

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10 ES

11

21

22

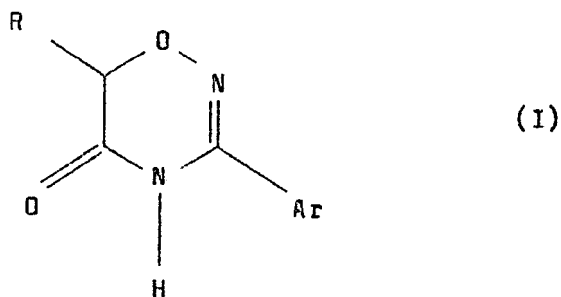
FECHA DE PRESENTACION

451145

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES:		
61 NUMERO	62 FECHA	63 PAIS
75 27.885	2 de Septiembre de 1975	Francia
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO7D; A01N	
64 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DE OXADIAZINA-1,2,4 ONA-5.		
71 SOLICITANTE (S)		
PHILAGRO, S.A.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
14-20 rue Pierre Baizet 69009 LYON, Francia.		
72 INVENTOR (ES)		
73 TITULAR (ER)		
74 REPRESENTANTE		
D. Jaime Gómez-Acebo y Modet.		

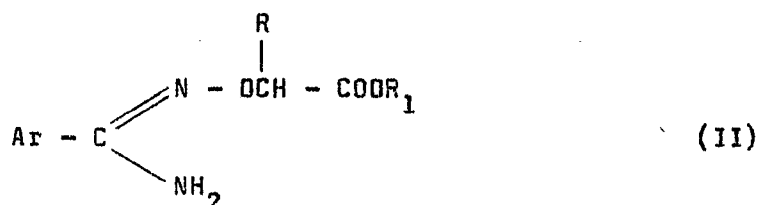
La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de nuevos derivados de oxadiazina-1,2,4 o su-5 de fórmula general:



5 En la fórmula general (I), R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene 1 a 4 átomos de carbono o fenilo, Ar representa un radical fenilo sustituido por 1 a 3 sustituyentes idénticos o diferentes, seleccionados entre los átomos de halógeno y los radicales alquilos que contie-  
 10 nen 1 a 4 átomos de carbono hidroxilo, alquinoxilos cuya parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono, alquiltio cuya parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono, alquilsulfinilo cuya parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono, alquilsulfonilo cuya parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono, trifluormetilo, trifluormetoxi, trifluormetiltio, carboxi, alquiloxicarbonylo cuya parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono, nitro, amino, alquilamino cuya parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono, dialquilamino del cual cada parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono, acilamino cuya parte acilo contiene 1 a 4 átomos de carbono, alquiloxicarbonilamino cuya parte alquilo con-  
 15 tiene 1 a 4 átomos de carbono, azido, alcanilo que contiene 1 a  
 20

4 átomos de carbono, sulfamilo, dialquilsulfamilo del cual cada parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono o fenilo, o un radical heterocíclico aromático de 5 anillos de cadena que contiene como heteroátomo un átomo de oxígeno, de azufre o de nitrógeno, eventualmente sustituido por un átomo o radical seleccionado entre los átomos de halógeno, conteniendo los radicales alquilo 1 a 4 átomos de carbono, fenilalquilo cuya parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono, alquilo oxilo cuya parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono o alquiltio cuya parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono.

Según la invención, los nuevos productos de fórmula general (I) pueden prepararse por ciclización de un producto de fórmula general:



Procedimiento A

en la cual Ar y R se definen como anteriormente, y  $R_1$  representa un radical alquilo que contiene 1 a 4 átomos de carbono.

Generalmente, la ciclización se efectúa por caldeo en medio básico. Es particularmente ventajoso operar en un disolvente orgánico tal como piridina o bien en un alcohol como etanol en presencia de un alcoholato alcalino como metilato o etilato sódico.

Los productos de fórmula general (II) pueden obtenerse según uno de los métodos siguientes:

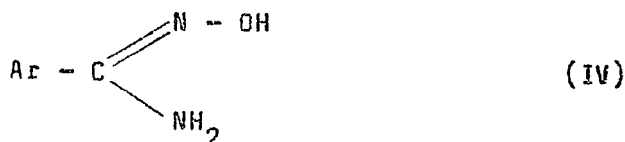
I - Por acción de un  $\alpha$ -halogenoéster de fórmula

general:



en la cual R y R<sub>1</sub> se definen como anteriormente e Y representa un átomo de halógeno sobre una amidoxina de fórmula general:

5



en la cual Ar se define como anteriormente.

La reacción se efectúa generalmente en el seno de un disolvente hidro-orgánico tal como una mezcla etanol-agua o dimetilformamida-agua en presencia de un agente alcalino de condensación tal como sosa, potasa o un hidróxido de tetraalquilamónio y a una temperatura comprendida entre 20 y 80° C. En ciertos casos, esta reacción permite obtener directamente el compuesto ciclizado (I) sin pasar por el compuesto intermedio II.

15

Los productos de fórmula general (IV) pueden obtenerse por acción de hidroxilamina sobre un nitrilo de fórmula general:



en la cual Ar se define como anteriormente.

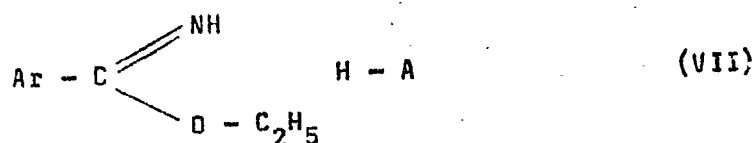
20

Generalmente, la reacción se efectúa en un disolvente orgánico tal como etanol acuoso a una temperatura comprendida entre 20 y 80° C.

2 - Por acción de un  $\alpha$ -aminoéster de fórmula general:



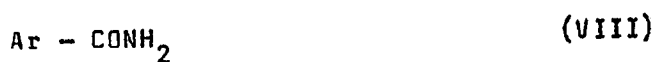
5 en la cual R y R<sub>1</sub> se definen como anteriormente sobre una sal de iminoéster de fórmula general



10 en la cual Ar se define como anteriormente y H-A representa una molécula de ácido clorhídrico (HCl) o de ácido fluobórico (BF<sub>4</sub>H).

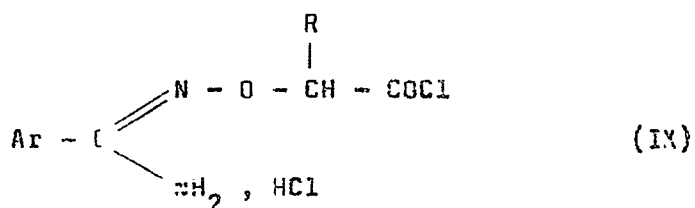
Generalmente, la reacción se efectúa en un disolvente orgánico básico tal como piridina a una temperatura próxima a los 20° C.

15 La sal de iminoéster de fórmula general (VII) puede obtenerse por acción de etanol clorhídrico sobre un nitrilo de fórmula general (V) o por acción de fluorborato de trietiloxonio (sal de Merwein) sobre una amida de fórmula general:



en la cual Ar se define como anteriormente.

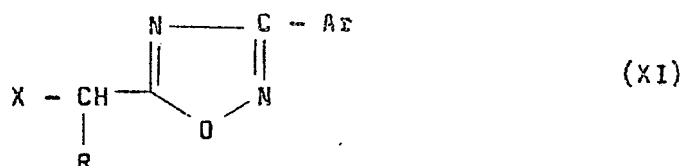
3 - Por acción de un compuesto de fórmula:



sobre un compuesto de fórmula  $\text{R}_1\text{OH}$  (X), definiéndose Ar, R y  $\text{R}_1$  como anteriormente. La reacción se efectúa por caldeo del compuesto (IX) en presencia del alcohol (X).

5 Según la invención, los nuevos productos de fórmula la general (I) pueden obtenerse igualmente por acción de un  $\alpha$ -aminoxidéster de fórmula general (VI) sobre una sal de iminoxidéster de fórmula general (VI) operando en un disolvente orgánico básico tal como piridina al reflujo (Procedimiento B).

10 Según la invención, los nuevos productos de fórmula la general (I) pueden también obtenerse por tratamiento de un producto de fórmula general:



15 en la cual R y Ar se definen como anteriormente y X representa un átomo de halógeno, con preferencia un átomo de cloro o de bromo, por un hidróxido alcalino en solución acuosa (Procedimiento C).

Los productos de fórmula general (XI) pueden obtenerse por acción de un cloruro de ácido de fórmula general:



en la cual R y X se definen como anteriormente sobre una amido-  
xima de fórmula general (IV).

5                    Generalmente, la reacción se efectúa en un disol-  
vente orgánico tal como dioxano y tolueno en presencia de piri-  
dina.

Los nuevos productos de fórmula general (I) pueden  
eventualmente purificarse por métodos fisicoquímicos tales como  
cristalización o cromatografía.

10                    Los productos según la presente invención mues-  
tran propiedades notables que les hacen particularmente útiles  
en el campo agrícola.

15                    Cuando se utilizan a dosis comprendidas entre 1 y  
100 g/hl de agua, presentan propiedades fitohormonales particu-  
larmente interesantes. En este caso, poseen acciones auxínicas  
análogas a las del ácido indolilacético o de los derivados de  
los ácidos fenoxiacéticos. Son útiles esencialmente para favore-  
cer la fructificación de ciertas plantas (tomates), impedir la  
caída de las hojas o de los frutos o también para aumentar la  
20                    formación de las raíces.

                    Cuando se utilizan a dosis comprendidas entre 0,5  
y 5 kg/ha, los productos según la invención muestran propieda-  
des herbicidas en particular sobre las dicotiledóneas tanto en  
pre como en post-recolección.

25                    La presente invención se refiere igualmente a las  
composiciones para uso agrícola que contienen como producto ac-  
tivo al menos un derivado de fórmula general (I) en asociación  
con un soporte y/o un agente tensioactivo y eventualmente uno o

varios coadyuvantes compatibles con el o los productos activos y utilizables en agricultura. Estas composiciones pueden contener otros pesticidas compatibles tales como fungicidas o insecticidas. En estas composiciones, el contenido en producto activo puede estar comprendido entre 0.005 y 95 % en peso.

El término "soporte", según el sentido que se le da en la presente descripción, designa una materia, orgánica o mineral, natural o sintética, con la cual se asocia la materia activa para facilitar su aplicación a la planta, a los granos o a la tierra, o su transporte, o su manipulación. El soporte puede ser sólido (arcillas, silicatos naturales o sintéticos, resinas, ceras, fertilizantes sólidos...) o fluido (agua, alcoholes, cetonas, fracción de petróleo, hidrocarburos clorados, gases licuados).

El agente tensioactivo puede ser un agente emulsificador, dispersante o humectante, cada uno de los cuales puede ser iónico o no iónico. Pueden citarse, por ejemplo, sales de ácidos poliacrílicos, ácidos lignina sulfónicos, condensados de óxido de etileno sobre alcoholes grasos, ácidos grasos o aminas grasas.

Las composiciones según la invención pueden prepararse bajo la forma de polvos humectables, polvos para empolvado, granulados, soluciones, concentrados emulsionables, emulsiones, concentrados en suspensión y aerosoles.

Los polvos humectables se preparan habitualmente de manera que contienen de 20 a 95 % en peso de materia activa y contienen habitualmente, además de un soporte sólido, de 0 a 5 % de agente humectante, de 3 a 10 % en peso de un agente dispersante, y cuando es necesario de 0 a 10 % en peso de uno o de estabilizantes y/o otros aditivos, como agentes de penetración,

adhesivos o agentes anti-grumo, colorantes, etc.

5 Los polvos para empolvado se preparan habitualmente en forma de un concentrado en polvo que posee una composición similar a la de un polvo humectable, pero sin agente dispersante, y se diluyen en el lugar de utilización con ayuda de una cantidad complementaria de soporte sólido de modo que se obtiene una composición que contiene habitualmente de 0,5 a 10 % en peso de materia activa.

10 Los concentrados emulsionables aplicables en pulverización contienen habitualmente, además del disolvente y, cuando es necesario, un codisolvente, de 10 a 50 % en peso/volumen de materia activa, de 2 a 20 % en peso/volumen de agentes emulsionadores y de 0 a 20 % en peso/volumen de aditivos apropiados, como estabilizantes, agentes de penetración, inhibidores de corrosión, y colorantes y adhesivos.

15 Los concentrados en suspensión, igualmente aplicables en pulverización, se preparan de manera que se obtiene un producto fluido estable que no se deposita y contienen habitualmente de 10 a 75 % en peso de materia activa, de 0,5 a 15 % en peso de agentes tensioactivos, de 0,1 a 10 % en peso de agentes anti-sedimento como coloides protectores y agentes tixotrópicos, de 0 a 10 % en peso de aditivos apropiados, como antiespumantes, inhibidores de corrosión, estabilizantes, agentes de penetración y adhesivos, y como soporte, agua o un líquido orgánico en el cual la materia activa es sensiblemente insoluble; ciertas  
20 materias sólidas orgánicas o sales minerales pueda disolverse en el soporte para ayudar a impedir la sedimentación o como anti-gels para el agua.

25 Dispersiones y emulsiones acuosas, por ejemplo  
30 composiciones obtenidas diluyendo con ayuda de agua un polvo

humectable o un concentrado emulsionable según la invención, se hallan comprendidas también en el marco general de la presente invención. Estas emulsiones pueden ser del tipo agua-en-aceite o del tipo aceite-en-agua y pueden tener una consistencia espesa como la de una "mayonesa".

Para una aplicación denominada "de muy bajo volumen" con una pulverización en gotitas muy finas, se preparan soluciones en disolventes orgánicos que contienen de 70 a 95 % de materia activa.

Las composiciones según la invención pueden contener otros ingredientes, por ejemplo, coloides protectores, adhesivos o espesantes, agentes tixótrópos, estabilizantes o secuestrantes así como otras materias activas conocidas de propiedades pesticidas, en particular insecticidas o fungicidas.

A título de ejemplo, he aquí la composición de un polvo humectable, expresándose los porcentajes en peso:

- materia activa	50 %
- lignosulfonato de calcio (defloculante)	5 %
isopropilnaftaleno sulfonato (humectante)	1 %
- sílice anti-grumo	5 %
- carga (caolín)	39 %

Los ejemplos siguientes, facilitados a título no limitativo, muestran la forma de utilización de la invención.

#### Ejemplo 1: Procedimiento B

Se mantiene en ebullición, con agitación, durante 16 horas, 47,8 g. de clorhidrato de cloro-4 benzimidato de etilo, 34 g. de clorhidrato de amino-axiacetato de etilo y 820 cm<sup>3</sup> de piridina anhidra. Se evapora la piridina bajo presión reducida (20 mm. de mercurio) y después se recupera el concentrado

con 600 cm<sup>3</sup> de acetato de etilo y 300 cm<sup>3</sup> de agua.

Se decanta la fase orgánica y después se lava con 3 veces 100 cm<sup>3</sup> de agua.

5 Después de secado en sulfato sódico anhidro se evapora el disolvente bajo presión reducida (20 mm. de mercurio). El residuo sólido es recuperado por 100 cm<sup>3</sup> de óxido de isopropilo, separándose los cristales por filtración.

Se obtiene así 24,1 g. de (cloro-4 fenil)-3 dihidro-5,6 4H-oxadiazina-1,2,4 ona-5.

10 Tras recristalización en 7 partes, en volumen, de etanol, el producto funde a 170° C.

El clorhidrato de cloro-4 bencimidato de etilo, utilizado como materia prima, puede prepararse según L. WEINTRAUB, S.R. OLES et N. KALISH, J. Org. Chem. 33, 7679 (1963).

15


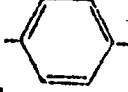
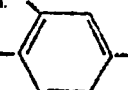
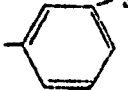
#### EJEMPLO 2

Operando como en el ejemplo I pero a partir de clorhidrato de cloro-2 bencimidato de etilo y de clorhidrato de aminoxiacetato de etilo, se obtiene, con un rendimiento de un 80 %, (cloro-2 fenilo)-3 dihidro-5,6 4H-oxadiazina-1,2,4 ona-5 que funde a 132° C.

20

#### EJEMPLOS 3 a 6

Operando como en el ejemplo I, a partir de primeras materias convenientes, se obtienen los productos siguientes:

Ejemplos No.	Ar	R	Rendimiento	P.F. °C después recristal.
3	 OH	H	66 %	251
4	 OCH <sub>3</sub>	H	63 %	212
5	 Cl Cl	H	58 %	179
6	 SCH <sub>3</sub>	H	67 %	128 .../...

EJEMPLO 7: Procedimiento A

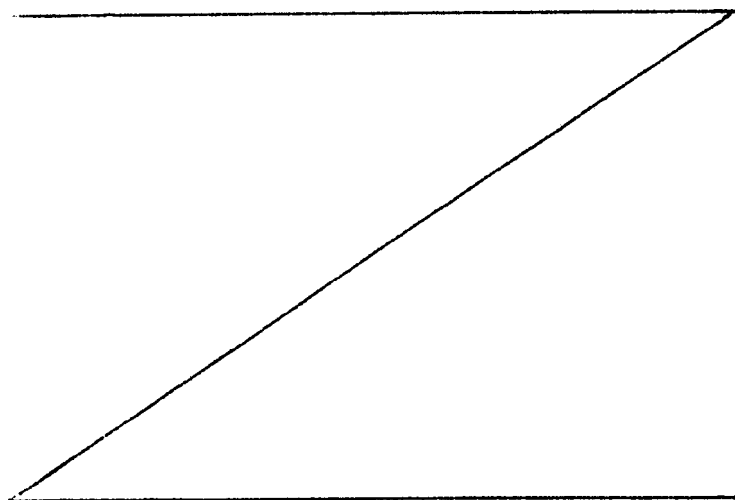
Se agita, a temperatura ambiente, durante 3 horas, 14,1 g. de O-etoxicarbonilmetil-(cloro-5 tieneno) carboxamidoxi  
ma-2 y 2,9 g. de metilato de sodio seco en 140 cm<sup>3</sup> de etanol.  
5 Se evapora el etanol bajo presión reducida y después se recupera el residuo con 100 cm<sup>3</sup> de agua destilada.



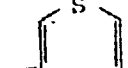

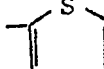
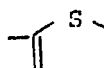

Se acidifica la solución así obtenida por adición de 54 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico N. Los cristales blancos formados se separan por filtración y después se lavan con agua.


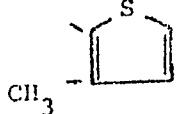
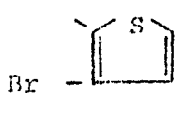
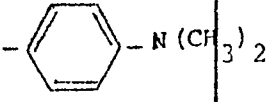
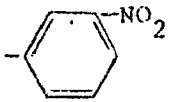
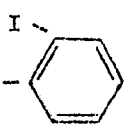
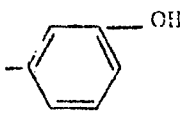
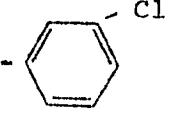
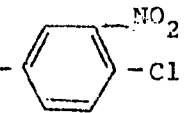
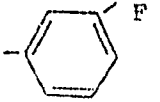
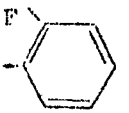
10 Después de secado, se obtiene 10,7 g. de (cloro-5 tienil-2)-3 dihidro-5,6 4H-oxadiazina-1,2,4 ona-5 que funde a 210° C.

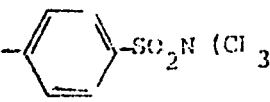
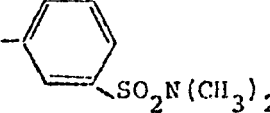
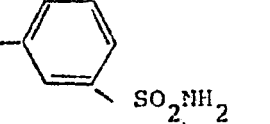
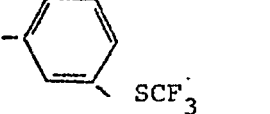
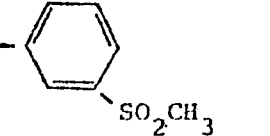
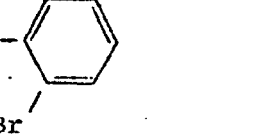
EJEMPLOS 8 a 31

15 Operando como en el ejemplo 7, a partir de las materias primas convenientes, se obtienen los productos siguientes:



Ejemplos Nos.	Ar	$\alpha$	Rendimiento	P.F. °C tras recristal.
8		H	72 %	180
9		-CH <sub>3</sub>	87 %	187
10		H	96 %	183
11		H	77 %	186
12	 Cl	H	90 %	210
13	 CH <sub>3</sub>	H	92 %	215
14		H	69 %	143 .../...

Ejemplos Nos.	Ar	R	Rendimiento	P.F. °C tras recristal.
15		H	91 %	261
16		H	89 %	100
17		H	89 %	127
18		H	81 %	210
19		H	90 %	210
20		H	84 %	146
21		H	73 %	184
22		H	81 %	130
23		H	68 %	203
24		H	76 %	148
25		H	71 %	126

Ejemplos Nos.	Ar	R	Rendimiento	P.F. °C tras recristal.
26		H	81 %	190
27		H	93 %	164
28		H	64 %	
29		H	76 %	132
30		H	97 %	203
31		H	77 %	123

EJEMPLO 32

Este ejemplo describe la preparación por medio del procedimiento C de (tienil-2)-3 dihidro-5,6 4H-oxadiazina-1,2,4 ona-5.

5 Este mismo compuesto ya ha sido descrito en el ejemplo 8, siendo en este caso el procedimiento utilizado el procedimiento A.

10 A una solución de 1,42 g. de tiopeno carboxamidoxima-2 en 20 cm<sup>3</sup> de dioxano, se agrega gota a gota en 10 minutos 1,13 g. de cloruro de cloroacetilo. El precipitado blanco obtenido se disuelve por adición de 3 cm<sup>3</sup> de piridina a la mezcla reaccional. Tras 16 horas a una temperatura próxima a los 20º C., se separa un aceite parduzco. Se evaporan los disolventes a una temperatura próxima a los 20º C. bajo una presión reducida (40 mm. de mercurio y después 1 mm. de mercurio), y luego se recupera el concentrado con 10 cm<sup>3</sup> de agua. El precipitado obtenido se separa por filtración y se lava con 2 veces 5 cm<sup>3</sup> de agua. Tras el secado, se obtiene 1,1 g. de O-cloroacetil tiopeno carboxamidoxima-2 que funde a 156º C.

20 Se disuelve 1 g. de O-cloroacetil tiopeno carboxamidoxima-2 en 20 cm<sup>3</sup> de tolueno y se caldea a reflujo durante 16 horas. Tras decoloración con negro animal, se concentra la solución bajo presión reducida (20 mm. de mercurio) y los cristales que se depositan se secan a presión reducida (1 mm. de mercurio) a una temperatura próxima a los 20º C. Se obtiene así 0,9 g. de clorometil-5 (tienil-2)-3 oxadiazol-1,2,4 que funde a 57º C.

30 Se disuelva 0,67 g. de clorometil-5 (tienil-2)-3 oxadiazol-1,2,4 en 5 cm<sup>3</sup> de dimetilformamida. A la solución obtenida, se agregan 5 cm<sup>3</sup> de una solución acuosa de sosa 2N y se

agita durante 30 minutos. Se acidifica con 0,9 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico 11N, se filtran los cristales obtenidos y se lavan con 4 veces 10 cm<sup>3</sup> de agua.

Tras la desecación, se obtiene 0,46 g. de (tienil-2)-3 dihidro-5,6 4H-oxadiazina-1,2,4 ona-5 que funde a 180° C.

### EJEMPLO 33

El compuesto descrito en este ejemplo ha sido preparado según una variante del procedimiento A haciendo reaccionar directamente un  $\alpha$ -halogenoéster de fórmula general (III) sobre una amidoxima de fórmula general (IV). En este caso, el producto intermedio (II) no ha sido identificado y se produce simultáneamente la reacción del compuesto (III) sobre el compuesto (IV) y la ciclización del producto resultante.

A 200 cm<sup>3</sup> de una solución etanólica de soes 2N, se agrega 28,4 g. de tiofeno carboxamidoxima-2 y después, en 30 minutos, una solución de  $\alpha$ -bromobutirato de etilo en 200 cm<sup>3</sup> de etanol. Se deja agitar la mezcla reaccional durante 16 horas, y después se destila el alcohol a una temperatura próxima a los 25° C. bajo presión reducida (20 mm. de mercurio). El residuo obtenido es recuperado por 200 cm<sup>3</sup> de agua y 100 cm<sup>3</sup> de éter. Se decanta y lava la fase orgánica con 100 cm<sup>3</sup> de agua. Los jugos acuosos son reunidos y acidificados por 14 g. de ácido cítrico. Se obtiene un precipitado que se aísla por filtración y se lava con 3 veces 20 cm<sup>3</sup> de agua y después se seca a una temperatura próxima a los 20° C. bajo presión reducida (1 mm. de mercurio). Se obtiene así 10,38 g. de etil-6 (tienil-2)-3 dihidro-5,6 4H-oxadiazina-1,2,4 ona-5 que funde a 171° C.

Tras recristalización en acetonitrilo, el producto puro funde a 176° C.

EJEMPLO 34

Operando como en el ejemplo 33 a partir de 20 g. de tiofeno carboxamidoxina-2 y de 34,2 g. de  $\alpha$ -bromofenilacetato de etilo, se obtiene 10,3 g. de fenil-6 (tienil-2)-3 dihidro-5,6 4H-oxadiazina-1,2,4 ona-5 que funde a 173<sup>o</sup> C. tras recristalización.

EJEMPLO 35

A una solución de 25 partes de (tienil-2)-3 dihidro-5,6 oxadiazina-1,2,4 ona-5 en 65 partes de una mezcla en partes iguales de tolueno y de acetofenona, se agregan 10 partes de un producto de condensación de óxido de etileno y de octilfenol a razón de 10 moléculas de óxido de etileno por molécula de octilfenol. La solución se utiliza, tras dilución en agua, a razón de 100 cm<sup>3</sup> de esta solución por 100 litros de agua.

La actividad fitohormonal de los productos de la presente solicitud puede ponerse en evidencia en las pruebas siguientes:

1 - Fructificación de tomates.

Sobre el ovario de flores de plantas de tomate, se deposita 1 gota (0,05 cm<sup>3</sup>) de la solución o de la suspensión del producto a estudiar. Tras un período de observación de 15 días, se anota el porcentaje de frutos formados con relación a la muestra de referencia.

Así, a la concentración de 100 mg/litro, el producto del ejemplo 8 presenta un porcentaje de fructificación de 100 % con relación a la muestra de referencia (0 %). Los frutos formados se hallan desprovistos de pepitas.

2 - Trasplante de las hojas de tomates.

Se separan previamente las hojas 3ª y 4ª de pies de tomates (variedad Marmande) que poseen 5 a 6 hojas. Se sumerge el peciolo de cada hoja en un largo de 2 a 3 cm. en la solución que ha de estudiarse contenida en un tubo de ensayo. Ocho días después de la iniciación de la prueba, se cuenta y se mide el número de raíces formadas sobre los peciolos de las hojas tratadas.

Así, a la concentración de 10 mg/litro, el producto del ejemplo 8 provoca la formación de 100 % de hojas enraizadas, siendo esta formación nula sobre los peciolos de las plantas de referencia.

La actividad herbicida de los productos de fórmula general (I) puede ponerse en evidencia de la forma siguiente:

Se siembran granos de las diferentes especies, (Trigo: Triticum sativum, lenteja: Lens culinaris, rábano: Raphanus sativus, remolacha azucarera: Beta vulgaris y vulpino de los campos: Alopecurus agrestis) en tiestos de materia plástica de 180 cm<sup>3</sup> que contienen en 6 cm. de altura una mezcla compuesta por 1/3 de tierra pura, 1/3 de mantillo y 1/3 de arena de río, a razón de 30 granos aproximadamente por tiesto. Para cada concentración de producto, se utilizan 2 tiestos de trigo y cuatro tiestos de otras especies.

Con vistas al tratamiento en post-recolección, la siembra se efectúa en invernadero una semana antes del comienzo de la prueba a fin de que las plantas estén en el estado siguiente al momento de tratamiento:

- trigo y vulpino: 2 a 3 hojas,
- lenteja: 3 hojas verdaderas,
- remolacha y rábano: 2 hojas cotiledóneas bien desarrolladas.

El tratamiento se efectúa por pulverización de la solución o de la suspensión del producto, colocándose los tiestos sobre un soporte. Cada tiesto recibe  $1 \text{ cm}^3$  de solución. Las dosis del producto a estudiar con ce 1 a 8 Kg/ha.

5 En pre-recolección, se deja secar la superficie sembrada de los tiestos y después se cubre sobre 1 cm. de altura con la misma mezcla terrosa. Dos veces al día se procede a un riego de los tiestos por aspersión.

10 En post-recolección, se dejan secar las plantas tratadas. Se humecta la mezcla terrosa colocando la base de los tiestos en una bandeja que contiene agua.

15 En los dos casos, los tiestos se mantienen en invernadero (22 a 24° C., humedad relativa 70 a 80 %) bajo una iluminación artificial que aporta 5000 a 6000 lux a nivel de las plantas durante 17 horas consecutivas por día.

Tres semanas después del comienzo del tratamiento, se enumeran las plantas de cada tiesto y se mide su altura.

20 Se expresan los resultados en porcentajes con relación a la muestra de referencia. Los resultados se recogen en la Tabla siguiente:

0 = inactivo  
 100 = máximo de actividad

Producto del Ejemplo	PRE-RECOLECCION en Kg/ha										POST-RECOLECCION en Kg/ha										
	Trigo		Lenteja		Rábano		Remolacha		Vulpino		Trigo		Lenteja		Rábano		Remolacha		Vulpino		
	I	8	I	8	I	8	I	8	I	8	I	8	I	8	I	8	I	8	I	8	
I	10	50	0	25	0	100	0	70	0	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	0	0	90	100	30	90	0	0	50	95	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9	0	0	100	100	40	100	20	100	50	75	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0	80	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11	0	0	100	100	20	90	20	80	85	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20
.../...																					

POOR QUALITY



POST-RECOLECCION

en Kg/ha

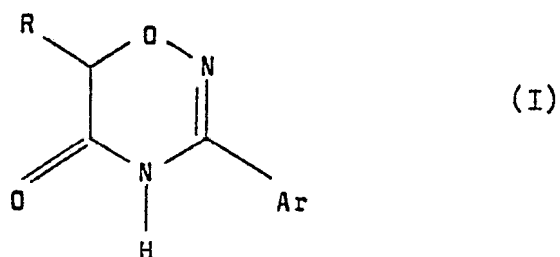
Trigo	Centaja		Rábano		Remolacha		Vulpino	
	I	8	I	8	I	8	I	8
0		0		0		0		0
0	90	100	90	100	0	0	0	0
0	70	100	0	0	0	20	0	0
0	40	50	0	0	0	0	0	0
0	0	40	75	0	20	0	0	20

POOR  
QUALITY

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.

REIVINDICACIONES

1ª.- Procedimiento de preparación de nuevos derivados de oxadiazina-1,2,4 ona-5, de fórmula general:



5 en la cual: R representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que contiene 1 a 4 átomos de carbono o fenilo, Ar. representa un radical fenilo sustituido por 1 a 3 sustituyentes idénticos o diferentes, seleccionados entre los átomos de halógeno y los radicales alquilo que contienen 1 a 4 átomos de carbono

10 hidroxilo, alquilo oxilos cuya parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono, alquilo tío cuya parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono, alquilo sulfínico cuya parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono, alquilo sulfónico cuya parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono, trifluorometilo, trifluorometoxi, trifluorometiltio, carboxi, alquilo oxycarbonilo cuya parte alquilo

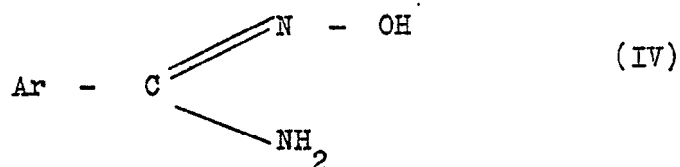
15 contiene 1 a 4 átomos de carbono, nitro, amino, alquilo amino cuya parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono, dialquilo amino cuya parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono, acilamino cuya parte acilo contiene 1 a 4 átomos de carbono, alquilo oxycarbonilamino cuya parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono,

20 ácido, alcanilo que contiene 1 a 4 átomos de carbono, sulfamilo, dialquilo sulfamilo del cual cada parte contiene 1 a 4 átomos de carbono o fenilo, o un radical heterocíclico aromático de 5 anillos de cadena que contiene como heteroátomo un átomo

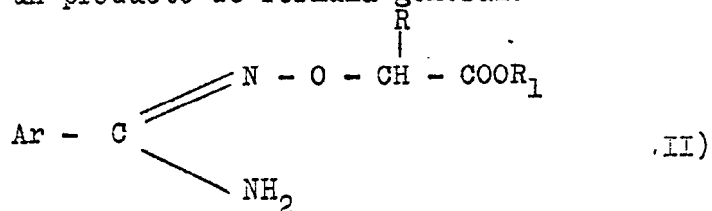
de oxígeno, de azufre o de nitrógeno, eventualmente sustituido por un átomo o radical seleccionado entre los átomos de halógeno, conteniendo los radicales alquilo 1 a 4 átomos de carbono, fenilalquilo cuya parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono, alquilo 5 alquilo 5 cuya parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono o alquilo 5 alquilo 5 cuya parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono, caracterizado porque comprende en una primera etapa, hacer reaccionar un  $\alpha$ -halogenoéster de fórmula general:



10 en la cual R y R<sub>1</sub> se definen como en la reivindicación 1 e Y representa un átomo de halógeno, sobre una amidoxima de fórmula general:



15 en la cual Ar se define como en la reivindicación 1, en medio alcohólico en presencia de un agente alcalino de condensación a temperatura comprendida entre 20 y 80°C, y en una segunda etapa, ciclizar un producto de fórmula general:



20 en la cual Ar y R son según se definen anteriormente, y R<sub>1</sub> representa un radical alquilo que contiene 1 a 4 átomos de carbono, calentando el producto en medio básico.

2.- Procedimiento de preparación de nuevos derivados de oxadiazina-1,2,4 ona-5, tal y como queda sustancialmente

descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 26 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 JUN 1977

PHILAGRO, S.A.

I. M. GOMEZ ACEBO Y PERRO  
p.p. Firmado: Alejandro C. López

