10-trioxo-naftalino/2,3-b/1,4-tiacina, 4-etilo,2,3,5,10-tetrahidro-3,5,10-trioxo-naftalino/2,3-b/piperacina.

15.

Las materias activas de los medios fungicidas según la presente invención son accesibles, en forma sencilla, mediante cierre de anillo de los derivados de naftoquinona-(1,4) sustituidos por grupos nitrogenosos, oxigenosos o sulfurosos. Así se

20.

275002



-3-

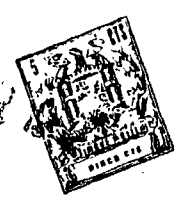
- obtiene por ejemplo de la 2-carboximetilatio-3-etil-amino-naftoquinona-(1,4) la 4-etilo-2,3,5,10-tetrahidro-3,5,10-trioxo-naftalino/2,3-b/1,4-tiacina, ó de la 2-(1-carboxi-etoxi)-3-amino-naftoquinona-(1,4)
5. la 2-metilo-2,3,5,10-tetrahidro-3,5,10-trioxo-naftalino/2,3-b/1,4-oxacina.

- Los medios fungicidas según la presente invención se pueden emplear tanto como medios rociadores en forma de soluciones, suspensiones o emulsiones, como también en forma de espolvoreadores. Para la obtención de preparados suspensibles se mezclan los compuestos de la fórmula I con materiales vehículo inertes, tal como por ejemplo, talco, caolina o silicato cálcico, y un medio de reticulación tal como sulfonatos alquilarílicos, aductos de alquilobenzol-polioxi-etileno; para la preparación de medios emulsionables se disuelven las materias activas en disolventes orgánicos; en caso dado bajo adición de reticuladores, tal como por ejemplo éster del ácido sulfosuccínico. Estos preparados se pueden transformar entonces, antes de su empleo, mediante la adición de agua en suspensiones o emulsiones. Además de las materias auxiliares aquí empleadas, tales como materias vehículo, reticuladores y similares, se le pueden adicionar también otros medios fungicidas o cualquier otro medio para combatir los animales dañinos.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Por la presencia de los reticuladores se aumenta en muchos casos su eficacia.

EJEMPLO 1 -

30. 21,6 g de 2,3-dicloronaftoquinona se sus-



penden en 139,6 g de alcohol y junto con 21,6 ml de amoniaco conc. se calienta durante 5 horas. Las partes sólidas que se precipitan en la mezcla de reacción después de enfriar, se aislan. Se obtienen 19,3 g de 2-cloro-3-aminonaftoquinona, es decir, 98% de la teoría. Punto de fusión 198-200°.

5. La 2-cloro-3-aminonaftoquinona se suspende en 153 g de alcohol, se mezcla con una solución de 23,1 g de  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  en agua y se hierve. La solución así obtenida de la 2-mercapto-3-amino-naftoquinona se reacciona con 19,3 g de ácido cloroacético y seguidamente se mezcla con ácido clorhídrico para precipitar la 2-carboximetilotic-3-amino-naftoquinona formada. Después de aislar y secar se obtienen 15,5 g de este compuesto, es decir 61% de la teoría. Punto de fusión 255-260°C.

10. Estos 15,5 g de 2-carboximetilotic-3-amino-naftoquinona se suspenden en ácido acético glacial y se calienta durante 30 minutos al reflujo. El producto sólido separado después de enfriar se aísla y se seca. Se obtienen 10 g de 2,3,5,10-tetrahidro-3,5,10-trioxo-naftalino/2,3-b/1,4-tiacina, es decir 72% de la teoría. Punto de fusión 260°C (descomposición).

15. La preparación de los derivados tiacínicos según la presente invención se efectúa en forma análoga.

20. Las demás materias activas de los medios fungicidas según la presente invención se pueden preparar en forma similar.

25. 30.



-5-27032

EJEMPLO 2 -

5. Para la preparación de un polvo fungicida se mezclan 5 partes en peso de 4-etilo-2,3,5,10-tetrahidro-3,5,10-trioxonaftalino- $\overline{2,3}$ -b/1,4-tiacina con 95 partes en peso de talco.

EJEMPLO 3 -

10. Para la preparación de un polvo suspendible se mezclan 25 partes en peso de 2,3,5,10-tetrahidro-3,5,10-trioxonaftalino- $\overline{2,3}$ -b/1,4-tiacina con 2,5 partes en peso de "Hostapon" T (taururo metílico del ácido oleico) y 22,5 partes en peso de caolina. Mediante la adición de agua se obtiene de ello una suspensión adecuada para su empleo en la horticultura.

15. EJEMPLO 4 - Ensayo de inyección.

20. Una solución acetónica de la materia activa, en concentración conocida, se introduce en caldo de cultivo de Agar líquido. De esta manera se obtienen caldos que contienen la substancia a ensayar en concentraciones determinadas que se expresan en partes por millón. Después de evaporar la acetona y solidificar el caldo se inyectan las placas con una suspensión líquida de las esporas del hongo a ensayar. Para evitar una separación irregular de la suspensión de las esporas y garantizar un crecimiento regular, circunferencial de los cultivos, se coloca, antes de la inyección, un pequeño disco de gasa almidonado con fécula de arroz sobre el caldo. En este tejido se esparce la gota de esporas a través de una superficie normalizada. La superficie crecida des-
- 25.
- 30.

270902



-6-

- pués de tres días se planimetra y se compara con la superficie del cultivo de hongos en el control sin tratar, indicándose a que porcentaje de la superficie del cultivo de hongos en el control asciende la superficie del cultivo de hongos en los ensayos. El valor gráfico "ED 50", así determinado, indica la concentración del material activo en partes por millón de caldo, con cuya aplicación la superficie del cultivo de hongos se reduce a un 50% de la dilatación alcanzada por los controles. Cuanto mayor sea el valor ED 50, menos activo es el compuesto.

Los resultados están resumidos en la tabla siguiente:

ED 50 en p.p.m.

Substancia	<u>Aspergillus niger</u>	<u>Oidium lactis</u>
2,3,5,10-tetrahidro-3,5,10-trioxonaftalino/2,3-b/1,4-tiacina	1	1 - 2
4-metilo-2,3,5,10-tetrahidro-3,5,10-trioxonaftalino/2,3-b/1,4-tiacina	1	10
4-etilo-2,3,5,10-tetrahidro-3,5,10-trioxonaftalino-2,3-b/1,4-tiacina	2	6

276902



-7-

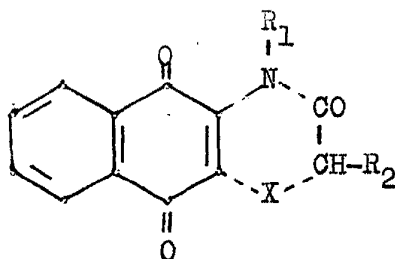
N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones

5. anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, 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 OBTENCION DE MEDIOS FUNGICIDAS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.

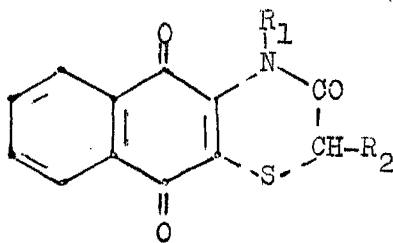
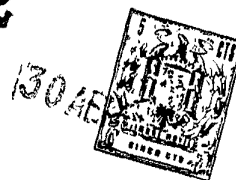
1ª - Procedimiento de obtención de medios fungicidas, caracterizado porque como materia activa contiene uno o varios compuestos de la fórmula general

15.



20. donde X está por un átomo de oxígeno o azufre o el grupo NH, que en caso dado está sustituido por un resto alquílico o cicloalquílico, y R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> significan hidrógeno, un resto alquílico o un resto cicloalquílico, bien solo o en mezcla con otros medios para combatir animales dañinos.

25. 2ª - Procedimiento de obtención de medios fungicidas, según la reivindicación 1ª caracterizado porque contiene un compuesto de la fórmula general



donde  $R_1$  y  $R_2$  significan cada uno un átomo de hidrógeno, un resto alquílico o un resto cicloalquílico.

- 3<sup>a</sup> - Procedimiento de obtención de medios fungicidas, según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> y 2<sup>a</sup>, caracterizado porque contiene uno o varios compuestos de 2,3,5,10-tetrahidro-3,5,10-trioxo-naftalino /2,3-b/1,4-tiacina; 4-metilo-2,3,5,10-tetrahidro-3,5,10-trioxo-naftalino/2,3-b/1,4-tiacina, y 4-etilo-2,3,5,10-tetrahidro-3,5,10-trioxo-naftalino/2,3-b/1,4-tiacina.
- 5.
- 10.

4<sup>a</sup> - Procedimiento de obtención de medios fungicidas, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

- Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.
- 15.

Madrid, 11 MAR 1962

OSTERREICHISCHE SPICKSTOFFWERKE  
AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MODET  
S. A.