

375443



375443

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>C-01</u> <u>A-01</u>
SUBCLASE <u>D</u> <u>N</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.

RESIDENCIA: No. 15, Kitahama 5-chome, Higashi-ku,
Osaka-shi, OSAKA-FU, Japón.

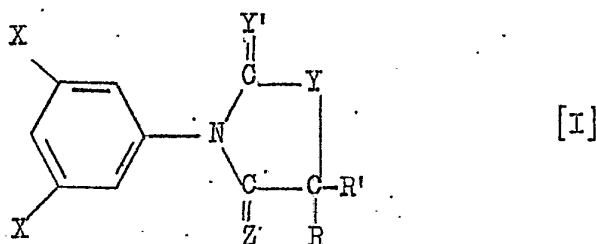
ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION
DEL COMPUESTO DE N-(3,5-DIHALOFENIL)
OXAZOLIDINA".

Prioridad: Patentes japonesas No. 7452/1969 del 1-2-1969
No. 31144/1969 del 21-4-1969



1 Este invento se refiere a nuevos compuestos de N-(3,5-dihalofenil)oxazolidina y a su producción y empleo.

Dichos compuestos de N-(3,5-dihalofenil)oxazolidina son representables por la fórmula:



10 donde R y R' son cada uno de ellos hidrógeno o alquilo inferior (v.g. metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo o terc-butilo), X es halógeno (v.g. flúor, cloro, bromo, yodo), Y e Y' son cada uno de ellos oxígeno o azufre y Z es oxígeno o imino, con la condición de que Z es imino cuando ambos grupos Y e Y' son oxígeno y ambos grupos X son cloro.

15 Por lo tanto, el término "compuestos de N-(3,5-dihalofenil)oxazolidina" utilizado aquí tiene un amplio sentido y cubre por lo menos las siguientes siete clases de compuestos: 3-(3,5-dihalofenil)-4-iminoxazolidin-2-ona y sus derivados [I: Y = Y' = oxígeno; Z = imino]; 3-(3,5-dihalofenil)-4-oxoxazolidin-2-tiona y sus derivados [I: Y = Z = oxígeno; Y' = azufre]; 3-(3,5-dihalofenil)-4-iminoxazolidin-2-tiona y sus derivados [I: Y = oxígeno; Y' = azufre; Z = imino]; 3-(3,5-dihalofenil)tiiazolidin-2,4-diona y sus derivados [I: Y = azufre; Y' = Z = oxígeno]; 3-(3,5-dihalofenil)-4-iminotiazolidin-2-ona y sus derivados [I: Y = azufre; Y' = oxígeno; Z = imino]; 3-(3,5-dihalofenil)-4-oxotiazolidin-2-tiona y sus deriva-

20

25

30

375443



1 dos [I: Y = Y' = azufre; Z = oxígeno]; y 3-(3,5-dihalo-
fenil)-4-iminotiazolidin-2-tiona y sus derivados [I: Y =
Y' = azufre; Z = imino].

5 Como ejemplos específicos de los compuestos com-
prendidos en la categoría de compuestos de N-(3,5-dihalo-
fenil)oxazolidina [I] citaremos los siguientes: 3-(3,5-
dihalofenil)-4-iminooxazolidin-2-ona (v.g. 3-(3,5-dicloro-
fenil)-4-iminooxazolidin-2-ona, 3-(3,5-dibromofenil)-4-
iminooxazolidin-2-ona), 3-(3,5-dihalofenil)-4-imino-5-
10 alquil(inferior)oxazolidin-2-ona (v.g. 3-(3,5-diclorofenil)-
4-imino-5-metiloxazolidin-2-ona, 3-(3,5-diclorofenil)-4-
imino-5-etiloxazolidin-2-ona, 3-(3,5-dibromofenil)-4-imi-
no-5-metiloxazolidin-2-ona), 3-(3,5-dihalofenil)-4-imino-
15 5,5-dialquil(inferior)oxazolidin-2-ona (v.g. 3-(3,5-diclo-
rofenil)-4-imino-5,5-dimetiloxazolidin-2-ona, 3-(3,5-di-
clorofenil)-4-imino-5,5-dietiloxazolidin-2-ona), 3-(3,5-
dihalofenil)-4-oxooxazolidin-2-tiona (v.g. 3-(3,5-dicloro-
fenil)-4-oxooxazolidin-2-tiona, 3-(3,5-dibromofenil)-4-
oxooxazolidin-2-tiona), 3-(3,5-dihalofenil)-4-oxo-5-al-
20 quil(inferior)oxazolidin-2-tiona (v.g. 3-(3,5-diclorofenil)-
4-oxo-5-metiloxazolidin-2-tiona, 3-(3,5-diclorofenil)-4-
oxo-5-etiloxazolidin-2-tiona), 3-(3,5-dihalofenil)-4-oxo-
5,5-dialquil(inferior)oxazolidin-2-tiona (v.g. 3-(3,5-di-
clorofenil)-4-oxo-5,5-dimetiloxazolidin-2-tiona, 3-(3,5-
25 diclorofenil)-4-oxo-5-metil-5-etiloxazolidin-2-tiona),
3-(3,5-dihalofenil)-4-iminooxazolidin-2-tiona (v.g. 3-(3,5-
diclorofenil)-4-iminooxazolidin-2-tiona, 3-(3,5-dibromo-
fenil)-4-iminooxazolidin-2-tiona), 3-(3,5-dihalofenil)-4-
imino-5-alquil(inferior)oxazolidin-2-tiona (v.g. 3-(3,5-
30



375443

1 diclorofenil)-4-imino-5-metiloxazolidin-2-tiona, 3-(3,5-
diclorofenil)-4-imino-5-etiloxazolidin-2-tiona), 3-(3,5-
5 dihalofenil)-4-imino-5,5-dialquil(inferior)oxazolidin-2-
tiona (v.g. 3-(3,5-diclorofenil)-4-imino-5,5-dimetiloxa-
zolidin-2-tiona, 3-(3,5-diclorofenil)-4-imino-5,5-dietil-
oxazolidin-2-tiona), 3-(3,5-dihalofenil)tiazolidin-2,4-
diona (v.g. 3-(3,5-diclorofenil)tiazolidin-2,4-diona,
3-(3,5-dibromofenil)tiazolidin-2,4-diona), 3-(3,5-dihalo-
10 fenil)-5-alquil(inferior)tiazolidin-2,4-diona (v.g. 3-(3,5-
diclorofenil)-5-metiltiazolidin-2,4-diona, 3-(3,5-dicloro-
fenil)-5-etiltiazolidin-2,4-diona), 3-(3,5-dihalofenil)-
5,5-dialquil(inferior)tiazolidin-2,4-diona (v.g. 3-(3,5-
diclorofenil)-5,5-dimetiltiazolidin-2,4-diona, 3-(3,5-
15 diclorofenil)-5-metil-5-etiltiazolidin-2,4-diona), 3-(3,5-
dihalofenil)-4-iminotiazolidin-2-ona (v.g. 3-(3,5-dicloro-
fenil)-4-iminotiazolidin-2-ona, 3-(3,5-dibromofenil)-4-
iminotiazolidin-2-ona), 3-(3,5-dihalofenil)-4-imino-5-
alquil(inferior)tiazolidin-2-ona (v.g. 3-(3,5-diclorofe-
20 nil)-4-imino-5-metiltiazolidin-2-ona, 3-(3,5-diclorofenil)-
4-imino-5-etiltiazolidin-2-ona), 3-(3,5-dihalofenil)-4-
imino-5,5-dialquil(inferior)tiazolidin-2-ona, (v.g. 3-(3,5-
diclorofenil)-4-imino-5,5-dimetiltiazolidin-2-ona, 3-(3,5-
diclorofenil)-4-imino-5,5-dietiltiazolidin-2-ona), 3-(3,5-
25 dihalofenil)-4-oxotiazolidin-2-tiona (v.g. 3-(3,5-dicloro-
fenil)-4-oxotiazolidin-2-tiona, 3-(3,5-dibromofenil)-4-
oxotiazolidin-2-tiona), 3-(3,5-dihalofenil)-4-oxo-5-al-
quil(inferior)tiazolidin-2-tiona (v.g. 3-(3,5-diclorofe-
nil)-4-oxo-5-metiltiazolidin-2-tiona, 3-(3,5-diclorofenil)-
30 4-oxo-5-etiltiazolidin-2-tiona), 3-(3,5-dihalofenil)-4-

375443

15



1 oxo-5,5-dialquil(inferior)tiazolidin-2-tiona (v.g. 3-(3,5-
diclorofenil)-4-oxo-5,5-dimetiltiazolidin-2-tiona, 3-(3,5-
diclorofenil)-4-oxo-5,5-dietiltiazolidin-2-tiona), 3-(3,5-
5 dihalofenil)-4-iminotiazolidin-2-tiona (v.g. 3-(3,5-diclo-
rofenil)-4-iminotiazolidin-2-tiona, 3-(3,5-dibromofenil)-
4-iminotiazolidin-2-tiona), 3-(3,5-dihalofenil)-4-imino-5-
alquil(inferior)tiazolidin-2-tiona (v.g. 3-(3,5-dicloro-
fenil)-4-imino-5-metiltiazolidin-2-tiona, 3-(3,5-dicloro-
fenil)-4-imino-5-etiltiazolidin-2-tiona), 3-(3,5-dihalofe-
10 nil)-4-imino-5,5-dialquil(inferior)tiazolidin-2-tiona
(v.g. 3-(3,5-diclorofenil)-4-imino-5,5-dimetiltiazolidin-
2-tiona, 3-(3,5-diclorofenil)-4-imino-5,5-dietiltiazolidin-
2-tiona), 3-(3,5-dibromofenil)-5,5-dimetiloxazolidin-2,4-
15 diona, 3-(3,5-diyodofenil)-5,5-dimetiloxazolidin-2,4-diona,
3-(3,5-difluorfenil)-5-metiloxazolidin-2,4-diona, etc.

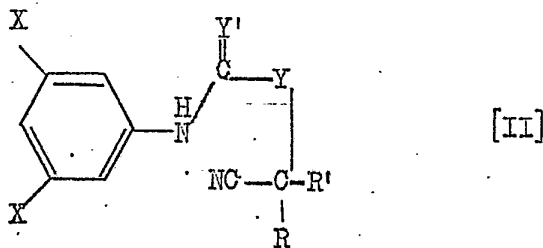
 Ahora se ha encontrado que dichos compuestos de
N-(3,5-dihalofenil)oxazolidina [I] presentan una intensa
actividad antimicrobiana contra una amplia variedad de mi-
20 croorganismos, incluidos los hongos fitopatogénicos y pa-
rásitos de los productos industriales. Este hallazgo es
de una importancia inesperada y sorprendente, debido a que
sus compuestos análogos, por ejemplo los correspondientes
derivados no halogenados en las posiciones 3 y 5, no pre-
25 sentan una actividad antimicrobiana apreciable. A este res-
pecto, puede observarse que algunos de sus compuestos aná-
logos ejercen una intensa actividad herbicida, mientras
que éstos no poseen ninguna acción herbicida. Un objeto
básico del presente invento es obtener los nuevos compues-
30 tos de N-(3,5-dihalofenil)oxazolidina [I]. Otro objeto de



375443

1 este invento es proporcionar los compuestos de N-(3,5-
dihalofenil)oxazolidina [I] con una marcada actividad an-
timicrobiana. Otro objeto del invento es proporcionar un
procedimiento para la preparación de los compuestos de
5 N-(3,5-dihalofenil)oxazolidina [I]. Estos y otros objetos
se pondrán en evidencia a los expertos en la técnica a
los que se dirige el presente invento en las descripcio-
nes siguientes.

10 De acuerdo con el presente invento, los compuestos
de N-(3,5-dihalofenil)oxazolidina [I] donde Z es imino se
preparan tratando un derivado de ácido carbámico de fórmu-
la:



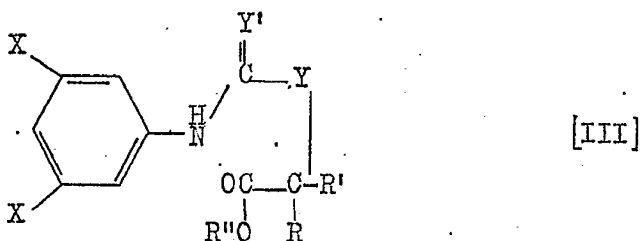
20 donde R, R', X, X', Y e Y' son los definidos anteriormen-
te, con una base. Como ejemplos de bases citaremos el amo-
niaco, aminas orgánicas (v.g. metilamina, etilamina, dime-
tilamina, trietilamina, piridina, N,N-dimetilanilina, N,N-
di-etilanilina), alcóxidos de metales alcalinos (v.g. metó-
xido sódico, etóxido sódico), carbonatos de metales alca-
linos (v.g. carbonato sódico), bicarbonatos de metales al-
25 calinos (v.g. bicarbonato sódico), etc. La cantidad de ba-
se está comprendida entre una cantidad catalítica y una
cantidad empleada como medio de reacción. No es estricta-
mente necesario el uso de un disolvente. Cuando se utiliza,
30 puede emplearse, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno,
clorobenceno, diclorobenceno, nitrobenceno, metanol, eta-

375443



1 nol, etc. Esta reacción requiere una temperatura comprendi-
da entre la temperatura ambiente y unos 200°C y el trata-
miento se realiza normalmente con calefacción.

5 Los compuestos de N-(3,5-dihalofenil)oxazolidina
[I] donde Z es oxígeno se preparan tratando con una base
un derivado de ácido carbónico de fórmula:



15 donde R'' es hidrógeno o alquilo inferior (v.g. metilo,
etilo, propilo) y R, R', X, Y e Y' son los definidos an-
teriormente. Como base puede utilizarse, por ejemplo, amo-
niaco, aminas orgánicas (v.g. metilamina, etilamina, di-
metilamina, trietilamina, piridina, N,N-dimetilanilina,
N,N-dietilanilina), alcóxidos de metales alcalinos (v.g.
20 metóxido sódico, etóxido sódico), carbonatos de metales
alcalinos (v.g. carbonato sódico), bicarbonatos de meta-
les alcalinos (v.g. bicarbonato sódico) o similares. La
cantidad de base está comprendida entre una cantidad cata-
lítica y la cantidad utilizada como medio de reacción. El
uso de un disolvente no es estrictamente necesario. Cuando
25 se utiliza, puede emplearse, por ejemplo, benceno, tolueno,
xileno, clorobenceno, diclorobenceno, nitrobenzeno, etc.
La reacción requiere una temperatura comprendida entre 50°
y 200°C aproximadamente y el tratamiento se realiza ordi-
nariamente con calefacción.

30 Alternativamente, los compuestos de N-(3,5-dihalo-

375443



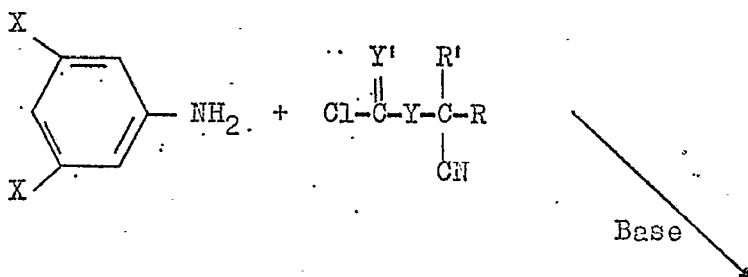
1970

1 fenil)oxazolidina [I] ; donde Z es oxígeno, pueden ser pre-
parados por tratamiento del correspondiente compuesto 4-im-
no con un ácido. El ácido es utilizado en una cantidad
por lo menos equimolecular a la del compuesto 4-imino.
5 Como ejemplos del ácido citaremos ácido clorhídrico, ácido
bromhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido acéti-
co, etc. El tratamiento es efectuado habitualmente a la
temperatura ambiente, mientras se calienta por debajo de
unos 200°C, en caso necesario, en agua o en un disolvente
10 orgánico (v.g. benceno, tolueno, xileno, clorobenceno,
éter isopropílico).

15 Alternativamente, los compuestos de N-(3,5-dihalo-
lofenil)oxazolidina [I] donde Z es oxígeno, también pueden
ser preparados por tratamiento del derivado de ácido car-
bámico [II] con una base y después con un ácido, aislando
o no el compuesto de N-(3,5-dihalo)fenil)oxazolidina [I] ob-
tenido como producto intermedio en el que Z es imino. Los
tratamientos con la base y con el ácido pueden realizarse
en la forma antes descrita.

20 Los materiales de partida en el procedimiento an-
terior, es decir los derivados de ácido carbámico [II] y
[III], pueden producirse por diversos métodos, algunos de
los cuales se indican en las siguientes ecuaciones:

25



375443



1

5

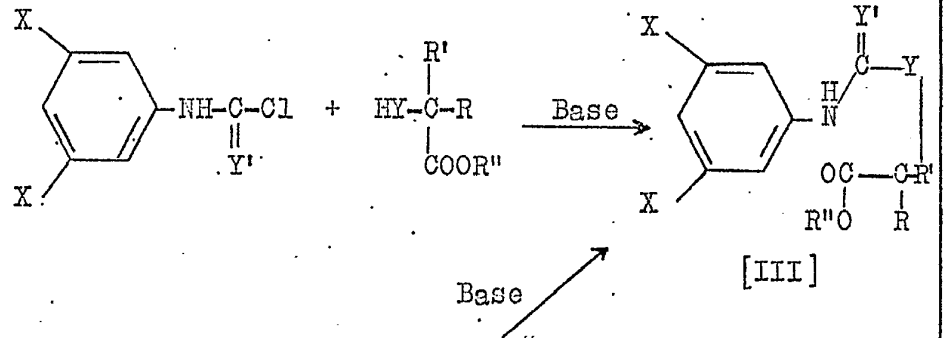
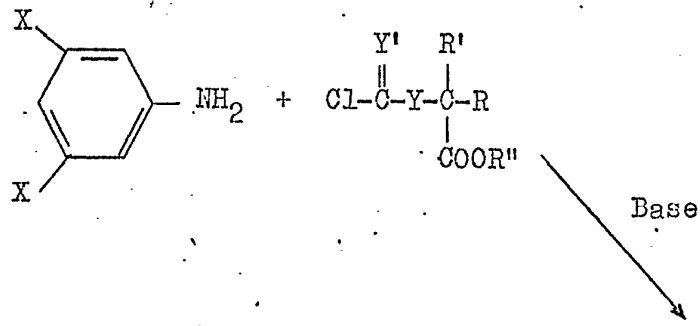
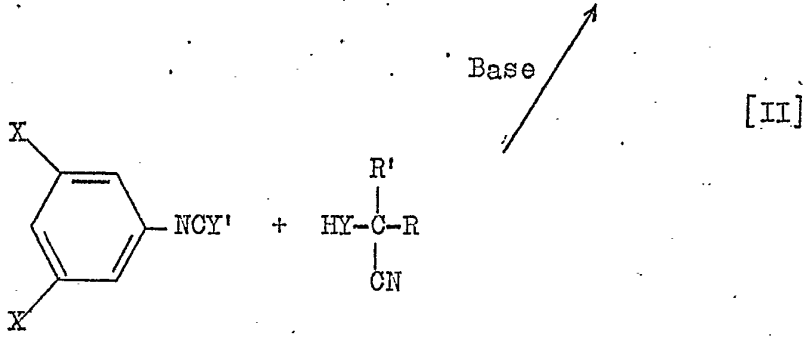
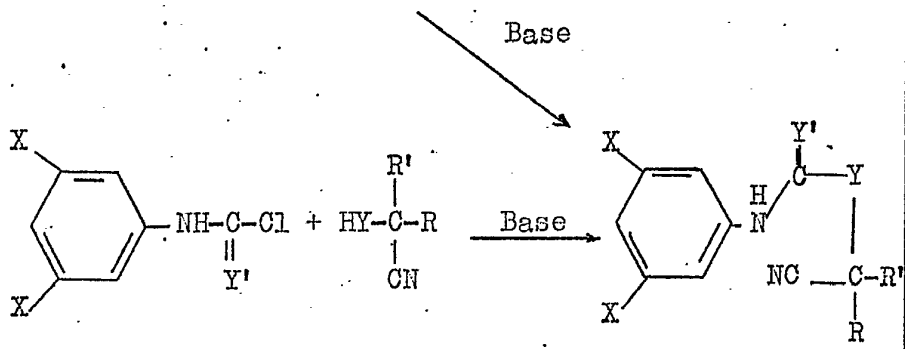
10

15

20

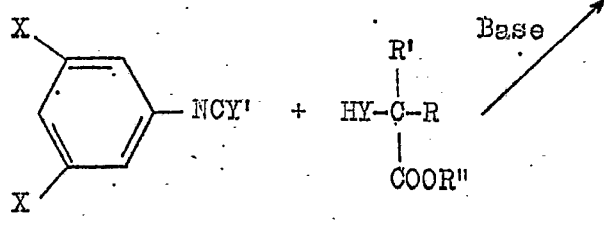
25

30





1



5

donde R, R', R'', X, Y y Y' son los definidos anteriormente.

10

Como se ha indicado, los compuestos de N-(3,5-dihalofenil)oxazolidina [I] del presente invento presentan una intensa actividad antimicrobiana contra varios microorganismos incluidos los hongos fitopatógenos (v.g. *Pyricularia oryzae*, *Cochliobolus miyabeanus*, *Xanthomonas oryzae*, *Sphaerotheca fuliginea*, *Pellicularia sasakii*, *Pellicularia filamentosa*, *Fusarium oxysporum*, *Corticium rolfsii*, *Botrytis cinerea*, *Sclerotinia sclerotiorum*, *Alternaria kikuchiana*, *Alternaria mali*, *Glomerella cingulata*, *Pythium aphanidermatum*) y parásitos de productos industriales (v.g. *Aspergillus niger*).

15

20

Por ejemplo, la 3-(3,5-diclorofenil)tiazolidin-2,4-diona da el siguiente espectro antimicrobiano cuando se determina por el método de dilución en agar:

25

30

Organismo de ensayo	Concentración mínima de inhibición (ppm)
<i>Pyricularia oryzae</i>	200
<i>Pellicularia sasakii</i>	40
<i>Cochliobolus miyabeanus</i>	200
<i>Pellicularia filamentosa</i>	8
<i>Botrytis cinerea</i>	8
<i>Sclerotinia sclerotiorum</i>	8
<i>Alternaria kikuchiana</i>	40
<i>Glomerella cingulata</i>	200
<i>Xanthomonas citri</i>	200

375443



1

Algunos de los resultados del ensayo que también corroboran la actividad antimicrobiana de los compuestos de N-(3,5-dihalofenil)oxazolidina [I] están indicados a continuación.

5

Ensayo 1

10

El compuesto de ensayo en forma de polvo mojable se diluye con agua hasta una concentración de 500 o 1000 ppm y se aplica a unas plantas de arroz cultivadas en tiestos de 9 cm de diámetro y desarrolladas hasta la fase de tres hojas a razón de 7 ml. de la dilución por tiesto. Transcurrido un día, las plantas reciben una pulverización para inocular con una suspensión de esporas de *Pyricularia oryzae*. Cinco días después, se cuenta el número de manchas enfermas. Los resultados se encuentran en las siguientes tablas, en las que puede observarse que los compuestos de N-(3,5-dihalofenil)oxazolidina [I] presentan una actividad antifúngica más intensa que los compuestos análogos, por ejemplo los correspondientes compuestos no sustituidos o monohalogenados:

15

20

25

30

375443

15



TABLA (a)

1

<u>Compuesto de ensayo</u>	<u>Concen- tración (ppm)</u>	<u>Número de manchas enfermas por cada 10 hojas</u>
3-(3,5-diclorofenil)-4-imi- no-5,5-dimetiloxazolidin- 2-ona	500	23
3-(3,5-diclorofenil)-4-imi- nooxazolidin-2-ona	500	17
3-(3,5-dibromofenil)-5,5- dimetiloxazolidin-2,4-diona	500	19
3-(4-clorofenil)-4-imino-5- etiloxazolidin-2-ona	500	158
3-(2-clorofenil)-4-imino- 5,5-dimetiloxazolidin-2-ona	500	101
No tratadas	-	186

5

10

TABLA (b)

15

<u>Compuesto de ensayo</u>	<u>Concen- tración (ppm)</u>	<u>Número de manchas enfermas por cada 10 hojas</u>
3-(3,5-diclorofenil) tiazol- idín-2,4-diona	1000	24
3-(3,5-diclorofenil)-4-oxo- tiazolidin-2-tiona	1000	52
3-(3,5-dibromofenil)-5,5- dimetiloxazolidin-2,4-diona	1000	37
3-fenil-4-oxotiazolidin-2- tiona	1000	386
No tratadas	-	426

20

Ensayo 2

25

El compuesto de ensayo en forma de polvo fino se aplica a unas plantas de arroz cultivadas en tiestos de 9 cm de diámetro y desarrolladas hasta la fase de cuatro hojas, a razón de 100 mg del polvo fino por cada tiesto, mediante el uso de un espolvoreador. Transcurrido 1 día, las plantas son sometidas a pulverización para inocular

30

37544315 E



1 con una suspensión de esporas de Cochliobolus miyabeanus.
 Tres días después, se cuenta el número de manchas enfer-
 mas. Los resultados se encuentran en las siguientes Ta-
 5 blas, en las que puede observarse que los compuestos de
 N-(3,5-dihalofenil)oxazolidina [I] presentan una activi-
 dad antifúngica más intensa que los compuestos análogos,
 como los compuestos correspondientes no sustituidos, mono-
 halogenados o dihalogenados (pero en posiciones diferentes):

TABLA (a)

Compuesto de ensayo	Concentra- ción (%)	Número de manchas en fermas por hoja
3-(3,5-diclorofenil)-4- imino-5,5-dimetiloxazo- lidin-2-ona	3,0	3
3-(3,5-diclorofenil)-4- imino-5-metiloxazolidin- 2-ona	3,0	5
3-(3,5-diclorofenil)-4- iminooxazolidin-2-ona	3,0	0
3-(3,5-dibromofenil)-4- imino-5,5-dimetiloxazo- lidin-2-ona	3,0	8
3-(3,5-difluorfenil)-5- metiloxazolidin-2,4-diona	3,0	3
3-(3-clorofenil)-4-imino- oxazolidin-2-ona	3,0	83
3-(4-clorofenil)-4-imino- 5-etiloxazolidin-2-ona	3,0	70
3-(2-clorofenil)-4-imino- 5,5-dimetiloxazolidin-2- ona	3,0	85
3-(3,4-diclorofenil)-4- imino-5,5-dimetiloxazoli- din-2-ona	3,0	78
No tratada	-	76

375443

15 EN



TABLA (b)

1

<u>Compuesto de ensayo</u>	<u>Concentra- ción (%)</u>	<u>Número de manchas enfermas por hoja</u>
3-(3,5-diclorofenil)-tia- zolidin-2,4-diona	2,0	0
5 3-(3,5-diclorofenil)-4-oxo- tiazolidin-2-tiona	2,0	0
3-(3,5-diclorofenil)-4-oxo- 5-metiltiazolidin-2-tiona	2,0	1,1
3-(3,5-diclorofenil)-4-oxo- oxazolidin-2-tiona	2,0	0,9
10 3-(3-clorofenil)tiazolidin- 2,4-diona	2,0	45,9
3-(2,5-diclorofenil)-4-oxo- oxazolidin-2-tiona	2,0	49,0
3-fenil-4-oxooxazolidin-2- tiona	2,0	56,3
No tratadas	-	48,5

15

Ensayo 3

20

Un compuesto de ensayo en forma de emulsión se diluye con agua hasta una concentración de 200 o 500 ppm y se aplica a unas plantas de arroz cultivadas hasta una altura de 50 a 60 cm en tiestos de 9 cm de diámetro, a una dosis de 10 ml de la dilución por tiesto. Transcurridas .3 horas, se inocula en la vaina un inoculum de disco de micelio de *Pellicularia sasakii*. El estado infeccioso en la vaina se observa 5 días después y el grado de perjuicio causado se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:

25

$$\text{Grado de perjuicio} = \frac{(\text{Índice de infección} \times \text{Número de tallos})}{\text{Número total de tallos} \times 3} \times 100$$

donde el índice de infección se determina según los siguientes criterios:

30

375443

11.5



1	<u>Indice de Infección</u>	<u>Estado infeccioso</u>
	0	Ninguna mancha infecciosa en la vaina
	1	Partes algo manchadas infecciosas
5	2	Manchas infecciosas de un tamaño menor de 3 cm
	3	Manchas infecciosas de un tamaño no menor de 3 cm.

Los resultados se encuentran en las siguientes Tablas, en las que puede observarse que los compuestos de N-(3,5-dihalofenil)oxazolidina [I] presentan una actividad antifúngica más intensa que los compuestos análogos, como los correspondientes compuestos no sustituidos, monohalogenados o dihalogenados (pero en posiciones diferentes):

TABLA (a)

15	<u>Compuesto de ensayo</u>	<u>Concentración (ppm)</u>	<u>Grado de perjuicios</u>
	3-(3,5-diclorofenil)-4-imino-5,5-dimetiloxazolidin-2-ona	200	3,4
	3-(3,5-diclorofenil)-4-imino-5-metiloxazolidin-2-ona	200	7,2
20	3-(3,5-diclorofenil)-4-iminooxazolidin-2-ona	200	0
	3-(3,5-dibromofenil)-4-imino-5,5-dimetiloxazolidin-2-ona	200	10,1
	3-(3-clorofenil)-4-imino-oxazolidin-2-ona	200	100
25	3-(4-clorofenil)-4-imino-5-etiloxazolidin-2-ona	200	100
	3-(2-clorofenil)-4-imino-5,5-dimetiloxazolidin-2-ona	200	100
	3-(3,4-diclorofenil)-4-imino-5,5-dimetiloxazolidin-2-ona	200	100
30	No tratadas	-	100

375443⁵



TABLA (b)

1

<u>Compuesto de ensayo</u>	<u>Concentración (ppm)</u>	<u>Grado de perjuicios</u>
3-(3,5-diclorofenil)-tiazolidin-2,4-diona	500	0
3-(3,5-diclorofenil)-4-oxotiazolidin-2-tiona	500	3,5
3-(3-clorofenil)tiazolidin-2,4-diona	500	100
3-(2,5-diclorofenil)-4-oxotiazolidin-2-tiona	500	100
3-fenil-4-oxooxazolidin-2-tiona	500	100
No tratadas	-	100

5

10

Ensayo 4

15

20

25

30

El compuesto de ensayo en forma de polvo mojable se diluye con agua hasta una concentración de 1000 ppm y se aplica a unas plántulas de calabaza cultivadas en tiestos de 12 cm de diámetro y desarrolladas hasta la fase de 3 ó 4 hojas, a razón de 7 ml de la dilución por tiesto. Transcurrido 1 día, las plantas se someten a pulverización para inocular con una suspensión de esporas de Sphaerotheca fuliginea. Diez días después, se observa el estado infeccioso de las cuatro hojas superiores y el grado de perjuicio: se calcula a partir de la superficie infecciosa de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Grado de perjuicio} = \frac{(\text{Índice de infección} \times \text{Número de hojas})}{\text{Número total de hojas} \times 5} \times 100$$

donde el índice de infección se determina según los siguientes criterios:

375443

115



1	<u>Indice de infección</u>	<u>Superficie infecciosa</u>
	0	nula
	1	pequeña
	3	media
5	5	grande

Los resultados se encuentran en las siguientes tablas, en las que se observa que los compuestos de N-(3,5-dihalofenil)oxazolidina [I] presentan una actividad antifúngica más intensa que los compuestos análogos, como los compuestos no halogenados, monohalogenados o dihalogenados (pero en posiciones diferentes):

TABLA (a)

	<u>Compuesto de ensayo</u>	<u>Concentración (ppm)</u>	<u>Grado de perjuicio</u>
15	3-(3,5-diclorofenil)-4-imino-5,5-dimetiloxazolidin-2-ona	1000	2,3
	3-(3,5-diclorofenil)-4-iminoxazolidin-2-ona	1000	3,5
	3-(3-clorofenil)-4-iminoxazolidin-2-ona	1000	59,6
20	3-(3,4-diclorofenil)-4-imino-5,5-dimetiloxazolidin-2-ona	1000	37,4
	No tratadas	-	63,8

TABLA (b)

	<u>Compuesto de ensayo</u>	<u>Concentración (ppm)</u>	<u>Grado de perjuicio</u>
25	3-(3,5-diclorofenil)thiazolidin-2,4-diona	1000	16,7
	3-fenil-4-oxooxazolidin-2-tiona	1000	50,1
	No tratadas	-	53,8

Ensayo 5

30 En unos tiestos de 9 cm de diámetro se introduce

375443

15 E



1
5
10
15
20
25
30

tierra del campo y sobre la superficie se dispersan 10 ml de una tierra infectada con Pellicularia filamentosa. El compuesto de ensayo en forma de concentrado emulsionable se diluye con agua hasta una concentración de 500 ppm y la dilución se vierte sobre dichos tiestos, a razón de 15 ml por tiesto. Transcurridas dos horas, se siembran 10 semillas de pepino. Cinco días después se observa el estado infeccioso de las plántulas desarrolladas y se calcula el porcentaje de vegetación según la siguiente ecuación:

$$\text{Porcentaje de vegetación} = \frac{\text{Número de plántulas sanas en el tiesto tratado}}{\text{Número de germinaciones en el tiesto no tratado}} \times 100$$

Los resultados se encuentran en la siguiente Tabla; de la que se deduce que los compuestos de N-(3,5-dihalofenil)oxazolidina [I] presentan una actividad antifúngica más intensa que los compuestos análogos, como los compuestos no halogenados, monohalogenados o dihalogenados (pero en posiciones diferentes):

TABLA

<u>Compuesto de ensayo</u>	<u>Concentración (ppm)</u>	<u>Porcentaje de vegetación</u>
3-(3,5-diclorofenil)-4-imino-5,5-dimetiloxazolidin-2-ona	500	96,5
3-(3,5-diclorofenil)-4-imino-5-metiloxazolidin-2-ona	500	97,8
3-(3,5-diclorofenil)-4-iminooxazolidin-2-ona	500	100
3-(3,5-dibromofenil)-4-imino-5,5-dimetiloxazolidin-2-ona	500	98,6

⋮

375443

15 EN



TABLA (continuación)

1
5
10
15
20
25
30

<u>Compuesto de ensayo</u>	<u>Concentración (ppm)</u>	<u>Porcentaje de vegetación</u>
3-(3,5-dibromofenil)-5,5-dimetiloxazolidin-2,4-diona	500	93,4
3-(3,5-diclorofenil)-tiazolidin-2,4-diona	500	90,2
3-(3,5-diclorofenil)-4-oxotiazolidin-2-tiona	500	89,5
3-(3,5-diclorofenil)-4-oxo-5-metiltiazolidin-2-tiona	500	90,0
3-(3,5-diclorofenil)-4-oxooxazolidin-2-tiona	500	83,2
3-(4-clorofenil)-4-imino-5-etiloxazolidin-2-ona	500	15,2
3-(2-clorofenil)-4-imino-5,5-dimetiloxazolidin-2-ona	500	0
3-(3-clorofenil)-tiazolidin-2,4-diona	500	9,8
Pentacloronitrobenceno	500	85,6
No tratado, inoculado	-	0
No tratado, no inoculado	-	100

Ensayo 6

Cuando se analizan por el método de la dilución en agua, la 3-(3,5-diclorofenil)-4-oxotiazolidin-2-tiona y la 3-(3,5-diclorofenil)-4-oxo-5-metiltiazolidin-2-tiona presentan una concentración mínima de inhibición de 2000 ppm frente a *Aspergillus niger* ATCC nº 9642 que produce daños importantes a los productos industriales.

Como fácilmente se deduce de las descripciones anteriores, los compuestos de N-(3,5-dihalofenil)oxazolidina [I] son útiles como agentes antimicrobianos, especialmente como fungicidas agrícolas y fungicidas industriales. En

375443

15



1 otras palabras, pueden ser utilizados como productos quí-
micos agrícolas para la prevención o inhibición de las en-
fermedades de las plantas causadas por los hongos y bacte-
rias fitopatógenos. También pueden ser empleados como pro-
5 ductos químicos industriales para la prevención o inhibi-
ción de la formación de manchas en los productos industria-
les.

Para dicha aplicación, pueden utilizarse los com-
puestos de N-(3,5-dihalofenil)oxazolidina[I] como tales pe-
10 ro, en la mayoría de los casos prácticos, se diluyen con
un vehículo o vehículos adecuados para formar una prepara-
ción convencional tal como polvos finos, polvos mojables,
pulverizaciones oleosas, aerosoles, tabletas, concentrados
emulsionables, gránulos cilíndricos o gránulos esféricos.
15 Además de los compuestos de N-(3,5-dihalofenil)oxazolidina
[I], estas composiciones antimicrobianas pueden contener
uno o más fungicidas conocidos (v.g. Blastocidm S, Kasu-
gamycin, Polyoxyn, Cellocidin, Cloranfenicol, Fosforotio-
lato de O,O-dietilo y S-bencilo, fosforoditioato de O-eti-
20 lo y S,S-difenilo, fosforoditioato de O-n-butilo y S-eti-
lo-S-bencilo, fosforotioato de O,O-di-isopropilo y S-ben-
cilo, tiofosfonato de O-etilo y S-bencilfenilo, pentacloro-
benzaldoxima, alcohol pentaclorobencílico, pentacloromande-
lonitrilo, acetato de pentaclorofenilo, metilarsonato de
25 hierro, metilarsonato férrico amónico, γ -1,2,3,4,5,6-hexa-
clorociclohexano, 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-clorofenil)eta-
no, O-(p-nitrofenil)fosforotioato de O,O-dimetilo, fosforo-
ditioato de S-[1,2-bis(etoxicarbonil)etilo] y O,O-dimetilo
fosforoditioato de O,O-dimetilo y S-(N-metilcarbamoilmeti-
30 lo), fenilfosfotioato de O-etilo y O-p-nitrofenilo, N-me-



375443

15

1 tilcarbamato de α -naftilo, fosforotioato de O,O-dimetilo
y O-(p-nitro-m-metilfenilo), crisantemato de 3,4,5,6-te-
trahidroftalimidometilo, N-metilcarbamato de 3,4-dimetil-
5 fenilo, tiofosfato de O,O-dietilo y O-(2-isopropil-6-me-
til-4-pirimidinilo), fosfato de O,O-dimetil-2,2-dicloro-
vinilo, 1,1-bis(p-clorofenil)-2,2,2-tricloroetanol, 1,2-
dibromoetano, 1,2-dibromo-3-cloropropano, etilen-bis(ditio-
carbamato) de cinc, etilen-bis-(ditiocarbamato) de manga-
10 nes, 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona, N-(triclorometiltio)-
4-ciclohexen-1,2-dicarboximida, N-(1,1,2,2-tetracloroetil-
tio)-4-ciclohexen-1,2-dicarboximida, ditiolcarbonato cí-
clico de 6-metil-2,3-quinoxalina, tetracloroisofaloni-
trilo, p-dimetilaminobencenodiazosulfonato sódico, 2,4-diclo-
ro-6-(2-cloroanilino)-s-triazina, ácido 2,4-diclorofenoxi-
15 acético, ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético, 3,4-dicloro-
propionanilida, éter 2,4-diclorofenil-4-nitrofenílico,
2-cloro-4,6-bis(etilamino)-s-triazina, N-(1-naftil)ftala-
mato sódico, etc.). Las composiciones microbianas también
pueden contener una o más sustancias conocidas por su ac-
20 tividad como insecticidas, nematocidas, acaricidas, herbi-
cidas, fertilizantes, acondicionadores del suelo, desinfect-
tantes del suelo, o reguladores del crecimiento de las
plantas. Como ejemplos de composiciones microbianas típi-
cas de acuerdo con el invento citaremos las siguientes:

25 (a) Polvos finos obtenidos dispersando por lo me-
nos uno de los compuestos de N-(3,5-diclorofenil)oxazoli-
dina [I] como ingrediente activo, a una concentración de
0,1 a 50 % en peso, en un vehículo inerte (v.g. talco,
30 tierra de diatomeas, serrín de madera, arcilla).

37544315 E



1

(b) Polvos mojables obtenidos dispersando por lo menos uno de los compuestos de N-(3,5-diclorofenil)oxazolidina [I] como ingrediente activo, a una concentración de 0,1 a 80 % en peso, en un vehículo adsorbente inerte (v.g. tierra de diatomeas) junto con un agente humectante y/o dispersante por ejemplo una sal de metal alcalino de un sulfato alifático de cadena larga, un derivado de ácido sulfúrico parcialmente neutralizado de un aceite de petróleo o de un glicérido natural o un producto de condensación de un óxido de alquileo con un ácido orgánico.

5

10

15

20

(c) Concentrados emulsionables obtenidos dispersando por lo menos uno de los compuestos de N-(3,5-diclorofenil)oxazolidina [I] como ingrediente activo, a una concentración de 0,1 a 50 % en peso, en un disolvente orgánico (v.g. dimetilsulfóxido) más un emulgente, por ejemplo una sal de metal alcalino de un sulfato alifático de cadena larga, un derivado de ácido sulfúrico parcialmente neutralizado de un aceite de petróleo o de un glicérido natural o un producto de condensación de un óxido de alquileo con un ácido orgánico.

25

(d) Composiciones de los compuestos de N-(3,5-diclorofenil)oxazolidina [I] formuladas en la forma comúnmente empleada en la técnica de preparación de gránulos, polvos finos y aerosoles microbicidas.

30

Las realizaciones prácticas y actualmente preferidas del presente invento se encuentran mostradas ilustrativamente en los siguientes ejemplos. En estos ejemplos, las partes y porcentajes se dan en peso.

375443

15 EN



1

EJEMPLO 1

Preparación de compuestos de N-(3,5-dihalofenil)oxazolidi-
na [I: Z = imino]

5

Se disuelven 0,1 moles de derivado de ácido car-
bámico [II] y 0,0001 moles de dietilanilina en 50 g de
tolueno y la solución resultante se calienta a reflujo con
agitación durante 2 horas. La mezcla de reacción se concen-
tra a presión reducida dando el compuesto de N-(3,5-dihalo-
fenil)oxazolidina deseado.

10

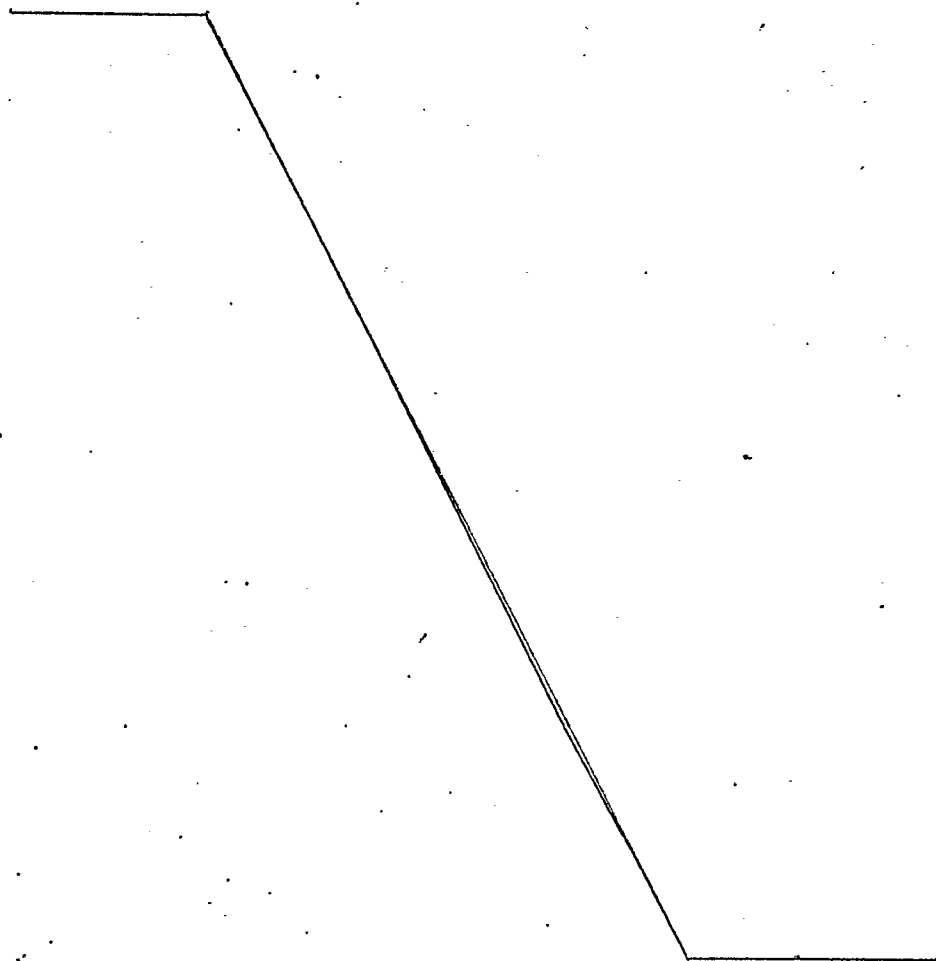
En la siguiente Tabla A se incluyen algunos de
los compuestos de N-(3,5-dihalofenil)oxazolidina [I], ob-
tenidos por el procedimiento anterior:

15

20

25

30



15 ENE. 1970

375643

375643,5



TABLA A

Derivado de ácido carbámico de partida	Compuesto de N-(3,5-dihalo fenil)oxazolidina producido	p.f. (°C)	Rendimiento (%)	Análisis elemental				
				C	H	N	Cl	Br
5 N-(3,5-diclorofenil)carbamato de cianometilo	3-(3,5-diclorofenil)-4-imidinoxazolidin-2-ona	120,5 121,5	98	Calc. 44,11 Enc. 44,03	2,47 2,61	11,43 11,17		28,94 28,61
N-(3,5-diclorofenil)carbamato de α-cianoetilo	3-(3,5-diclorofenil)-4-imidino-5-metiloxazolidin-2-ona	101 103	98	Calc. 46,67 Enc. 46,36	3,19 3,11	11,11 10,81		26,96 27,37
N-(3,5-diclorofenil)carbamato de α-cianoisopropilo	3-(3,5-diclorofenil)-4-imidino-5,5-dimetiloxazolidin-2-ona	135 136,5	99	Calc. 48,37 Enc. 48,56	3,69 3,64	10,26 10,34		25,96 26,00
10 N-(3,5-dibromofenil)carbamato de α-cianoisopropilo	3-(3,5-dibromofenil)-4-imidino-5,5-dimetiloxazolidin-2-ona	166 168	97	Calc. 36,49 Enc. 36,52	2,78 2,74	7,74 7,60		44,15 44,23

15

20

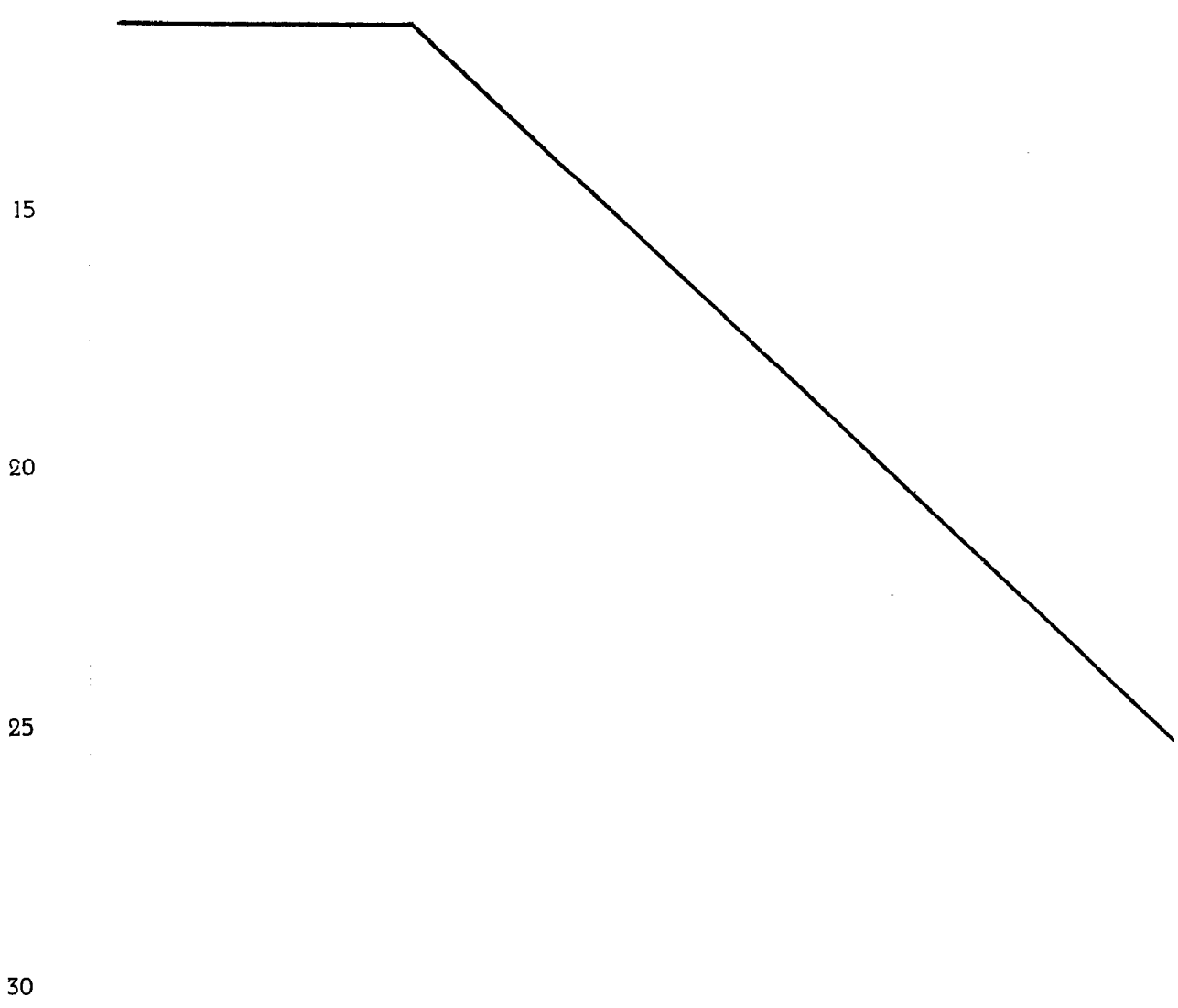
25

30

375443 15 ENE. 1970

TABLA A

Derivado de ácido carbámico de partida	Compuesto de N-(3,5-dihalo fenil)oxazolidina producido	p.f. (°C)	Rendimiento (%)
5 N-(3,5-diclorofenil)carbamato de cianometilo	3-(3,5-diclorofenil)-4-iminooxazolidin-2-ona	120,5 121,5	98
N-(3,5-diclorofenil)carbamato de α -cianoetilo	3-(3,5-diclorofenil)-4-imino-5-metiloxazolidin-2-ona	101 103	98
N-(3,5-diclorofenil)carbamato de α -cianoisopropilo	3-(3,5-diclorofenil)-4-imino-5,5-dimetiloxazolidin-2-ona	135 136,5	99
10 N-(3,5-dibromofenil)carbamato de α -cianoisopropilo	3-(3,5-dibromofenil)-4-imino-5,5-dimetiloxazolidin-2-ona	166 168	97



443 15 ENE 1970

375443,5



TABLA A

sto de N-(3,5-dihalo nil)oxazolidina producido	p.f. (°C)	Rendi- miento (%)	Análisis elemental				
			C	H	N	Cl o Br	
-diclorofenil)-4-imi- olidin-2-ona	120,5	98	Calc.	44,11	2,47	11,43	28,94
	121,5		Enc.	44,03	2,61	11,17	28,61
-diclorofenil)-4-imi- etiloxazolidin-2-ona	101	98	Calc.	46,67	3,19	11,11	26,96
	103		Enc.	46,36	3,11	10,81	27,37
-diclorofenil)-4-imi- -dimetiloxazolidin-2-	135	99	Calc.	48,37	3,69	10,26	25,96
	136,5		Enc.	48,56	3,64	10,34	26,00
-dibromofenil)-4-imi- -dimetiloxazolidin-2-	166	97	Calc.	36,49	2,78	7,74	44,15
	168		Enc.	36,52	2,74	7,60	44,23

3754435

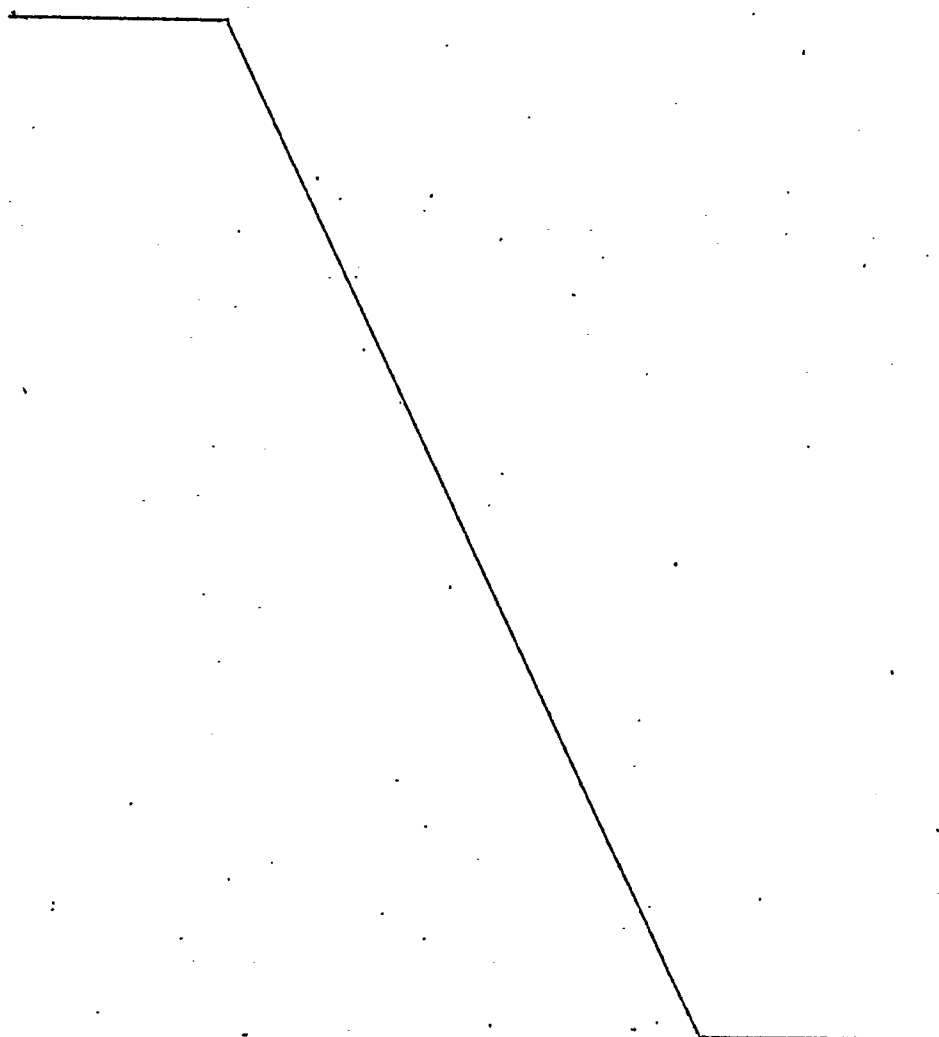


EJEMPLO 2

Preparación de compuestos de N-(3,5-dihalofenil)oxazolidi-
na [I: Z = oxígeno]

Se agregan 0,1 moles del derivado de ácido car-
bámico [III] sobre 1 g de piridina y la mezcla resultante
se calienta entre 100° y 160°C, con agitación, durante 3 ho-
ras. El producto crudo se recristaliza en etanol dando el
compuesto de N-(3,5-dihalofenil)oxazolidina deseado.

En la siguiente Tabla B se encuentran algunos de
los compuestos de N-(3,5-dihalofenil)oxazolidina [I] obte-
nidos por el procedimiento anterior.



375443

375443



1970

TABLA B

Derivado de ácido carbámico de partida	Compuesto de N-(3,5-dihalofenil)oxazolidina producido	P.f. (°C)	Rendimiento (%)	Análisis elemental				
				Calc.	Enc.	C	H	N
5	N-(3,5-diclorofenil)tio-carbamato de S-etoxicarbonilmetilo	166 167	87	Calc. Enc.	41,24 40,84	1,91 1,72	5,34 5,49	27,05 26,75
	N-(3,5-diclorofenil)ditio-carbamato de etoxicarbonilmetilo	185,5 187,5	91	Calc. Enc.	38,86 38,58	1,81 1,89	5,04 4,96	25,49 25,60
10	N-(3,5-diclorofenil)ditio-carbamato de S-(α-etoxi-carbonilmetilo)	139,5 140,5	82	Calc. Enc.	41,10 41,13	2,41 2,47	4,79 4,65	24,27 24,43
	N-(3,5-diclorofenil)tio-carbamato de O-etoxicarbonilmetilo	172 175	85	Calc. Enc.	41,24 40,99	1,91 2,06	5,34 5,20	27,05 26,81
15	N-(3,5-dibromofenil)carbamato de 1-metil-1-etoxi-carbonilmetilo	169,0 172,0	86	Calc. Enc.	36,39 36,23	2,50 2,53	3,86 3,82	44,03 43,71

TABLA B

	Derivado de ácido carbámico de partida	Compuesto de N-(3,5-dihalo-fenil)oxazolidina producido	p.f. (°C)	Rendimiento (%)
5	N-(3,5-diclorofenil)tiocarbamato de S-etoxicarbonilmetilo	3-(3,5-diclorofenil)tiazolidin-2,4-diona	166 167	87
	N-(3,5-diclorofenil)ditio carbamato de etoxicarbonilmetilo	3-(3,5-diclorofenil)-4-oxotiazolidin-2-tiona	185,5 187,5	91
10	N-(3,5-diclorofenil)ditio carbamato de S-(α -etoxicarboniletilo)	3-(3,5-diclorofenil)-4-oxo-5-metiltiazolidin-2-tiona	139,5 140,5	82
	N-(3,5-diclorofenil)tiocarbamato de O-etoxicarbonilmetilo	3-(3,5-diclorofenil)-4-oxo-oxazolidin-2-tiona	172 175	85
15	N-(3,5-dibromofenil)carbamato de 1-metil-1-etoxicarboniletilo	3-(3,5-dibromofenil)-5,5-dimetiloxazolidin-2,4-diona	169,0 172,0	86

20

25

30

5443

-26 -

375443



TABLA B

Producto de N-(3,5-dihalo- nil)oxazolidina producido	p.f. (°C)	Rendi- miento (%)	Análisis elemental				
			C	H	N	Cl o Br	
-diclorofenil)tiazol- 2,4-diona	166	87	Calc.	41,24	1,91	5,34	27,05
	167		Enc.	40,84	1,72	5,49	26,75
-diclorofenil)-4-oxo- imidin-2-tiona	185,5	91	Calc.	38,86	1,81	5,04	25,49
	187,5		Enc.	38,58	1,89	4,96	25,60
-diclorofenil)-4-oxo- ltiazolidin-2-tiona	139,5	82	Calc.	41,10	2,41	4,79	24,27
	140,5		Enc.	41,13	2,47	4,65	24,43
-diclorofenil)-4-oxo- imidin-2-tiona	172	85	Calc.	41,24	1,91	5,34	27,05
	175		Enc.	40,99	2,06	5,20	26,81
-dibromofenil)-5,5-di- oxazolidin-2,4-diona	169,0	86	Calc.	36,39	2,50	3,86	44,03
	172,0		Enc.	36,23	2,53	3,82	43,71

375443

15 EN



EJEMPLO 3

Preparación de 3-(3,5-diclorofenil)-4-oxooxazolidin-2-tiona

A una solución de 26,1 g (0,1 moles) de 3-(3,5-diclorofenil)-4-iminooxazolidin-2-tiona en 100 ml de tolueno se añaden gota a gota 35 g de ácido clorhídrico al 20 %, mientras se agita a 80-90°C, y después se continúa agitando a la misma temperatura durante 3 horas. Después de enfriar, se filtra la mezcla de reacción. La materia recogida se lava con agua y se seca dando 3-(3,5-diclorofenil)-4-oxooxazolidin-2-tiona (23,9 g) en forma de cristales blancos que funden a 173-176°C. Rendimiento, 92 %.

Análisis elemental:

Calculado: C, 41,24; H, 1,91; N, 5,34; Cl, 27,05%

Encontrado: C, 41,42; H, 1,87; N, 5,26; Cl, 26,84%

EJEMPLO 4

Preparación de 3-(3,5-dibromofenil)-5,5-dimetiloxazolidin-2,4-diona

Como en el Ejemplo 3, se trata la 3-(3,5-dibromofenil)-4-imino-5,5-dimetiloxazolidin-2-ona con ácido clorhídrico para dar 3-(3,5-dibromofenil)-5,5-dimetiloxazolidin-2,4-diona en forma de cristales que funden a 169,5-172°C. Rendimiento, 95 %.

Análisis elemental:

Calculado: C, 36,39; H, 2,50; N, 3,86; Br, 44,03%

Encontrado: C, 36,31; H, 2,45; N, 3,78; Br, 44,26%

375443

15 EN



EJEMPLO 5

Preparación de 3-(3,5-diyodofenil)-5,5-dimetiloxazolidin-2,4-diona

Como en el Ejemplo 3, se trata la 3-(3,5-diyodofenil)-4-imino-5,5-dimetiloxazolidin-2,4-diona con ácido clorhídrico dando 3-(3,5-diyodofenil)-5,5-dimetiloxazolidin-2,4-diona en forma de cristales que funden a 137-139°C. Rendimiento, 81 %.

Análisis elemental:

Calculado: C, 28,91; H, 1,99; N, 3,07; I, 55,54 %

Encontrado: C, 28,85; H, 1,90; N, 3,00; I, 55,35 %

EJEMPLO 6

Preparación de 3-(3,5-diclorofenil)-4-oxooxazolidin-2-tiona

Se agita a 90-110°C, durante 2 horas, una solución de 27,7g (0,1 moles) de N-(3,5-diclorofenil) ditiocarbamato de α -ciano-metilo y 1,5 g de N,N-dietilanilina en 100 ml de tolueno. La temperatura interna se reduce a 85°C y después se agregan gota a gota, con agitación, 35 g de ácido clorhídrico al 20 %. La agitación se prosigue a 80-90°C durante 3 horas. Después de enfriar se filtra la mezcla de reacción. La materia recogida se lava con agua y se seca dando 23,5 g de 3-(3,5-diclorofenil)-4-oxooxazolidin-2-tiona, en forma de cristales blancos que funden a 186,0 -187,0°C. Rendimiento, 85 %.

Análisis elemental:

Calculado: C, 38,86; H, 1,81; N, 5,04; Cl, 25,49 %

Encontrado: C, 38,73; H, 1,94; N, 4,99; Cl, 25,31 %

375443



EJEMPLO 7

Preparación de un polvo fino

Se trituran 3 partes de 3-(3,5-diclorofenil)-4-imino-
nioxazolidin-2-ona y 97 partes de arcilla y se mezclan
bien para preparar un polvo fino que contiene 3 % del in-
grediente activo. Este polvo fino es aplicable como tal.

EJEMPLO 8

Preparación de un polvo fino

Se trituran 4 partes de 3-(3,5-diclorofenil)-4-imino-
5,5-dimetiloxazolidin-2-ona y 96 partes de talco y se
mezclan bien para formar un polvo fino que contiene 4 %
del ingrediente activo. Este polvo fino es aplicable como
tal.

EJEMPLO 9

Preparación de un polvo fino

Se trituran 3 partes de 3-(3,5-diclorofenil)thiazoli-
din-2,4-diona y 97 partes de arcilla y se mezclan bien
para formar un polvo fino que contiene 3 % de ingrediente
activo. El polvo fino es aplicable como tal.

EJEMPLO 10

Preparación de un polvo fino

Se trituran 4 partes de 3-(3,5-diclorofenil)-4-oxo-
thiazolidin-2-tiona y 96 partes de talco y se mezclan bien
para formar un polvo fino que contiene 4 % de ingrediente
activo. Este polvo fino es aplicable como tal.

EJEMPLO 11

Preparación de un polvo mojable

Se trituran 50 partes de 3-(3,5-diclorofenil)-4-
imino-5-metiloxazolidin-2-ona, 5 partes de un agente humec-
tante (alquilbencenosulfonato) y 45 partes de tierra de

375443 15 E



1 diatomeas y se mezclan bien para formar un polvo mojable que contiene 50 % de ingrediente activo. El polvo mojable se diluye con agua y después se aplica.

EJEMPLO 12

5 Preparación de un polvo mojable

Se trituran 50 partes de 3-(3,5-diclorofenil)-4-oxo-5-metiltiazolidin-2-tiona, 5 partes de un agente humectable (alquilbencenosulfonato) y 45 partes de tierra de diatomeas y se mezclan bien para formar un polvo mojable que contiene 50 % de ingrediente activo. El polvo mojable se diluye con agua y después se aplica.

10

EJEMPLO 13

Preparación de un concentrado emulsionable

Se mezclan bien 10 partes de 3-(3,5-dibromofenil)-4-imino-5,5-dimetiloxazolidin-2-ona, 80 partes de dimetilsulfóxido y 10 partes de un emulgente (éter polioxietilenfenilfenólico) para formar un concentrado emulsionable que contiene 10 % de ingrediente activo. El concentrado emulsionable se diluye con agua y después se aplica.

15

20

EJEMPLO 14

Preparación de un concentrado emulsionable

Se mezclan bien 10 partes de 3-(3,5-diclorofenil)-4-oxoxazolidin-2-tiona, 80 partes de dimetilsulfóxido y 10 partes de un emulgente (éter polioxietilenfenilfenólico) para formar un concentrado emulsionable que contiene 10 % del ingrediente activo. El concentrado emulsionable se diluye con agua y después se aplica.

25

30

375443



EJEMPLO 15

Preparación de gránulos

Se trituran 5 partes de 3-(3,5-diclorofenil)-4-imino-5,5-dimetiloxazolidin-2-ona, 93,5 partes de arcilla y 1,5 partes de un agente aglutinante (alcohol polivinílico) y se mezclan bien. La mezcla se amasa con agua y se granula formando unos gránulos que contienen 5 % del ingrediente activo. Los gránulos son aplicables como tales.

EJEMPLO 16

Preparación de gránulos

Se trituran y se mezclan bien 5 partes de 3-(3,5-diclorofenil)thiazolidin-2,4-diona, 93,5 partes de arcilla y 1,5 partes de un agente aglutinante (alcohol polivinílico). La mezcla se amasa con agua y se granula formando unos gránulos que contienen 5 % de ingrediente activo. Los gránulos son aplicables como tales.

EJEMPLO 17

Preparación de un polvo fino complejo

Se trituran 2 partes de 3-(3,5-diclorofenil)-4-imino-5,5-dimetiloxazolidin-2-ona, 1,5 partes de fosforoditiolato de O-n-butilo y S-etilo y S-bencilo, 0,1 partes de Kasugamycin y 96,4 partes de arcilla y se mezclan bien para formar un polvo fino que contiene 3,6 % de ingredientes activos. El polvo fino es aplicable como tal.

EJEMPLO 18

Preparación de un polvo fino complejo

Se trituran 2 partes de 3-(3,5-diclorofenil)-4-imino-5-metiloxazolidin-2-ona, 1,5 partes de fosforoditiolato de O-n-butilo y S-etilo y S-bencilo, 2 partes de fosforotioato de O,O-dimetilo y O-(3-metil-4-nitrofenilo), 1,5



1. partes de N-metilcarbamato de 3,4-dimetilfenilo y 93 partes de arcilla y se mezclan bien para formar un polvo fino que contiene 7 % de los ingredientes activos. El polvo fino es aplicable como tal.

5

EJEMPLO 19

Preparación de un polvo fino complejo

Se trituran 2 partes de 3-(3,5-diclorofenil)tiazolidin-2,4-diona, 1,5 partes de fosforoditiolato de O-n-butilo y S-etilo y S-bencilo, 0,1 partes de Kasugamycin y 96,4 partes de arcilla y se mezclan bien para formar un polvo fino que contiene 3,6 % de ingredientes activos.

10

El polvo fino es aplicable como tal.

EJEMPLO 20

Preparación de un polvo fino complejo

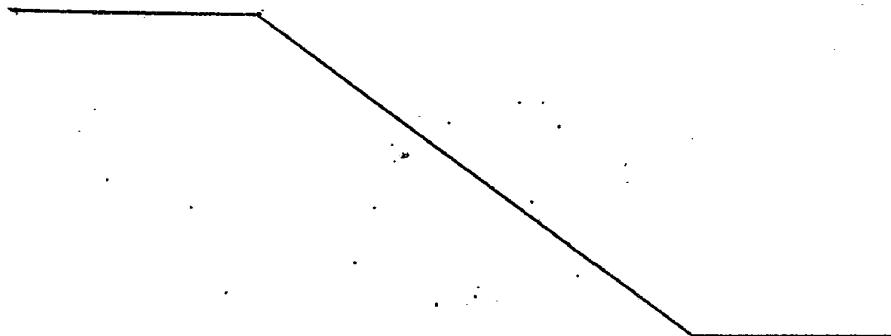
15 Se trituran 2 partes de 3-(3,5-diclorofenil)tiazolidin-2,4-diona, 1,5 partes de fosforoditiolato de O-n-butilo y S-etilo y S-bencilo, 2 partes de fosforotioato de O,O-dimetilo y O-(3-metil-4-nitrofenilo), 1,5 partes de N-metilcarbamato de 3,4-dimetilfenilo y 93 partes de arcilla y se mezclan bien para formar un polvo fino que contiene 7 % de los ingredientes activos. El polvo fino es aplicable como tal.

20

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

25

30





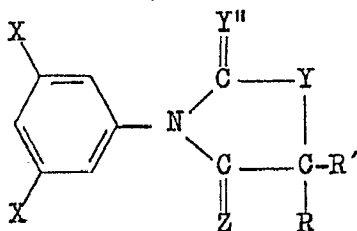
MAY. 1970

Nº 375.443

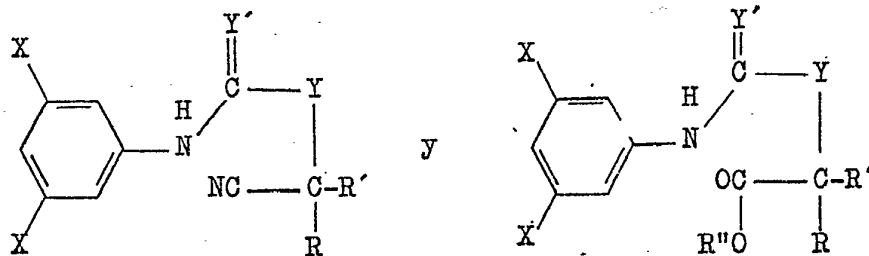
375443

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación del compuesto de N-(3,5-dihalofenil)oxazolidina de la fórmula



donde R y R' son cada uno de ellos hidrógeno ó alquilo inferior, X es halógeno, Y e Y' son cada uno de ellos oxígeno ó azufre y Z es oxígeno o imino, con la condición de que Z es imino cuando Y e Y' son oxígeno y ambos grupos X son cloro, que consiste en tratar con una base, ó con una base y después con un ácido, un derivado de ácido carbámico de cualquiera de las fórmulas:



donde R'' es hidrógeno ó alquilo inferior y R, R', X, Y e Y' son como se definen anteriormente con una base, si es necesario, seguida mediante tratamiento con un ácido.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento con una base se lleva a cabo a una temperatura a partir de la ambiente hasta 200°C.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento con un ácido se lleva a cabo a una temperatura a partir de la ambiente hasta 200°C.

4. Un procedimiento según la reivindicación 1, en

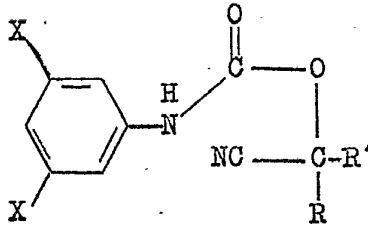


375443 11

donde Z es oxígeno.

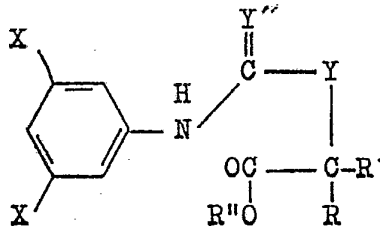
5. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que Z es imino.

6. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el derivado de ácido carbámico de fórmula:



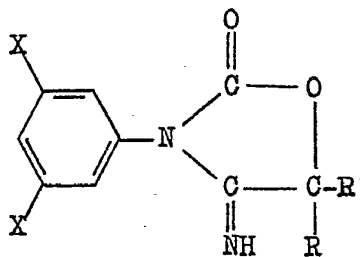
donde R, R' y X tienen el significado dado anteriormente, se trata con una base.

7. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el derivado de ácido carbámico de fórmula:



donde R, R', R'', X, Y e Y' tienen el significado dado anteriormente, se trata con una base.

8. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto obtenido está representado por la fórmula:



375443



1 donde R y R' y X tienen el significado dado anteriormente.

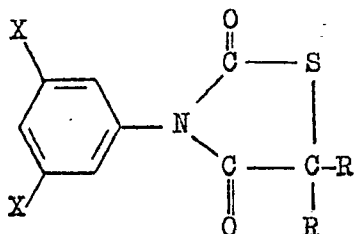
9. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto obtenido es 3-(3,5-Diclorofenil)-4-iminoxazolidin-2-ona.

5 10. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto obtenido es 3-(3,5-Diclorofenil)-4-imino-5-metiloxazolidin-2-ona.

11. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto obtenido es 3-(3,5-Diclorofenil)-4-imino-5,5-dimetiloxazolidin-2-ona.

12. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto obtenido es 3-(3,5-Dibromofenil)-4-imino-5,5-dimetiloxazolidin-2-ona.

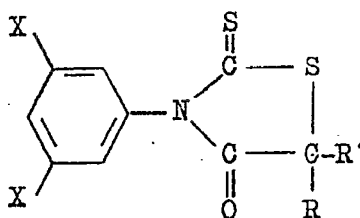
13. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto obtenido está representado por la -
15 fórmula:



20 donde R, R' y X tienen el significado dado anteriormente.

14. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto obtenido es 3-(3,5-Diclorofenil)ti^uzolidin-2,4-diona.

25 15. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto obtenido está representado por la fórmula:



30 donde R, R' y X tienen el significado dado anteriormente.

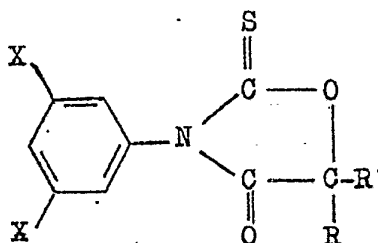
375443



1 16. Un procedimiento según la reivindicación 1,
en el que el compuesto obtenido es 3-(3,5-Diclorofenil)-4-
oxotiazolidin-2-tiona.

5 17. Un procedimiento según la reivindicación 1,
en el que el compuesto obtenido es 3-(3,5-Diclorofenil)-4-
oxo-5-metiltiazolidin-2-tiona.

18. Un procedimiento según la reivindicación 1,
en el que el compuesto obtenido es el representado por la
fórmula:



donde R, R' y X tienen el significado dado anteriormente.

15 19. Un procedimiento según la reivindicación 1,
en el que el compuesto obtenido es 3-(3,5-Diclorofenil)-4-
oxooxazolidin-2-tiona.

20 20. Un procedimiento según la reivindicación 1,
en el que el compuesto obtenido es 3-(3,5-Dibromofenil)-
5,5-dimetiloxazolidin-2,4-diona.

21. Un procedimiento según la reivindicación 1, en
el que el compuesto obtenido es 3-(3,5-Diyodofenil)-5,5-di-
metiloxazolidin-2,4-diona.

25 22. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la patente de invención que se solicita:
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DEL COMPUESTO DE N-
30 (3,5-DIHALOFENIL)OXAZOLIDINA".

375443 11



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

5 Madrid 15 enero 1.970
 BERNARDO UNGRIA
 P.P.

10

15

20

25

30