

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

(10) ES	(11) NUMERO	(15) A1
(21)	445.141	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	13 FEB. 1976	



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

(30) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(31) FECHA	(32) PAIS
CI-1544	13 Febrero 1975	Hungría
<b>12 MAYO 1977</b>		
(41) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO7D, A01N	---
(52) TITULO DE LA INVENCION		
"Procedimiento para la preparacion de compuestos fungicidas oxadiazólicos"		
(71) SOLICITANTE (S)		
CHINON GYÓGYSZER ÉS VEGYÉSZETI TERMÉKEK GYÁRA R.T.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
1-5, Tó utca, Budapest IV, Hungría		
(72) INVENTOR (ES)		
Jenő Seres, Tódor Pfliegel, Zsuzsa Jászay, Erzsébet Radványi y Lajos Ferenczy		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
M. Carell Suñol		

15094-77 - AG/Czj  
EX-HU-II

UNE A-4 MOD 1

UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

**POOR  
QUALITY**

nº 445.141

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

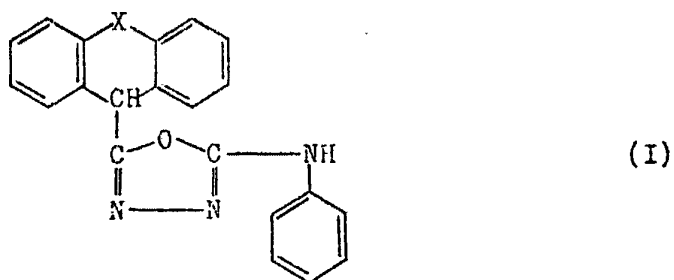
por VEINTE años

solicitada en España a favor de CHINOIN GYÓGYSZER ÉS  
VEGYÉSZETI TERMÉKEK GYÁRA R.T., de nacionalidad húngara, do-  
miciliada en 1-5, Tó utca, Budapest IV, Hungría, por "Proce-  
dimiento para la preparación de compuestos fungicidas oxa-  
diazólicos", con prioridad de la solicitud húngara (CI-1544  
de fecha 13 febrero 1975. - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere, de manera gene-  
ral, a combinaciones fungicidas que contienen un compuesto  
5. de la Fórmula general I: - - - - -



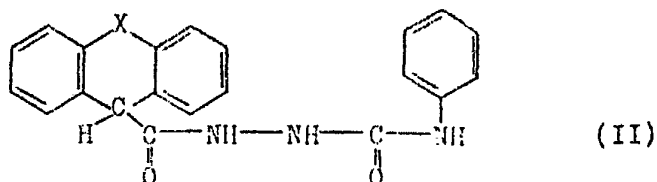
en la que X representa un átomo de oxígeno o un enlace de va

lencia, como ingrediente activo, y un adecuado diluyente o vehículo inerte, sólido o líquido. - - - - -

5. Los compuestos de la fórmula general I han demostrado presentar una notoria actividad fungicida y las enfermedades provocadas por *Phytophthora infestans* de Bary son especialmente susceptibles al control por parte de los mismos. - - - - -

10. La concentración del ingrediente activo de la fórmula general I en combinaciones proporcionadas por la invención se hallarán preferentemente dentro de la gama de 0,5 a 96%. - - - - -

15. Más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos de la fórmula general I, que actúan como ingredientes activos en combinaciones fungicidas, por reacción de un compuesto de la fórmula general II: - - - - -



con un agente deshidratante. Los agentes deshidratantes preferidos son oxiclورو de fósforo, triclورو de fósforo, ácido polifosfórico, clورو de tionilo, clورو de oxalilo. Se prefiere el oxiclورو de fósforo. - - - - -

El disolvente utilizado se halla, preferentemente, en exceso respecto al agente deshidratante. - - - - -

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

5. Según el procedimiento proporcionado por la invención, se preparan compuestos de la fórmula general I por adición de un compuesto de la fórmula general II, gota a gota, a un exceso de agente deshidratante y por ebullición suave de la mezcla de reacción. El aislamiento del producto se realiza por evaporación de la mezcla y por el vertido del residuo en agua. - - - - -

Los compuestos de la fórmula general I son particularmente eficaces para el control de enfermedades fúngicas de las plantas, tales como el tizón tardío de la patata y del tomate. - - - - -

15. Las concentraciones inhibitoras mínimas de los compuestos de la fórmula general I determinadas por el uso del método descrito en el Ejemplo 3 son como sigue: - - - - -

Compuesto	X	Concentración inhibitora mínima $\mu$ /ml
1	átomo de oxígeno	12,5
2	enlace de valencia	25,0

Los compuestos de la fórmula II utilizados como ma

teriales de partida en el procedimiento proporcionado por la invención son compuestos nuevos y su preparación se reivindica en la memoria de la solicitud de patente húngara nº CI-1518. - - - - -

5. Los compuestos de la fórmula II pueden también utilizarse contra *Phytophthora infestans* de Bary incluso a pequeñas concentraciones y esta actividad es muy selectiva. La desventaja de los mencionados compuestos es que son ligeramente solubles lo que provoca dificultades al disponerlos en forma de agentes protectores de plantas. - - - - -

10. Los compuestos de la fórmula general I, fabricados según el procedimiento proporcionado por la invención, son muy solubles. - - - - -

15. Los compuestos de la fórmula general I pueden aplicarse según varias formulaciones, incluyendo disoluciones, emulsiones, suspensiones, volvos, pulverizaciones de polvo, pastas y gránulos, junto con los adecuados vehículos u otros materiales subsidiarios, tales como polvos inertes, agentes superficialmente activos y/o líquidos orgánicos. Como vehículo puede utilizarse, por ejemplo, atapulgita absorbente. Otros posibles vehículos son los caolines relativamente no absorbentes, la tierra de silicio, harina de cáscaras, harina de madera, ácido silícico sintético, silicato potásico y otros sólidos inertes. Las combinaciones se preparan por métodos conocidos en sí según la práctica convencional, por

20.

25.

ejemplo por mezcla de los ingredientes activos con vehículos, es decir disolventes líquidos, y/o con vehículos y opcionalmente con agentes de actividad superficial, es decir con agentes emulsionantes y/o dispersantes. - - - - -

5. Los disolventes líquidos preferidos son hidrocarburos aromáticos, por ejemplo xilol y benceno, parafinas, tales como fracciones de aceites minerales, alcoholes disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida, dimetilsulfóxido y agua. - - - - -

10. Los agentes emulsionantes pueden incluir agentes no iónicos y aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno de ácidos grasos, derivados de polioxietileno de éteres alcohólicos, por ejemplo éter de alquilarilpoliglicol, alquil sulfonatos y arilsulfonatos. - - - - -

15. Los dispersantes adecuados son, por ejemplo, lignina, aguas residuales de sulfito y metilcelulosa. - - - - -

20. Los siguientes ejemplos son ilustrativos de la manera en que puede llevarse a la práctica el procedimiento de la invención pero no deben interpretarse como limitadores del procedimiento de la invención. - - - - -

EJEMPLO 1

Se introdujeron 20 g (0,056 mol) de 1-(xanteno-9-carbonil)-4-fenilsemicarbazona en 120 ml de oxiclozuro de

5. fósforo agitados, mantenidos a 5-8°C. La mezcla se hirvió suavemente durante 2 horas y se concentró a la mitad del volumen. El residuo se vertió en hielo y el producto precipitado se filtró y se lavó hasta la neutralidad con agua. Se obtuvieron 18,5 g (92,2%) de 2-(9-xantenil)-5-fenilamino-1,3,4-oxadiazol. La recristalización a partir de etanol, con un volumen de 120 veces, proporcionó 13,3 g (81,8%) del anterior compuesto que fundía a 240-242°C. - - - - -

10. Análisis: Calculado: C : 77,54%, H : 4,62%, N : 12,92%,  
Hallado : C : 76,88%, H : 4,68%, N : 12,83%.

EJEMPLO 2

15. Se introdujeron 20 g (0,058 mol) de 1-(fluoreno-9-carbonil)-4-fenilsemicarbazuro en 120 ml de oxiclóruo de fósforo agitados, mantenidos a 5-8°C. La mezcla se hirvió suavemente durante 2 horas y se concentró a la mitad del volumen. El residuo se vertió sobre hielo y el producto precipitado se filtró y se lavó hasta la neutralidad. - - - - -

20. Se obtuvieron 18,5 g (97,5%) de 2-(9-fluorenil)-5-fenilamino-1,3,4-oxadiazol, con un punto de fusión de 186-195°C. La recristalización a partir de una mezcla 1:1 de agua y etanol absoluto proporcionó 15,5 g (81,8%) del mencionado producto, que fundía a 188-191°C. - - - - -

Análisis: Calculado: C : 77,54%, H : 4,62%, N : 12,92%,  
Hallado : C : 76,88%, H : 4,68%, N : 12,83%.

EJEMPLO 3

5. Se disolvieron ingredientes activos en sulfóxido de dimetilo y se introdujeron en extracto de levadura y medio de guisantes, respectivamente, de modo que su concentración no se dejara sobrepasar 50.  $\mu\text{g}/\text{ml}$  y la concentración máxima de sulfóxido de dimetilo fue de 1%. Por sucesivas diluciones de esta mezcla con agua se obtuvo una serie de disoluciones. Después de congelación del medio se inoculó *Phytophthora micella* criada en medio de guisantes, de 7 días, sobre el mismo y se incubó a 18-20°C durante 3 días y se determinó la concentración mínima que es suficiente para provocar una inhibición total del crecimiento. Los ensayos se realizaron a valores de pH de 5 y 7. - - - - -
- 10.

EJEMPLO 4

15. Se pulverizó un compuesto para proporcionar granos menores de 1  $\mu$  y se dispuso en forma de pulverización de polvos que tenían un 20-70% de ingrediente activo. El agente superficialmente activo utilizado era una mezcla de Tensiofix Lx Sp y Tensiofix Wp (aniónico) en una relación de 2:3. El agente superficialmente activo era de 5-10% del ingrediente activo. - - - - -
- 20.

EJEMPLO 5

25. Una suspensión-emulsión de una combinación fungicida se preparó mezclando los siguientes componentes en las relaciones dadas: - - - - -

	% en peso
2-(9-xantenil)-5-fenilamino-1,3,4-oxadiazol	20
Laurilsulfato sódico	4
Tensiofix BS	4
5. Tensiofix 2S	4
Tetralina	68
	<hr/>
	100

EJEMPLO 6

10. Una suspensión-emulsión de una combinación fungicida se preparó mezclando los siguientes componentes en las relaciones dadas: - - - - -

	% en peso
2-(9-xantenil)-5-fenilamino-1,3,4-oxadiazol	30
Laurilsulfato sódico	4
15. Tensiofix BS	4
Tensiofix 2S	4
Tetralina	58
	<hr/>
	100

EJEMPLO 7

Una suspensión-emulsión de una combinación fungicida se preparó mezclando los siguientes componentes en las relaciones dadas: - - - - -

	% en peso
2-(9-fluorenil)-5-fenilamino-1,3,4-oxadiazol	20
Laurilsulfato sódico	4
Tensiofix BS	4
5. Tensiofix 2S	4
Tetralina	58
	<hr/> 100

EJEMPLO 8

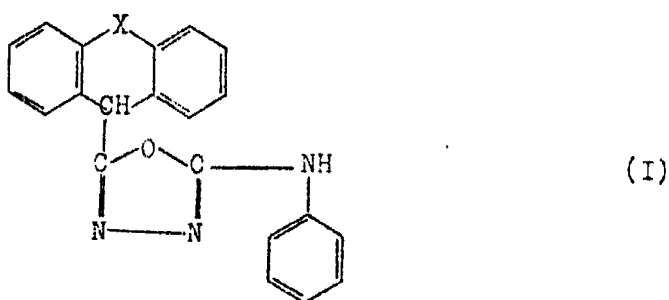
10. Una suspensión-emulsión de una combinación fungicida se preparó mezclando los siguientes componentes en las relaciones dadas: - - - - -

	% en peso
2-(9-fluorenil)-5-fenilamino-1,3,4-oxadiazol	30
Laurilsulfato sódico	4
15. Tensiofix BS	4
Tensiofix 2S	4
Tetralina	58
	<hr/> 100

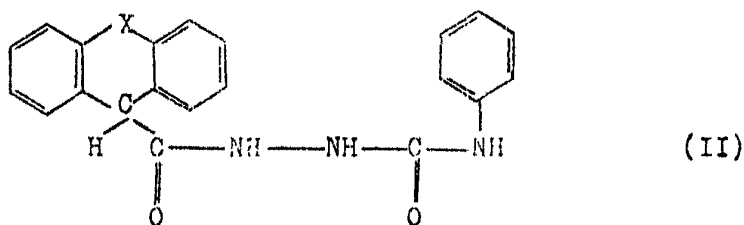
A los efectos consiguientes se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la preparación de compuestos fungicidas oxadiazólicos, de la fórmula general I: - - -



5. en que X representa un átomo de oxígeno o un enlace de valencia, caracterizado porque comprende hacer reaccionar compuestos de la fórmula general II: - - - - -



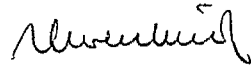
-en que X tiene el significado dado anteriormente- con un agente deshidratante. - - - - -

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el reaccionante utilizado en la deshidratación es oxiclорuro de fósforo. - - - - -

3.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS FUNGICIDAS OXADIAZOLICOS". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de once hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 13 FEB. 1976  
P.A. M. CURELL SUÑOI



mcm.