

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

20 SET. 1978

Concedido el Registro de acuerdo <sup>(19)</sup> ES con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(11) NUMERO	466952	(10) AI
(21)		
(22) FECHA DE PRESENTACION		

(Case 5-10989/m)

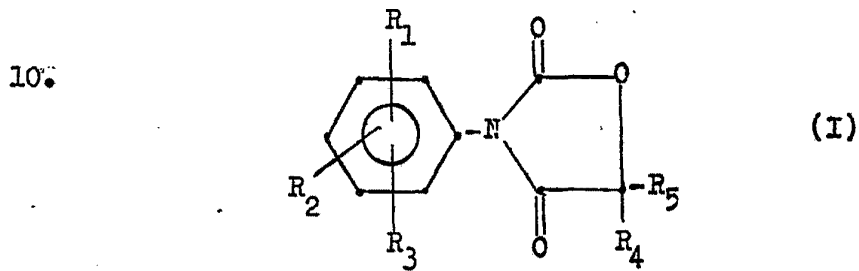
PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
1845/77	15 Febrero 1.977	Suiza
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D A01N	
(64) TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 3-FENIL-OXAZOLIDIN-2,4-DIONAS"		
(71) SOLICITANTE (S)		
CIBA-GEIGY AG		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
BASILEA (Suiza)		
(72) INVENTOR (ES)		
Dr. Wolfgang Eckhardt - Dr. Walter Kunz		
(73) TITULAR (ES)		
CIBA-GEIGY AG		
(74) REPRESENTANTE		
D. JAIME ISERNCCUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.		

DESCRIPCIÓN

5. Este invento se refiere a nuevas 3-fenil-oxazolidin-2,4-dionas, a un procedimiento para sintetizarlas, a agentes microbicidas que contienen como materias activas estos compuestos y a un procedimiento para combatir los hongos y las bacterias, particularmente los hongos fitopatógenos.

Los nuevos compuestos corresponden a la fórmula I



en la que

- 15.
- R<sub>1</sub> significa flúor, cloro o bromo,
  - R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, cloro o bromo,
  - R<sub>4</sub> significa metilo o etilo y
  - R<sub>5</sub> significa cloro, bromo o yodo.

20. Se conoce una serie de compuestos que son estructuralmente afines a las oxazolidin-dionas de la fórmula general I.

Por ejemplo, por la DE-OS 1.811.843 se han dado a conocer 3-(3,5-diclorofenil)-oxazolidin-

-2,4-dionas como fitofungicidas, especialmente para combatir la Botrytis.

5. Otros agentes contra la Botrytis pertenecientes a esta clase de substancias están propuestos en la DE-OS 2.207.576.

10. Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que compuestos de la fórmula general I tienen un espectro de acción muy favorable, y novedoso respecto a las oxazolidin-dionas ya conocidas, también contra otros causantes de enfermedades en los vegetales.

15. Con las materias activas de la fórmula I pueden atajarse o aniquilarse los hongos que aparecen en las plantas y en las partes de los vegetales (frutos, flores, hojas, tallos, bulbos y raíces), además de que también las partes que crecen más tarde en los vegetales son respetadas por tales hongos. Los compuestos de la fórmula I tienen pues también acción preventiva. Son eficaces contra los hongos fitopatógenos pertenecientes a las clases siguientes, por ejemplo: ascomicetos (por ejemplo, Erysiphaceae); basidiomicetos, como sobre todo los hongos de la roya (Puccinia, Hemileia, etc.); hongos imperfectos (por ejemplo, Botrytis, Cercospora); y ficomicetos (por ejemplo, oomicetos como Plasmopara). Por otra parte, pueden utilizarse como desinsectantes para el tratamiento de las semillas (frutos, bulbos y

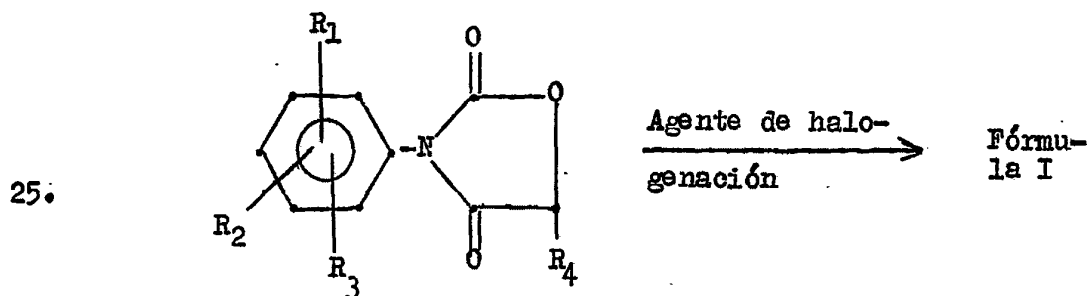
20.

25.

granos) y de los plañones, para preservarlos de las infecciones micóticas, así como contra los hongos fitopatógenos que aparecen en el suelo. A título de plantas de cultivo protegibles cabe señalar: los cereales, el maíz, el arroz, las legumbres, la remolacha azucarera, la soja, los cacahuetes, los árboles frutales, las plantas ornamentales, la vid, el lúpulo, las cucurbitáceas (pepinos o cohombros, calabazas, melones), las patatas, el tabaco, los tomates y asimismo cultivos como los de las bananas, el cacao y el caucho natural.

Los compuestos de la fórmula I son también productos intermedios de importancia industrial: el cambio de un átomo de halógeno  $R_5$  (cloro, bromo, yodo) por otro radical conduce a otros fungicidas valiosos.

Los compuestos de la fórmula I se sintetizan por halogenación a partir de compuestos de la fórmula II según el esquema siguiente, en el que  $R_1$  hasta  $R_4$  tienen el mismo significado que se les ha asignado para la fórmula I:



- En calidad de agente de halogenación pueden emplearse haluros de sulfurilo (por ejemplo,  $\text{SO}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ), halógeno elemental o N-haloimidias (como la N-bromosuccinimida). La halogenación con
5. halógeno elemental, por ejemplo, se realiza preferentemente en presencia de formadores de radicales. Entran en cuenta, por ejemplo, la luz ( $h\nu$ ) y también otros como, por ejemplo, los peróxidos (peróxido de dibenzofilo), el  $\alpha, \alpha'$ -azoisobutironitrilo o el tri-
10. clorobromometano. Por halógeno elemental se entienden en primer término el cloro y el bromo.

- La introducción de un sustituyente  $\text{R}_5 = \text{yodo}$  se realiza preferentemente por bromación inicial de un producto de la fórmula II y cambio
15. consecutivo por yodo, valiéndose de yoduro alcalino, del átomo de bromo introducido.

- Las temperaturas para la reacción se hallan entre  $0^\circ$  y  $120^\circ \text{C}$ , preferentemente entre  $50^\circ$  y  $100^\circ \text{C}$ .
20. Como disolventes entran en cuenta hidrocarburos alifáticos indiferentes, aptos para halogenaciones, como el éter de petróleo, el benceno y el tolueno, pero de preferencia hidrocarburos halogenados, como el cloruro de metileno, el cloruro de
25. etileno, el cloroformo y el tetracloruro de carbono, y también el ácido acético anhidro.

Esta reacción, caracterizada por grandes rendimientos, sorprende. La halogenación llana, desa-

rrollada sin escisión del anillo heterocíclico, de compuestos de la fórmula II era imprevisible.

5. Los compuestos de la fórmula II son en parte conocidos; por ejemplo, la síntesis de 3-(3,5-diclorofenil)-5-metiloxazolidin-2,4-diona por reacción de isocianato de 3,5-diclorofenilo y éster isopropílico de ácido láctico y la síntesis respectiva de 3-(3,5-diclorofenil)-5-etiloxazolidin-2,4-diona a partir de éster propílico de ácido  $\alpha$ -hidroxibutírico se describen en la DE-OS 1.811.843. Mediante elección apropiada del isocianato de fenilo substituído que se ha de utilizar, es posible sintetizar de manera análoga también los demás compuestos de la fórmula II.

15. Los compuestos de las fórmulas I y II tienen en la posición 5 del anillo heterocíclico un centro ópticamente activo y en consecuencia pueden ser resueltos en los antípodas. Tales antípodas son también sintetizables deliberadamente mediante la elección apropiada de las materias de partida; por ejemplo, mediante utilización, a voluntad, de éster de ácido L(-)-láctico o éster de ácido D(+)-láctico (o respectivamente por utilización de uno de los dos antípodas ópticos de un éster de ácido  $\alpha$ -hidroxibutírico) y halogenación consecutiva, de acuerdo con el invento, del compuesto de la fórmula II así obtenido. Los isómeros ópticos de los compuestos de la fórmula I tienen acción microbicida diferente.

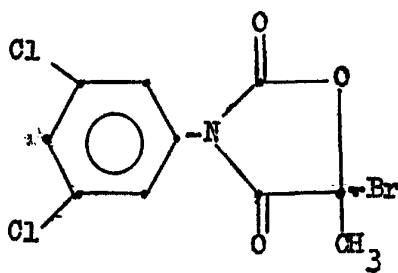
El subgrupo de la fórmula I, preferido como microbicida, se deriva formalmente de la 3,5-dicloroanilina. Los compuestos preferidos de este subgrupo son:

5. la 3-(3,5-diclorofenil)-5-bromo-5-metil-oxazolidin-2,4-diona y  
la 3-(3,5-diclorofenil)-5-yodo-5-metil-oxazolidin-2,4-diona.

10. En los Ejemplos 1 y 2 se ilustra la síntesis de compuestos de la fórmula I. Otros ejemplos de compuestos conformes a este invento se exponen en la tabla que sigue. Las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

Ejemplo 1

15.

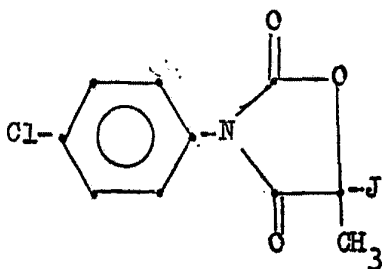


3-(3,5-diclorofenil)-5-bromo-5-metil-oxazolidin-2,4-  
20. -diona (Compuesto 2)

25. Se recogen en 180 cc de tetracloruro de carbono 10,7 g de N-bromosuccinimida y 13 g de la 3-(3,5-diclorofenil)-5-metil-oxazolidin-2,4-diona sintetizada con cierre del anillo por reacción de isocianato de 3,5-diclorofenilo y éster de ácido L(-)-láctico. Se irradia la mezcla reaccional como una bombilla de 100 W, lo que lleva la mezcla reac-

5.  
10.  
cional a ebullición. Se añade entonces una punta de espátula de  $\alpha,\alpha$ -azoisobutironitrilo y se agita así durante 8 horas a temperatura de ebullición. Después del enfriamiento, se excluye el disolvente y se agita el residuo durante 3 horas en 500 cc de agua caliente (50-55° C). El producto final no disuelto se separa por filtración y se lava bien con agua caliente a 55° C. Después de secar se obtienen 16,7 g (= 98,5 % de la teoría) de producto final, de punto de fusión 154-156° C.

Ejemplo 2



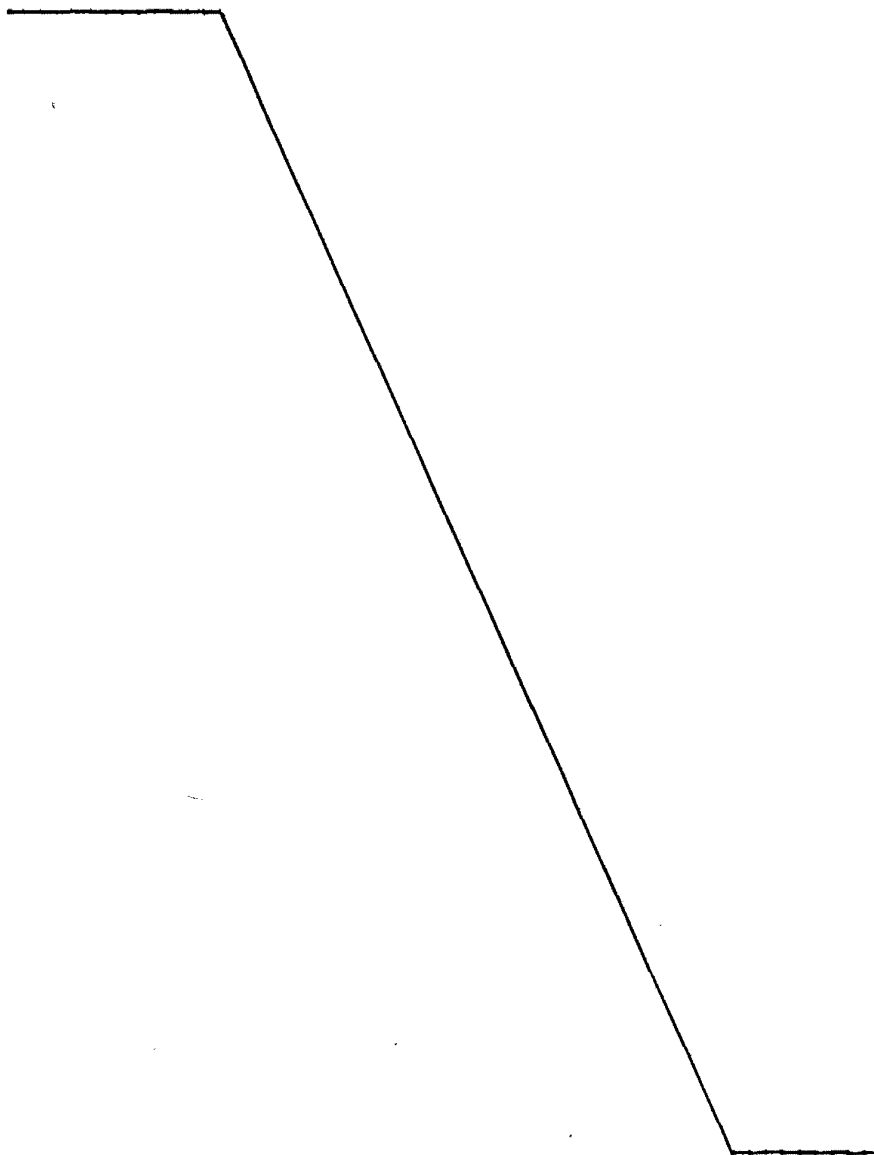
3-(4-clorofenil)-5-yodo-5-metil-oxazolidin-2,4-diona

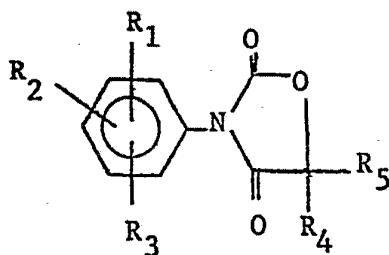
(Compuesto 48)

20.  
25.  
Se depositan en 50 cc de agua junto con una punta de espátula de cloruro de benciltrietilamonio 6,1 g (0,02 moles) de 3-(4-clorofenil)-5-bromo-5-metil-oxazolidin-2,4-diona, sintetizada de manera análoga a la del Ejemplo 1, y 33,2 g (0,2 moles) de yoduro potásico y se agita durante 7 días a 50° C. Luego se enfría hasta la temperatura del ambiente y se separa por succión el producto sólido. Después de lavar con agua, se toma el producto bruto en cloruro

de metileno y se le sacude una vez con agua. Se  
seca sobre sulfato sódico la fase orgánica, se  
filtra y se concentra en el evaporador de vacío.  
La sustancia que queda se digiere con un poco de  
5. éter y éter de petróleo y luego se filtra por suc-  
ción y se seca. Se obtiene un rendimiento de 3,3 g  
de sustancia con punto de fusión de 132-142° C.

Del mismo modo se sintetizan los com-  
puestos de la fórmula I siguientes:





5.	Comp. No	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	Constante física
	1	3-Cl	H	5-Cl	CH <sub>3</sub>	Cl	P.F. 158-160°
	2	3-Cl	H	5-Cl	CH <sub>3</sub>	Br	P.f. 154-156°
	3	3-Cl	H	5-Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	P.f. 163-166°
	4	3-Cl	H	5-Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	P.f. 158-162°
10.	5	3-Cl	4-Cl	H	CH <sub>3</sub>	Cl	P.f. 133-134°
	6	3-Cl	4-Cl	H	CH <sub>3</sub>	Br	P.f. 135-137°
	7	3-Cl	4-Cl	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	P.f. 136-138°
	8	3-Cl	4-Cl	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	P.f. 134-137°
	9	2-Cl	H	H	CH <sub>3</sub>	Br	
15.	10	2-Cl	H	5-Cl	CH <sub>3</sub>	Cl	P.f. 139-142°
	11	2-Cl	H	5-Cl	CH <sub>3</sub>	Br	P.f. 136-140°
	12	2-Br	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	P.f. 78-80°
	13	3-Br	H	H	CH <sub>3</sub>	Cl	P.f. 100-104°
	14	4-Br	H	H	CH <sub>3</sub>	Br	P.f. 137-139°
	15	4-F	H	H	CH <sub>3</sub>	Br	P.f. 114-116°
20.	16	4-F	H	H	CH <sub>3</sub>	Cl	P.f. 105-111°
	17	4-Cl	H	H	CH <sub>3</sub>	Br	P.f. 125-127°
	18	2-Cl	4-Cl	5-Cl	CH <sub>3</sub>	Cl	P.f. 109-113°
	19	2-Cl	4-Cl	5-Cl	CH <sub>3</sub>	Br	P.f. 106-110°
	20	3-Cl	4-F	H	CH <sub>3</sub>	Br	P.f. 130-135°
	21	3-Cl	4-F	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	P.f. 138-142°

Comp. No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	Constante física	
	22	3-Cl	H	H	CH <sub>3</sub>	Br	p.f. 97-100°
	23	3-Cl	H	H	CH <sub>3</sub>	Cl	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> 1.5647
	24	2-Cl	H	4-Cl	CH <sub>3</sub>	Br	P.f. 120-124°
5.	25	2-Cl	H	6-Cl	CH <sub>3</sub>	Br	P.f. 89-95°
	26	2-Cl	H	4-Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	
	27	2-Cl	3-Cl	H	CH <sub>3</sub>	Br	P.f. 101-105°
	28	2-Br	H	4-Br	CH <sub>3</sub>	Br	P.f. 126-129°
	29	2-F	H	H	CH <sub>3</sub>	Br	
10.	30	3-F	H	H	CH <sub>3</sub>	Cl	
	31	2-Cl	4-Cl	6-Cl	CH <sub>3</sub>	Br	
	32	2-Cl	4-Cl	6-Cl	CH <sub>3</sub>	Cl	
	33	4-Cl	H	H	CH <sub>3</sub>	Cl	P.f. 116-118°
	34	3-Br	H	H	CH <sub>3</sub>	Br	P.f. 114-117°
	35	4-Br	H	H	CH <sub>3</sub>	Cl	P.f. 128-130°
15.	36	2-Br	H	H	CH <sub>3</sub>	Cl	P.f. 71-75°
	37	2-Br	H	H	CH <sub>3</sub>	Br	P.f. 67-72°
	38	2-Cl	4-Cl	H	CH <sub>3</sub>	Cl	
	39	2-Cl	6-Cl	H	CH <sub>3</sub>	Cl	
	40	2-Cl	3-Cl	H	CH <sub>3</sub>	Cl	P.f. 106-108°
	41	3-Cl	4-F	H	CH <sub>3</sub>	Cl	P.f. 134-136°
20.	42	3-Cl	5-Cl	H	CH <sub>3</sub>	J	P.f. 148-152°
	43	3-Cl	4-Cl	H	CH <sub>3</sub>	J	P.f. 137-140°
	44	3-Cl	4-F	H	CH <sub>3</sub>	J	P.f. 126-129°
	45	2-Cl	4-Cl	5-Cl	CH <sub>3</sub>	J	P.f. 102-105°
	46	2-Cl	5-Cl	H	CH <sub>3</sub>	J	P.f. 133-136°
25.	47	3-Cl	H	H	CH <sub>3</sub>	J	P.f. 105-109°
	48	4-Cl	H	H	CH <sub>3</sub>	J	P.f. 132-142°
	49	3-Cl	5-Cl	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	J	P.f. 164-169°

Las sustancias activa de la fórmula I pueden utilizarse, para ampliar el espectro de acción biológico que se desea en la práctica, junto con otros fungicidas, bactericidas, herbicidas, insecticidas, acaricidas, nematocidas y/o rodenticidas, lo mismo que con abonos y otras materias para la nutrición de las plantas o agentes reguladores de la vegetación.

Los compuestos de la fórmula I son utilizables por sí solos o junto con vehículos apropiados y/o otras materias suplementarias. Los vehículos y los suplementos apropiados pueden ser sólidos o líquidos y corresponden a las materias usuales en la técnica de las formulaciones, como, por ejemplo, materias minerales naturales o regeneradas, disolventes, dispersantes, humectantes, fijadores, espesantes, aglutinantes o abonos.

El contenido de materia activa en los agentes aptos para el comercio se halla entre 0,1 y 90 %.

Para la aplicación, los compuestos de la fórmula I pueden hallarse en las formas de presentación siguientes (los porcentajes indicados aquí entre paréntesis expresan las cantidades ventajosas de materia activa):

Formas de presentación sólidas:

Agentes de espolvoreo y  
agentes de esparcimiento  
(hasta 10 %), granulados,

granulados de envoltura,  
granulados de impregnación  
y granulados homogéneos,  
pellets (gránulos) (1 a 80  
%)

5.

Formas de presentación  
líquidas:

- a) Concentrados de materia activa dispersables  
en agua:

10.

Polvos para aspersiones (povos humec-  
tables) y pastas (25 a 90 % en envase  
comercial; 0,01 a 15 % en solución lista  
para el uso)

Concentrados de emulsión y de solución  
(10 a 50 %; 0,01 a 15 % en solución  
lista para el uso)

15.

- b) Soluciones (0,1 a 20 %); aerosoles.

Las materias activa de la fórmula I  
conformes a este invento pueden formularse de la  
manera siguiente, por ejemplo:

20. Agentes de espolvoreo:

Para preparar: a) un agente de espol-  
voreo al 5 % y b) un agente de espolvoreo al 2 %  
se emplean las materias siguientes:

- a) 5 partes de materia activa y  
25. 95 partes de talco;

- b) 2 partes de materia activa,
- 1 parte de ácido silícico ultradisperso y
- 97 partes de talco.

5. Se mezclan las materias activas con las materias de vehículo y se muele; en esta forma se las puede espolvorear en el empleo.

Granulado:

Para preparar un granulado al 5 % se usan las materias siguientes:

- 10. 5 partes de materia activa,
  - 0,25 partes de epiclorohidrina,
  - 0,25 partes de éter cetilpoliglicólico,
  - 3,50 partes de polietilenglicol y
  - 91 partes de caolín (de tamaño granular 0,3 a 0,8 mm).
- 15.

Se mezcla la substancia activa con la epiclorohidrina y se disuelve con 6 partes de acetona; a continuación se agregan el polietilenglicol y el éter cetilpoliglicólico. La solución así obtenida se rocía sobre el caolín y luego se evapora la acetona en vacío. Tal microgranulado se usa con ventaja para combatir los hongos del suelo.

20.

Polvos para aspersiones:

- Para preparar:
- a) un polvo para aspersiones al 70 %,
  - b) un polvo para aspersiones al 40 %,
  - c) y d) polvos para aspersiones al 25 % y
  - e) un
- 25.

polvo para aspersiones al 10 % se emplean los ingredientes siguientes:

- 5. a) 70 partes de materia activa,  
5 partes de dibutilnaftilsulfonato sódico,  
3 partes de condensado 3:2:1 de ácidos naftalinsulfónicos, ácidos fenolsulfónicos y formaldehído,  
10 partes de caolín y  
12 partes de creta de Champagne;
- 10. b) 40 partes de materia activa,  
5 partes de ácido ligninsulfónico, sal sódica,  
1 parte de ácido dibutilnaftalinsulfónico, sal sódica, y  
15. 54 partes de ácido silícico;
- c) 25 partes de materia activa,  
4,5 partes de ligninsulfonato cálcico,  
1,9 partes de mezcla 1:1 de creta de Champagne e hidroxietilcelulosa,  
20. 1,5 partes de dibutilnaftalinsulfonato sódico,  
19,5 partes de ácido silícico,  
19,5 partes de creta de Champagne y  
28,1 partes de caolín;
- 25. d) 25 partes de materia activa,  
2,5 partes de isooctilfenoxi-polioxietileno-etanol,

- 1,7 partes de mezcla 1:1 de creta de Champagne e hidroxietilcelulosa,  
8,3 partes de silicato sódico de aluminio,  
16,5 partes de kieselgur y  
5. 46 partes de caolín;
- e) 10 partes de materia activa,  
3 partes de mezcla de las sales sódicas de sulfatos saturados de alcohol graso,  
5 partes de condensado de ácido naftalín-sulfónico y formaldehído y  
10. 82 partes de caolín.

Se mezclan íntimamente las materias activas con las materias suplementarias en mezcladoras adecuadas y se muele en molinos y con los rodillos correspondientes. Se obtienen polvos para aspersiones de excelente humectabilidad y capacidad de cernimiento, los cuales pueden diluirse con agua para formar suspensiones de la concentración que se desee y se emplean especialmente para la aplicación a las  
15. hojas.  
20.

Concentrado emulgible:

Para preparar un concentrado al 25 %, emulgible, se emplean las materias siguientes:

- 25 partes de materia activa,  
25. 2,5 partes de aceite vegetal epoxidado,  
10 partes de una mezcla de sulfonato de alquilarilo y éter poliglicólico de alcohol graso,  
5 partes de dimetilformamida y

57,5 partes de xileno.

5. De tales concentrados pueden prepararse por dilución con agua emulsiones de la concentración que se desee, las cuales son aptas especialmente para la aplicación a las hojas.

Ejemplo 3

Acción contra Cercospora personata (= C. arachidicola)  
sobre las plantas de cacahuete

10. Se rociaron con un caldo de aspersión (0,02 % de substancia activa) hecho de polvo para aspersiones de la materia activa unas plantas de cacahuete de 3 semanas. Al cabo de unas 12 horas se espolvorearon con una suspensión de conidios del hongo las plantas tratadas, se incubaron éstas por  
15. unas 24 horas con >90 % de humedad relativa del aire y luego se las guardó en el invernadero a unos 22°. A los 12 días se evaluó el ataque micótico.

20. Comparadas con los testigos no tratados, las plantas tratadas con materias activas de la fórmula I mostraron escaso ataque micótico o casi ningún ataque micótico; por ejemplo, con el Compuesto n° 16. Con los Compuestos n° 2 y n° 42, el ataque micótico se impidió por completo.

Ejemplo 4

Acción contra Botrytis cinerea sobre la judía

Acción protectora residual

- Se rociaron con un caldo de aspersión
5. (0,02 % de sustancia activa) hecho de polvo para aspersiones de la materia activa unas plantas de judía de unos 10 cm de altura. Al cabo de 48 horas se infectaron con una suspensión de conidios las plantas tratadas. Después de una incubación de 3
10. días con 95 a 100 % de humedad relativa del aire y 21° C, se procedió a dictaminar el ataque micótico. Los compuestos n° 1, 2 y 42 evitaron por completo la infección micótica.

Ejemplo 5

15. Acción contra Puccinia graminis f. sp. secalis

sobre el centeno

Acción protectora residual

- Cuatro días después de la siembra se rociaron con un caldo de aspersión (0,06 % de sustancia activa) hecho de polvo para aspersiones de
20. la materia activa unas plantas de centeno. Al cabo de 24 horas se infectaron con una suspensión de ure-dosporas del hongo las plantas tratadas. Después de 48 horas de incubación a unos 20° C y con 95 a 100 %
25. de humedad relativa del aire, se guardaron en un

- invernadero, a unos 22° C, las plantas tratadas. El dictamen sobre el desarrollo de las pústulas de roya se efectuó a los 12 días de la infección. Comparando con las plantas testigos no tratadas, pero infectadas, el ataque del hongo de la roya se inhibió fuertemente o se reprimió por completo con los compuestos de la fórmula I. Los compuestos n° 2, 5, 6, 11, 14, 19, 23, 24, 33 y 42 impidieron el ataque del hongo por completo o casi por completo (0 a 10 % de ataque).

Ejemplo 6

Acción contra Plasmopara viticola (Bert. et Curt.)  
(Berl. et DeToni) sobre la vid

Acción preventiva residual

15. Se criaron en el invernadero plantones de vid de la especie "Chasselas". En el estadio de-  
cafoliar se rociaron 3 plantas con un caldo (0,06 % de materia activa) hecho de la materia activa formulada como polvo para aspersiones. Una vez seca la  
20. empañadura, se infectaron las plantas uniformemente con la suspensión de las esporas del hongo, por la cara inferior de las hojas. A continuación se mantuvieron las plantas durante 8 días en una cámara de humectación. Al cabo de dicho tiempo aparecieron en  
25. las plantas testigos síntomas evidentes de enfermedad. El número y el tamaño de los puntos de infección en

las plantas tratadas sirvieron de escala para evaluar la eficacia de las sustancias ensayadas.

5. Los compuestos de la fórmula I consiguieron fuerte inhibición del ataque micótico, hasta 0-20 %. Los compuestos n° 2 y 42 impidieron el ataque micótico por completo.

Ejemplo 7

Acción contra Hemileia vastatrix sobre Coffea arabica

10. Acción protectora residual

15. Se rociaron con un caldo de aspersion (0,06 % de materia activa) hecho de polvo para aspersiones de la materia activa unas plantas de café de unos 15 cm de altura. Al cabo de 24 horas se infectaron con una suspensión de esporas del hongo de la roya las plantas tratadas, se guardaron éstas durante 48 horas en una cámara de humectación y a continuación se las mantuvo en el invernadero hasta la erupción de las pústulas de roya (unas 4
20. semanas). La reducción del número de las pústulas de roya se tomó como criterio para juzgar las sustancias ensayadas.

25. Las materias activas de la fórmula I consiguieron fuerte acción fungicida, los compuestos n° 2 y 42 incluso en concentración de 0,02 % del caldo de aspersion.

Ejemplo 8

Acción contra Venturia inaequalis sobre retoños

de manzano

Acción protectora residual

5. Se rociaron con un caldo de aspersión (0,06 % de substancia activa) hecho de polvo para aspersiones de la materia activa unos plantones de manzano con retoños de 10 a 20 cm de longitud. Al cabo de 24 horas se infectaron con una suspensión de conidios del hongo las plantas tratadas, se incubaron éstas durante 5 días con 90 a 100 % de humedad relativa del aire y se las mantuvo en el invernadero durante 10 días más, a 20-24° C. A los 15 días de la infección se evaluó la escarificación. Los compuestos n° 5, 33 y otros produjeron la evitación completa del ataque micótico.

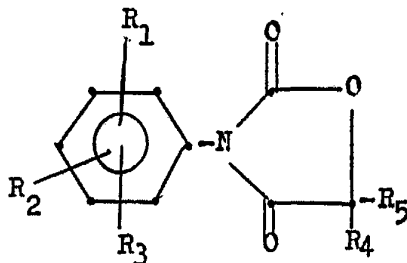
-.-

N O T A

20. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 1845/77 del 15-2-77.

1. Procedimiento para la preparación de 3-fenil-oxazolidin-2,4-dionas, de la fórmula general

25.



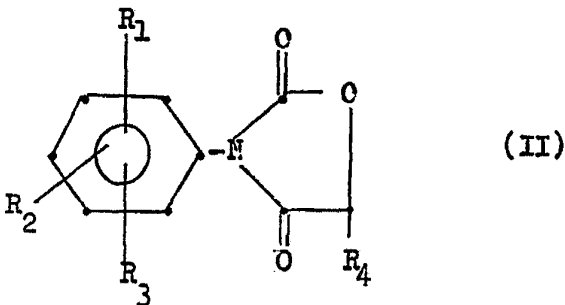
(I)

en la que

- $R_1$  significa flúor, cloro o bromo,
- $R_2$  y  $R_3$  significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, cloro o bromo,
- 5.  $R_4$  significa metilo o etilo y
- $R_5$  significa cloro, bromo o yodo,

que constituye la materia activa en la composición de agentes microbicidas, caracterizado por halogenarse un compuesto de la fórmula II

10.



15.

en la que

R hasta  $R_4$  tienen el mismo significado que se les ha asignado para la fórmula I.

20.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la halogenación se lleva a cabo con un halógeno, haluro de sulfurilo o N-halómina.

25.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la citada halogenación se efectúa en presencia de formadores de radicales.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por emplearse la luz como formador de radicales.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado, en un caso particular de su realización,

5. porque cuando en la fórmula general I  $R_5$  significa yodo, se broma inicialmente un compuesto de la fórmula II, para formar un compuesto de la fórmula I en el que  $R_5 =$  bromo, y se cambia este bromo por yodo mediante tratamiento con yoduro alcalino.

6. Procedimiento para la preparación de 3-fenil-  
-razolidin-2,4-dionas.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 23 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 14 Febrero 1978

p.a.

p.p.

JAIME ISERN

Firmado: JOSE F. NIETO