



411730

PATENTE DE INVENCION

Ref: O.Z. 27 981.

Int. Cl.: C07D//A01K

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN FUNGICIDA
A BASE DE NUEVOS DERIVADOS DE LA OXAZOLIDINA.

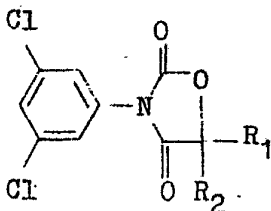
Solicitante: BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en 6700 Ludwigshafen, Re-
pública Federal Alemana.

La presente invención se refiere a nuevos y valio-
sos derivados de oxazolidina con buenas propiedades fungioi-
das que contienen estos compuestos como sustancias activas,
y a su empleo como fungicidas.

5. Ya se conoce el emplear la N-3,5-diclorofeniloxa-



zolidinas, por ejemplo, las N-3,5-diclorofenil-5,5-dimetil-oxazolidin-2,4-diona como fungicida. Esta tiene, sin embargo, un efecto fungicida débil. Se ha descubierto que los derivados de oxazolidina de fórmula general



10. donde R_1 y R_2 pueden ser iguales o significar un resto halógenoalquenoil o un resto alquenoil, R_1 significa adicionalmente hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o R_1 y R_2 juntos significan un resto metileno, tienen un buen efecto fungicida que supera el de las sustancias activas conocidas.

Sean mencionados en detalle los siguientes compuestos:

N-(3,5-diclorofenil)-5-metil-5-(1-bromovinil)-oxazolidin-2,4-diona,

15. N-(3,5-diclorofenil)-5-metil-5-(2-bromopropenil)-2,4-oxazolidindiona,

N-(3,5-diclorofenil)-5-(3-bromopropenil-1l)-2,4-oxazolidindiona,

N-(3,5-diclorofenil)-5-metil-5-vinil-oxazolidin-2,4-diona,

N-(3,5-diclorofenil)-5-metil-5-propenil-oxazolidin-2,4-diona,

20. N-(3,5-diclorofenil)-5-metil-5-(2,2-dimetilvinil)-oxazolidin-2,4-diona,

N-(3,5-diclorofenil)-5-propenil-5-vinil-oxazolidin-2,4-diona,

N-(3,5-diclorofenil)-5-metilen-oxazolidin-2,4-diona; p.f. 1412C.

25. Los nuevos compuestos muestran un efecto muy bueno contra hongos fitopatógenos, así como contra hongos que destruyen los productos industriales, por ejemplo,

Erysiphe graminis



Erysiphe cichoriacearum

Botrytis cinerea

Monilia fructigena

Piricularia oryzae

5. Pellicularia filamentosa

Sclerotinia sclerotiorum

Aspergillus niger

Chaetomium globosum

10. Los nuevos compuestos se pueden emplear tanto contra hongos fitopatógenos como también contra los hongos que se desarrollan sobre productos industriales, por ejemplo, textiles, pinturas y materiales celulósicos. Sirven especialmente para evitar y curar las enfermedades de las plantas que se originan por hongos.

15. Los agentes de la presente invención se pueden emplear como soluciones, emulsiones, suspensiones o agentes de espolvoreo. Las formas de aplicación dependen totalmente de la finalidad de empleo; en todos los casos deben garantizar una fina distribución de la sustancia activa.

20. Para la obtención de soluciones directamente pulverizables se pueden emplear hidrocarburos con puntos de ebullición superiores a 150°C, por ejemplo, tetrahidronaftalina o naftalinas alquiladas, o líquidos orgánicos con puntos de ebullición superiores a 150°C y 1 ó varios grupos funcionales, por ejemplo, el grupo ceto, el grupo éter, el grupo éster, o el grupo amida, estando estos grupos como sustituyentes en una cadena de hidrocarburo o siendo componentes de un anillo heterocíclico.

25. Las formas de aplicación acuosas se pueden preparar de concentrados de emulsión, pastas o polvos humectables (pol-
30.



vos pulverizables) mediante adición de agua. Para la obtención de emulsiones se pueden homogenizar las sustancias como tales o, disueltas en un disolvente, con agentes de humectación o dispersión, por ejemplo, productos de adición de óxido polietilénico en agua o disolventes orgánicos. Pero también se pueden preparar de la sustancia activa, emulsionantes y agentes de dispersión, y eventualmente disolventes, unos concentrados que son adecuados para ser diluidos con agua. Los agentes de espolvoreo se pueden obtener mediante mezcla o mol

5. turación conjuntas de las sustancias activas con un material

10. vehículo sólido, por ejemplo, tierra de infusorios, talco, arcilla o abonos.

Los ejemplos siguientes explican la invención con respecto a la obtención de los compuestos y a su aplicación.

15. Las sustancias activas se pueden mezclar también con un fungicida, insecticida, germicida, regulador del crecimiento o agente desinfectador del suelo.

Ejemplo 1

N-3,5-diclorofenil-5-metil-5-vinil-oxazolidindiona

20. En un aparato agitador se mantienen, durante 6 horas, bajo reflujo, 35 partes de 3,5-diclorofenilisocianato, 26 partes de vinillactato de etilo y 5 partes de trietilamina en 600 partes de benceno. Después de concentrar la mezcla de reacción y retirar la trietilamina, se obtienen cristales in-

25. coloros (42 partes) que se pueden recristalizar en metanol y entonces tienen un punto de fusión de 104 a 105°C.

Ejemplo 2

N-3,5-diclorofenil-5-metil-5-(1-bromovinil)-oxazolidindiona

30. Se mezclan 30 partes de N-3,5-diclorofenil-5-(1,2-dibromoetil)-oxazolidin-2,4-diona (p.f. 147 a 149°C) (obtenida



- 5 -
411730

de N-3,5-diclorofenil-5-metil-5-vinil-oxazolidindiona por reacción con bromo) con 100 partes de benceno con 5 partes de butilato potásico y se agita durante 48 horas a temperatura ambiente. Después de retirar la sal y la base se concentran por evaporación. Se obtienen cristales incoloros del p.f. 90 a 95°C (hexano).

5.

Ejemplo 3

Se agregan las sustancias activas a un caldo de cultivo adecuado optimamente para el crecimiento del hongo *Aspergillus niger*, en cantidades de 100, 75, 50, 25, 10, 5 y 1 parte en peso por millón de caldo de cultivo. Se inyectan en cada caso 20 cc de caldo de cultivo así tratado en matraces de Erlenmeyer de 100 cc con 0,3 miligramos de esporas del hongo *Aspergillus*. Se calientan los matraces durante 120 horas a 36°C y a continuación se enjuicia el desarrollo de hongos, que se presenta preferentemente en la superficie del caldo de cultivo.

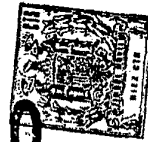
10.

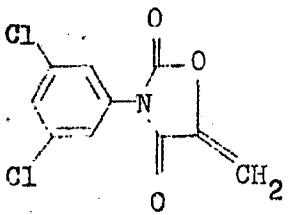
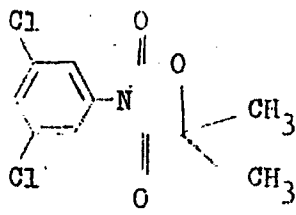
15.

0 = ningún crecimiento de hongos, escalonado hasta 5 = un crecimiento sin inhibición alguna de los hongos (capa de hongos cerrada sobre la superficie del caldo de cultivo)

20.

Sustancia activa	Cantidad de sustancia activa en el caldo de cultivo						
	Partes por millón de partes de caldo de cultivo						
	100	75	50	25	10	5	1
<p>(1)</p>	0	0	0	0	0	2	5



Sustancia activa	Cantidad de sustancia activa en el caldo de cultivo						
	Partes por millón de partes de caldo de cultivo						
	100	75	50	25	10	5	1
	0	0	0	0	3	3	5
 <p>(2)</p>	0	1	2	2	3	3	5
(Agente comparativo) 5. Control (sin tratar)	5	5	5	5	5	5	5

Ejemplo 4

10. Se pulverizan hojas de brotes de cebada cultivada en tiestos con emulsiones acuosas de un 80 % de sustancia activa y un 20 % de emulsionante y se pulverizan, después de secar el revestimiento, con oidios (esporas) del mildiú de la cebada (*Erysipe graminis* var. *hordei*).

15. A continuación se mantienen las plantas de ensayo en el invernadero a temperaturas entre 20 y 22°C y una humedad relativa del aire de un 75 a 80 %. Se determina la medida del desarrollo del mildiú después de 10 días.

0 = ningún ataque, escalonado hasta 5 = ataque total.



Sustancia activa	Ataque de las hojas después de una pulverización con caldo de sustancia activa al... %	
	0,2	0,1
Compuesto 1	0	2
Compuesto 2 (agente comparativo)	4	5
Control (sin tratar)	5	5

5.

Ejemplo 5

Se pulverizan hojas de brotes de pepino, cultivados en macetas, con emulsiones acuosas de un 80 % de sustancia activa y un 20 % de emulsionante y después de secar el pulverizado se espolvorea con oidios (esporas) del mildiú del pepino (*Erysiphe cichoriacearum*). A continuación se mantienen las plantas de ensayo en el invernadero a temperaturas entre 20 y 22°C y una humedad relativa del aire de un 75 a 80 %. Se determina el desarrollo del hongo de mildiú después de 10 días.

0 = ningún ataque, escalonado hasta 5 = ataque total

10.

15.

Sustancia activa	Ataque de las hojas después de una pulverización con caldo de sustancia activa al... %	
	0,2	0,1
Compuesto 1	0	2
Compuesto 2 (agente comparativo)	4	5
Control (sin tratar)	5	5

20.

Ejemplo 6

Se mezclan 90 partes en peso del compuesto 1 con 10 partes en peso de N-metil- α -pirrolidona y se obtiene una solución que es adecuada para ser empleada en forma de gotas peque



411730

nísimas.

Ejemplo 7

5. Se disuelven 20 partes en peso del compuesto según el ejemplo 2 en una mezcla que se compone de 80 partes en peso de xileno, 10 partes en peso del producto de adición de 8 a 10 moles de óxido etilénico con un mol de N-monoetanolamida de ácido oléico, 5 partes en peso de sal cálcica del ácido dodecibencenosulfónico y 5 partes en peso del producto de adición de 40 moles de óxido etilénico, con un mol de aceite de ricino. Vertiendo y distribuyendo finamente la solución en 10. 100.000 partes en peso de agua se obtiene una dispersión acuosa que contiene un 0,02 % en peso de sustancia activa.

Ejemplo 8

15. Se disuelven 20 partes en peso del compuesto según el ejemplo 1 en una mezcla que se compone de 40 partes en peso de ciclohexanona, 30 partes en peso de isobutanol, 20 partes en peso del producto de adición de 7 moles de óxido etilénico con un mol de isooctilfenol y 10 partes en peso del producto de adición de 40 moles de óxido etilénico con un mol de aceite de ricino. Vertiendo y distribuyendo finamente la solución en 20. 100.000 partes en peso de agua se obtiene una dispersión acuosa que contiene un 0,02 % en peso de sustancia activa.

Ejemplo 9

25. Se disuelven 20 partes del compuesto según el ejemplo 2 en una mezcla que se compone de 25 partes en peso de ciclohexanol, 65 partes en peso de una fracción de aceite mineral del p.eb. 210 a 280°C y 10 partes en peso del producto de adición de 40 moles de óxido etilénico con un mol de aceite de ricino. Vertiendo y distribuyendo finamente la solución en 30. 100.000 partes en peso de agua se obtiene una dispersión



acuosa que contiene un 0,02 % en peso de sustancia activa.

Ejemplo 10

5. Se mezclan bien 20 partes en peso de la sustancia activa según el ejemplo 1 con 3 partes en peso de la sal sódica del ácido diisobutilnaftalin- α -sulfónico, 17 partes en peso de la sal sódica de un ácido lignin-sulfónico de una lejía sulfúrica de desecho y 60 partes en peso de gel de ácido silícico pulverulento y se moltura en un molino de martillo. Repartiendo finamente la mezcla en 20.000 partes de agua se obtiene un
10. caldo pulverizable que contiene un 0,1 % en peso de sustancia activa.

Ejemplo 11

15. Se mezclan intimamente 3 partes en peso del compuesto 1 con 97 partes en peso de caolina finamente particulada. De esta manera se obtiene un agente espolvoreable que contiene un 3 % en peso de sustancia activa.

Ejemplo 12

20. Se mezclan intimamente 30 partes en peso del compuesto 1 con una mezcla de 92 partes en peso de gel de ácido silícico pulverulento y 8 partes en peso de aceite de parafina que se pulverizó sobre la superficie de este gel de ácido silícico. De esta manera se obtiene un preparado de la sustancia activa con buena adhesión.

N O T A

=====

25. Describa suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento
30. corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania



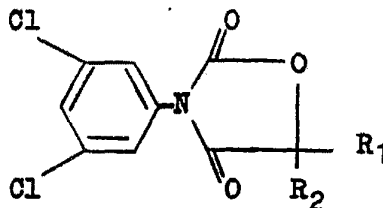
con el nº P 22 07 576.9 de 18 de febrero de 1.972, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que concedan los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN FUNGICIDA A BASE DE NUEVOS DERIVADOS DE LA OXAZOLIDINA; caracterizándose por lo siguiente:

5.

10.

1ª.- Procedimiento para la obtención de un fungicida a base de nuevos derivados de la oxazolidina, caracterizado porque en una primera etapa se hacen reaccionar 3,5-diclorofenilisocianato y ésteres de ácido láctico sustituido, en presencia de aminas terciarias, para obtener un derivado de oxazolidina de fórmula general:

15.



20.

donde R_1 y R_2 son iguales o diferentes y significan un resto halógeno-alquénilo o un resto alquénilo, R_1 adicionalmente significa hidrógeno o un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o R_1 y R_2 juntos significan un resto metileno; y en una segunda etapa se mezcla un 0,1 a 90 % del derivado de oxazolidina, obtenida en la primera etapa, con un 10 a 99,9% de un material de carga sólido o líquido.

25.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque adicionalmente se mezcla con un 0,01 a 10 % en peso de un agente humectante o dispersante.

30.

3ª.- Procedimiento para la obtención de un fungici

da a base de nuevos derivados de la oxazolidina, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 11 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT

160. 1975

I. GOMEZ AGUIRRE Y CASSET
p. p. Firmador: J. Suarez Diaz

