

23 NOV. 1978

19 ES	11 NÚMERO 469811	10 A1
21	22 FECHA DE PRESENTACION 12-5-78	



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NÚMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 27 24 785.4	27 mayo 1977	ALEMANIA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07D 307/38//A01N 9/28	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION
"Procedimiento para la preparación de anilidas de ácido furancarboxílico".

71 SOLICITANTE (ES)
Schering AKtiengesellschaft

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
1 Berlin 65, Müllerstrasse 170-178 y 4619 Bergkamen, Waldstrasse 14 (Alemania)

72 INVENTOR (ES)
Dr. Ulrich Bühmann, Dr. Reinhold Puttner, Ernst-Albrecht Pieroh y Dr. Dietrich Baumert.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
Carlos Fernández Candelas

BAD ORIGINAL

en la que R_1 significa hidrógeno o alcoholo C_1-C_4 , R_2 significa un radical hidrocarbonado aromático o un radical hidrocarbonado aromático sustituido una o varias veces, de igual o diferente modo, con alcoholo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , alcoholitio C_1-C_4 , halógeno, trifluorometilo, nitro, alcoxicarbonilo C_1-C_4 , alcoholcarbonilo C_1-C_4 y/o ciano, y n significa los números 1 ó 2.

Los compuestos obtenidos por el procedimiento de acuerdo con el invento son sorprendentemente superiores a agentes conocidos con igual sentido de efecto en cuanto al efecto contra hongos de hojas y de tierra, y se distinguen además de ello por una buena compatibilidad con las plantas y una suficiente duración del efecto. Dado que, además de ello, no tienen acción fitotóxica en las cantidades de utilización que entran en consideración en la práctica, pueden ser utilizados como consecuencia de ello ventajosamente en la agricultura y en la jardinería para combatir hongos de hojas y de tierra.

Los compuestos obtenidos por el procedimiento de acuerdo con el invento poseen sorprendentemente propiedades fungicidas contra hongos perjudiciales.

A diferencia de los agentes fungicidas conocidos como sólo profilácticamente activos, tales como por ejemplo N-triclorometiltioftalimida (memoria de patente de los Estados Unidos 2.553.770) y etilenbisditiocarbamato de manganeso (memoria de patente de los Estados Unidos 2.504.404), los compuestos de acuerdo con el invento tienen sorprendentemente además la ventaja adicional de un efecto curativo y sistémico, y por lo tanto permiten también combatir los agen-

tes patógenos de enfermedades que ya han penetrado en las plantas.

De los compuestos de acuerdo con el invento se distinguen por un efecto fungicida superior especialmente aquéllos en los cuales, en la fórmula general I, R_1 significa hidrógeno, metilo o etilo y R_2 significa fenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, etilfenilo, isopropilfenilo, metoxifenilo, etoxifenilo, metiltiofenilo, fluorofenilo, clorofenilo, bromofenilo, diclorofenilo, trifluorometilfenilo, -nitrofenilo, cianofenilo, metoxicarbonilfenilo, acetilfenilo o bifenililo.

La aplicación se puede efectuar con una sustancia activa -sólida o también con las mezclas de al menos dos sustancias activas de diferente constitución de la serie de los compuestos reivindicados. En caso deseado pueden añadirse otros fungicidas, nematocidas, herbicidas o demás agentes pesticidas - dependiendo de la finalidad deseada -. Convenientemente las sustancias activas son aplicadas en forma de preparados, tales como por ejemplo polvos, agentes para espolvorear, granulados, soluciones, emulsiones o suspensiones, con adición de sustancias de vehículo líquidas y/o sólidas o agentes diluyentes líquidos y/o sólidos, y eventualmente de agentes humectantes, adhesivos, emulgentes y/o auxiliares de dispersión.

Sustancias de vehículo líquidas apropiadas son agua, aceites minerales y otros disolventes orgánicos, tales como por ejemplo xileno, clorobenceno, ciclohexanol, ciclohexanona, dioxano, acetonitrilo, acetato de etilo, dimetilformamida, isoforona y dimetilsulfóxido.

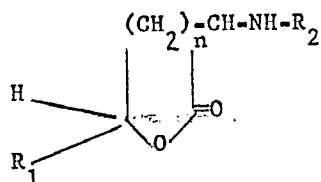
Como sustancias de vehículo sólidas son apropiadas cal, caolín, greda, talco, arcilla de atapulgita y otras arcillas así como ácido silícico natural o sintético.

En cuanto a sustancias tensioactivas pueden mencionarse, por ejemplo: sales de ácido ligninsulfónico, sales de ácidos benceno sulfónicos alcoholados, amidas de ácidos sulfonadas y sus sales, así como aminas y alcoholes polietoxilados.

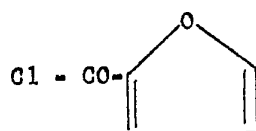
Si las sustancias activas han de encontrar utilización para la desinfección de semillas, pueden agregarse también colorantes, con el fin de dar a las semillas desinfectadas una coloración claramente visible.

La proporción de la o las sustancias activas en el agente puede variar dentro de amplios límites, dependiendo la concentración exacta de la sustancia activa utilizada para el agente, principalmente, de la cantidad en la que los agentes se deben utilizar, entre otras cosas, para el tratamiento de la tierra o de las semillas o para el tratamiento de partes de plantas situadas por encima del suelo. Por ejemplo, los agentes contienen aproximadamente 1 a 80 % en peso, preferiblemente entre 20 y 50 % en peso de sustancia activa y aproximadamente 99 a 20 % en peso de sustancias de vehículo líquidas o sólidas así como eventualmente hasta 20 % en peso de sustancias tensioactivas.

Los nuevos compuestos de la fórmula general (I) pueden ser preparados haciendo reaccionar, por ejemplo, compuestos de la fórmula general



en la que R₁, R₂ y n tienen los significados arriba indicados, con cloruro de ácido furancarboxílico de la fórmula



5 en presencia de un aceptador de ácidos y eventualmente de un disol-
vente, preferiblemente en proporciones cuantitativas equimolares, y
aislando de manera en sí conocida los productos del procedimiento.

Como aceptadores de ácidos pueden encontrar utilización, -
por ejemplo, bases orgánicas, tales como piridina, trietilamina o N,
10 N-dimetilanilina, o bases inorgánicas, tales como hidróxidos, óxidos
y carbonatos de metales alcalinos y alcalino-térreos, por ejemplo --
sodio, potasio o calcio.

Como disolventes pueden emplearse eventualmente, por ejem-
plo, éteres, tetrahydrofurano, benceno, acetato de etilo y otros. Si
15 multáneamente pueden emplearse como disolventes aceptadores de ácidos
líquidos, tales como por ejemplo piridina.

La reacción se lleva a cabo convenientemente a temperatu-

ras de -10°C hasta 120°C.

Los siguientes ejemplos explican la preparación de los com
puestos de acuerdo con el invento.

Ejemplo 1

5 [N-(2-oxoperhidro-3-furil)-2,6-dimetilanilida] de ácido furan-2-car-
boxílico.

A una solución de 300 g (1,46 moles) de 3-(2,6-dimetilani-
lino)-perhidrofuranona-2 en 600 ml de piridina seca se añaden gota a
gota a la temperatura ambiente, con agitación, 206,2 g (1,58 moles)
10 de cloruro de ácido furan-2-carboxílico. Después de haberse termina-
do la adición, el complejo de piridina precipita con aumento de la -
temperatura. Se sigue calentando durante 3 horas a 50°C y luego se -
concentra en vacío hasta la mitad de volumen, Seguidamente se vierte
con agitación en 2,5 litros de ácido clórhídrico al 5 % enfriado con
15 hielo y después de 30 minutos se filtra con succión. Se lava con - -
abundante agua y se seca en vacío a 70°C.

Rendimiento 387 g = 89 % de la teoría.

Punto de fusión = P. f. : 135-138°C.

Ejemplo 2

20 [2-cloro-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxí-
lico

21,6 g (0,1 moles) de 3-(2-cloroanilino)-perhidrofuranona-
-2 son mezclados a la temperatura ambiente con 13,05 g (0,1 moles) -
de cloruro de ácido furan-2-carboxílico. La mezcla de reacción es ca
25 lentada lentamente a 120°C y mantenida durante 1,5 horas a esta tem-

peratura, hasta que está terminado el desprendimiento de HCl. Después del enfriamiento se añaden 100 ml de acetato de etilo y se lava a neutralidad con solución saturada de bicarbonato de sodio. La fase en acetato de etilo es secada con sulfato de magnesio, filtrada y concentrada en vacío. El aceite remanente es llevado a cristalización con un poco de éter, es filtrado con succión, y los cristales son lavados con diisopropiléter.

Rendimiento: 21,4 g = 70 % de la teoría.

P. f. : 98-100°C.

Ejemplo 3

10

[N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico

Una solución de 14,16 g (0,08 moles) de 3-anilinoperhidrofurano-2 en 150 ml de acetato de etilo y una solución de 9,54 g (0,09 moles) de carbonato de sodio en 15 ml de agua son mezclados con agitación. A continuación se añaden gota a gota, enfriando con hielo, 11,70 g (0,09 moles) de cloruro de ácido furan-2-carboxílico. Se sigue agitando durante una hora, se neutraliza eventualmente con un poco de solución de carbonato de sodio y se extrae por agitación con acetato de etilo. Tras secar sobre sulfato de magnesio, la solución en acetato de etilo se concentra hasta sequedad en vacío y el residuo sólido se trata con un poco de éter/etanol. Se filtra con succión, se lava con éter y se recristaliza en etanol.

15

20

Rendimiento: 10,6 g = 49 % de la teoría.

P. f. 140-141°C.

25

Análogamente, se pueden preparar también los siguientes

compuestos de acuerdo con el invento.

Nombre	Constante física
[2,6-dietil-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 124 - 125 ^o C
5 [2-etil-6-metil-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 127 - 129 ^o C
[2-metoxi-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 139 - 140 ^o C
10 [2,6-dimetil-N-(5-metil-2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 190 - 191 ^o C
[3,4-dicloro-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 139 - 141 ^o C
([2-metil-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 132 ^o C
15 [2,4-dimetil-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 123 - 124 ^o C
[3,4-dimetil-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico.	P.f.: 122 ^o C
20 [2,3-dimetil-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 129 - 130 ^o C
[3,5-dimetil-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 161 - 162 ^o C
[2,4,6-trimetil-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 142 - 143 ^o C

	Nombre	Constante física
	[3-metil-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 121°C
5	[4-metil-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 118 - 119°C
	[3-cloro-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 134 - 135°C
	[4-cloro-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 157 - 158°C
10	[2-etil-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 122 - 123°C
	[N-(2-oxoperhidro-3-furil)-3-trifluorometil-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 130 - 131°C
15	[4-isopropil-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 95 - 96°C
	[3-bromo-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 150 - 153°C
	[4-metoxi-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 149 - 151°C
20	[4-etoxi-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 87 - 88°C
	[4-etil-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 120 - 121°C

	Nombre	Constante física
	[4-bromo-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 137 - 140°C
5	[3-fluor-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 142 - 144°C
	[4-fluor-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 165 - 166°C
	[4-metoxi-2-metil-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 133 - 135°C
10	[2,5-dimetil-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 120°C-121°C
	[2-etoxi-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 150°C
15	[2,6-diisopropil-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 149 - 150°C
	[3,5-dicloro-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 143 - 145°C
	[3-cloro-2-metil-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 151°C
20	[5-cloro-2-metil-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 138 - 139°C
	[2-metoxicarbonil-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 110 - 112°C

	Nombre	Constante física
	[3-metoxi-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 145 - 148°C
5	[3-nitro-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 137 - 138°C
	[3-cloro-N-(5-metil-2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 105 - 108°C
	[3-metiltio-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 154 - 155°C
10	[5-cloro-2-metoxi-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 171 - 173°C
	[3-fluor-N-(5-metil-2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 93 - 94°C
15	[4-fenil-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 186 - 187°C
	[3-acetil-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 166 - 167°C
	[2-cloro-6-metil-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 145 - 148°C
20	[2-bromo-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 118°C
	[2,3-dicloro-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 126°C

Nombre	Constante física
[3-cloro-2-metoxi-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 115/116-117°C
[3-etil-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 128 - 129°C
[3-ciano-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	P.f.: 131/132-134°C

Los compuestos de acuerdo con el invento constituyen en general cuerpos cristalinos inodoros y casi incoloros, que son casi insolubles en agua y bencina, pero por el contrario muy bien solubles en disolventes orgánicos polares, tales como por ejemplo acetona dimetilformamida y dimetilsulfóxido.

Los compuestos de partida para la preparación de los compuestos de acuerdo con el invento son en sí conocidos o pueden ser preparados de acuerdo con procedimientos en sí conocidos.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar las posibilidades de aplicación de los compuestos según el invento.

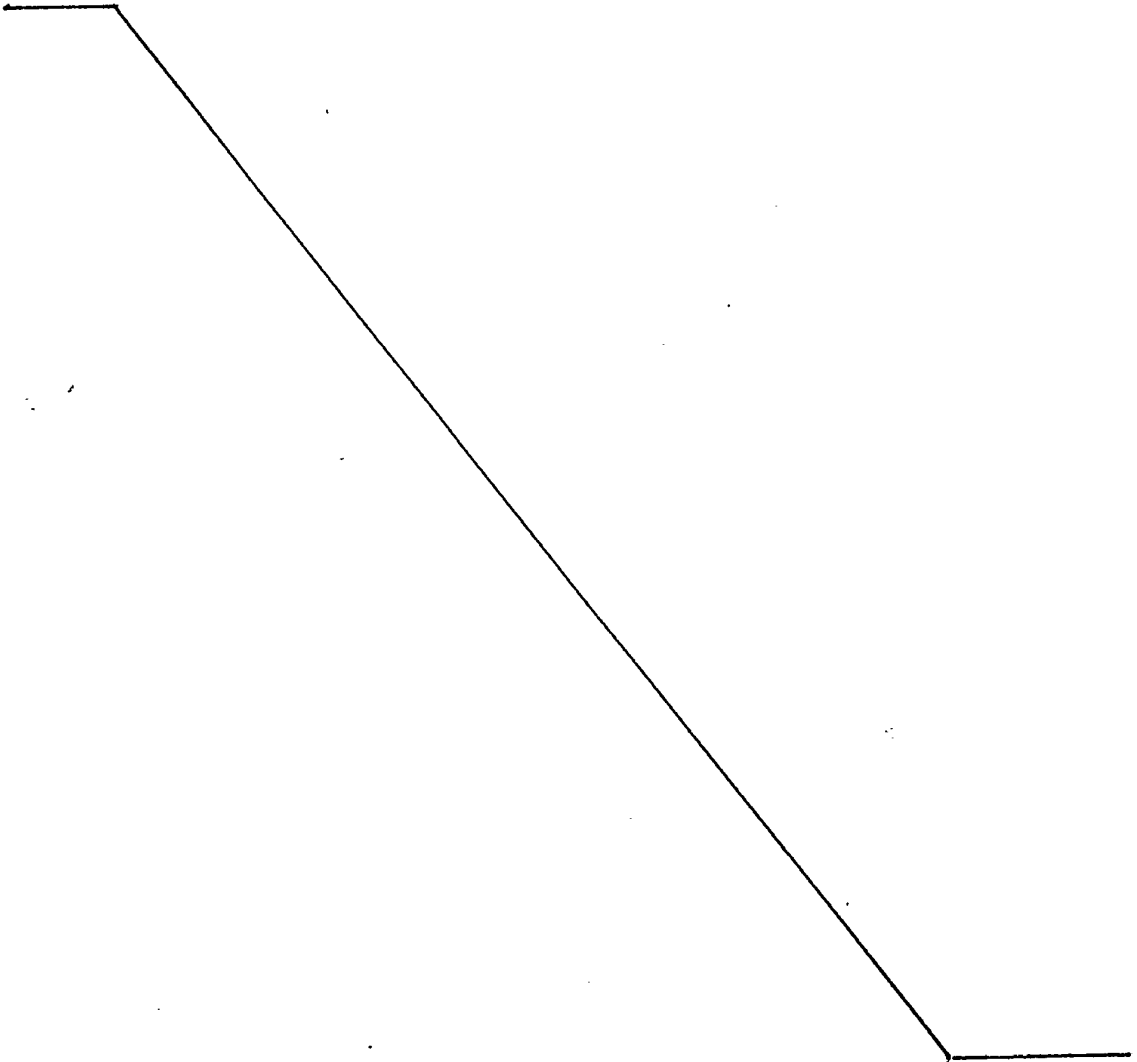
Ejemplo 4

Ensayo de concentración límite para combatir *Pythium ultimum*

Preparados en forma de polvo al 20 % de sustancia activa fueron mezclados uniformemente con la tierra que estaba fuertemente infestada por *Pythium ultimum*. Se llenaron con la tierra tratada cubetas de arcilla con una capacidad de 0,5 litros de tierra y se sembraron

braron sin tiempo de carencia por cada cubeta 20 granos de guisantes de semilla rugosa de la especie "Maravilla de Kelvedon". Después de una duración de cultivo de 3 semanas a 20 hasta 24°C se determinó el número de los guisantes sanos y se llevó a cabo una evaluación de raíces (1 a 4).

Las sustancias activas, las cantidades utilizadas y los resultados se especifican en la siguiente tabla.



Compuesto según el invento	Concentración de sustancia activa en mg/l de tierra	Nº de guisantes sanos	Evaluación de raíces (1 a 4)
[N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	10 mg	10	2
	20 mg	14	3
	40 mg	15	4
[N-(2-oxoperhidro-3-furil)-2,6-dimetilanilida] de ácido furan-2-carboxílico	10 mg	16	4
	20 mg	16	4
	40 mg	19	4
[2,6-dimetil-N-(5-metil-2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	10 mg	7	2
	20 mg	15	3
	40 mg	18	4
[3-metil-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	10 mg	4	1
	20 mg	9	2
	40 mg	17	4
[3-cloro-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	10 mg	14	3
	20 mg	19	4
	40 mg	17	4

Compuesto según el invento	Concentración de sustancia activa en mg/l de tierra	Nº de guisantes sanos	Evaluación de raíces(1 a 4)
<u>3-bromo-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida</u> de ácido fu	10 mg	10	2
ran-2-carboxílico	20 mg	15	4
	40 mg	14	4
<u>3-fluor-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida</u> de ácido fu	10 mg	10	3
ran-2-carboxílico	20 mg	16	4
	40 mg	19	4
<u>Agente comparativo</u>	10 mg	2	1
S-etoxi-3-triclorometil-1,2,4-tiadiazol	20 mg	5	1
	40 mg	12	3
<u>Testigo I</u>	a)	1	1
(3 repeticiones)	b)	0	-
Tierra infestada	c)	0	-
<u>Testigo II</u>	a)	19	4
(3 repeticiones)	b)	18	4
Tierra tratada con vapor	c)	18	4

Evaluación de raíces:

- 4 = raíces blancas sin necrosis fúngicas;
- 3 = raíces blancas, pequeñas necrosis fúngicas;
- 2 = raíces pardas, necrosis fúngicas ya más intensas;
- 1 = necrosis fúngicas intensas; raíces podridas;

Ejemplo 5

Desinfección de semillas de remolacha azucarera

Semillas calibradas de remolacha azucarera de la especie "Dieckmann-Suprapoly" fueron desinfectadas con preparados en forma de polvo al 20 % de sustancia activa. Cubetas de arcilla con una capacidad de 2 litros de tierra (de tamaño 20 x 20 x 5 cm) fueron llenadas con tierra composte normal (Daming-off); y en cada cubeta se sembraron 100 granos de semillas de remolacha azucarera. Después de una duración de cultivo de 18 días a 19-21°C en el invernadero se determinaron las plantículas sanas.

Las sustancias activas, las cantidades aplicadas y los resultados se exponen en la siguiente tabla.

Compuesto de acuerdo con el invento	Sustancia activa en g/kg de semillas	Nº de plantículas sanas a partir de 100 gramos
15 /N-(2-oxoperhidro-3-furil)-2,6-dimetil-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	0,4 g	84
	0,8 g	90
	1,6 g	91
<hr/>		
/3-cloro-N-(2-oxoperhidro-3-furil) anilida] de ácido furan-2-carboxílico	0,4 g	73
	0,8 g	71
20 lico	1,6 g	91
<hr/>		
/3-fluor-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	0,4 g	75
	0,8 g	79
lico	1,6 g	75

Compuesto de acuerdo con el invento	Sustancia activa en g/kg de semillas	Nº de plantificas sanas a partir de 100 granos
5	[2,3-dimetil-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	0,4 g 74
		0,8 g 82
		1,6 g 85
10	[3-metil-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	0,4 g 72
		0,8 g 78
		1,6 g 79
10	[2,6-dimetil-N-(5-metil-2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	0,4 g 57
		0,8 g 70
		1,6 g 92
15	[3-bromo-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	0,4 g 56
		0,8 g 55
		1,6 g 75
<u>Agente comparativo</u>		
15	5-etoxi-3-triclorometil-1,2,4-tiadiazol	0,4 g 26
		0,8 g 44
		1,6 g 53
	Disulfuro de tetrametiltiuram	4,8 g 21
		9,6 g 50

Compuesto de acuerdo con el invento	Sustancia activa en g/kg de semillas	Nº de plantícu las panas a par tir de 100 granos
-------------------------------------	--------------------------------------	--

Testigo I

(3 repeticiones)	a)	5
5 Tierra infestada	b)	7
	c)	6

Testigo II

(3 repeticiones)	a)	83
Tierra tratada con vapor	b)	86
	c)	81

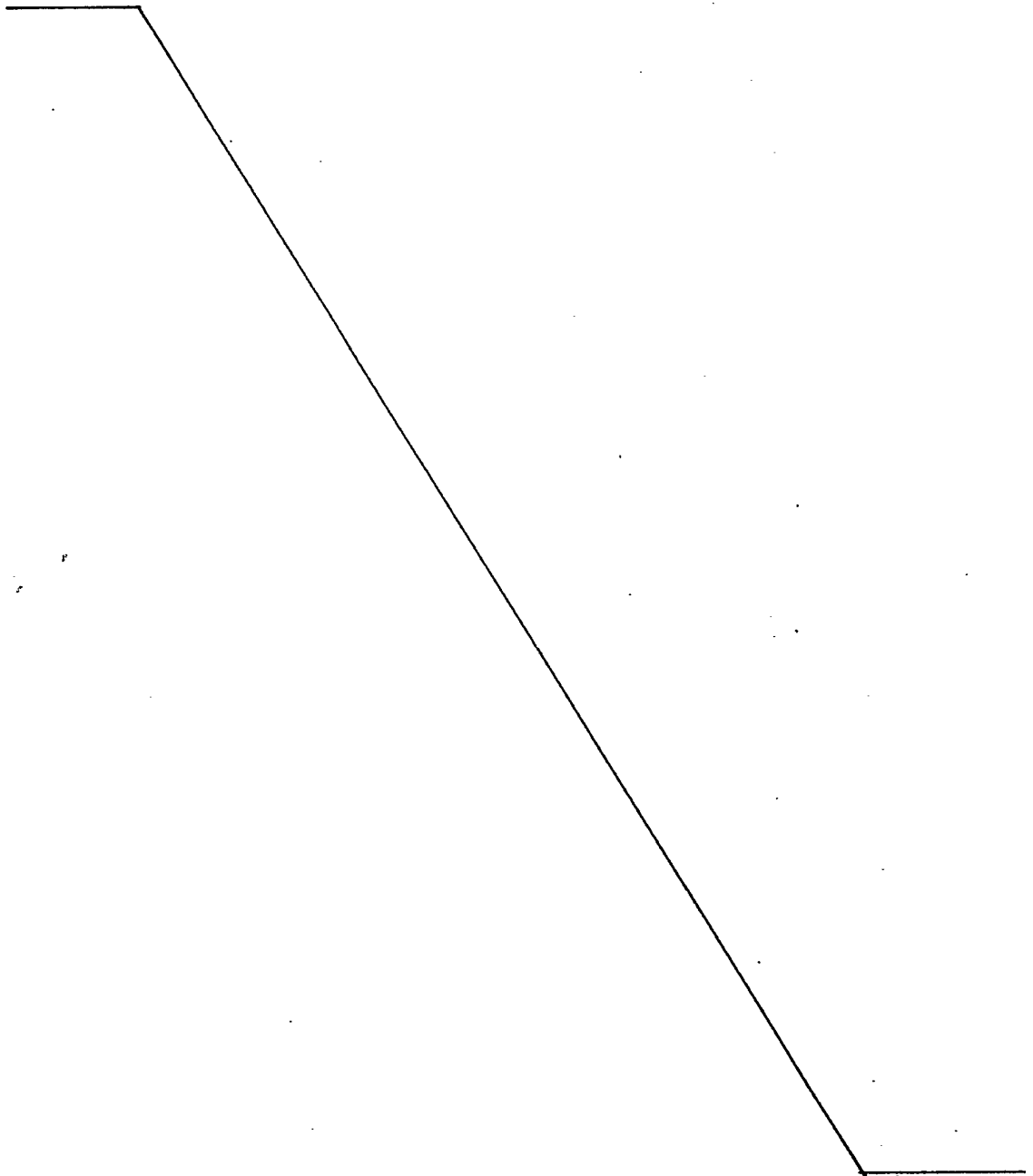
Ejemplo 6

10 Represión de *Pythium splendens* en el cultivo en maceta de *Poinsettia pulcherrima*

Plantas jóvenes de *Poinsettia* enraizadas de la especie -
"Annette Hegg Diva" fueron sembradas en macetas de arcilla con un -
diámetro de 11 cm. El substrato de maceta (substrato de cultivo de
15 turba + tierra de composte arenosa 1:1) estaba fuertemente infesta-
da por *Pythium splendens*. Después del sembrado en macetas, las plan-
tas fueron rociadas una vez con 100 ml de la concentración indicada
de preparado. Siguió una duración en cultivo de 10 semanas a 20 has-
ta 21°C en el invernadero. De cada 10 plantas se midieron al final
20 del cultivo las alturas de plantas, se comprobó el peso en fresco -

de plantas de hojas y bracteas, y se realizó una evaluación de raíces.

Las sustancias activas, las cantidades empleadas y los resultados se especifican en la siguiente tabla.



Compuesto de acuerdo con el invento	Concentración de sustancia activa	Altura de las plantas	Peso de las hojas en estado fresco de las plantas	Peso de las bractees en estado fresco de las plantas	Evaluación de raíces (1 a 4)
<u>N</u> -(2-oxoperhidro-3-furil)-2,6-dimetil-anilida	0,02 %	40 cm	13 g	16 g	4
de ácido furan-2-carboxílico	0,04 %	39 cm	12 g	13 g	4
	0,08 %	42 cm	13 g	11 g	4
<u>N</u> -(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida	0,02 %	36 cm	13 g	13 g	3
de ácido furan-2-carboxílico	0,04 %	37 cm	12 g	14 g	3
	0,08 %	35 cm	13 g	15 g	3
<u>Testigo I</u>					
Tierra infestada		12 cm	4 g	4 g	1
<u>Testigo II</u>					
Tierra tratada con vapor		43 cm	17 g	15 g	3

Evaluación de las raíces:

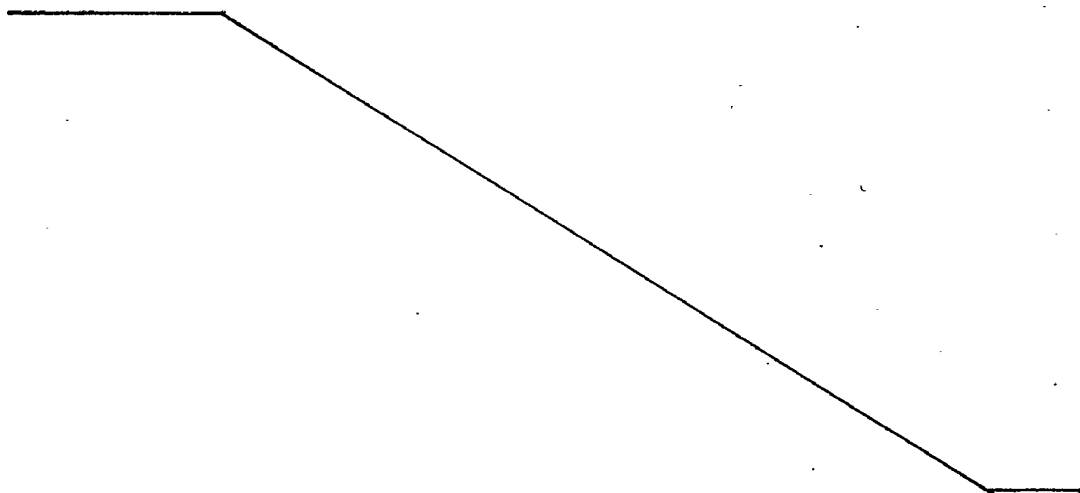
4 = ningún ataque;
3 = pequeño ataque;
2 = ataque medio;
1 = ataque intenso.

Ejemplo 7

Represión de podredumbre de bulbos y de podredumbre de raíces de bulbos en el cultivo de tulipanes.

5 Bulbos de tulipán preparados (tulipanes a 5°C) de la especie "Gander" fueron sembrados en cubetas y en cada caso se plantaron 12 bulbos en cajas de madera con el tamaño 27 x 27 x 12 cm. El substrato de plantas (tierra composte arenosa) estaba fuertemente infestado por *Pythium ultimum* y *Pythium sylvaticum*. En la tierra de plantas se incorporó uniformemente antes de la plantación el preparado en forma de formulación de polvo al 10 %. Siguió una duración de cultivo de 47 días a una temperatura del suelo de 12 a 17°C, creciendo lentamente. Las flores aptas para ser cortadas fueron pesadas, se determinó el desgrane de plantas por podredumbre de bulbos y se llevó a cabo una evaluación de raíces.

15 Las sustancias activas, las cantidades utilizadas y los resultados se exponen en la siguiente tabla:



Compuesto de acuerdo con el invento	Concentración de sustancia activa en mg/l de tierra	Peso medio de las flores ap ₂ tas para ser cortadas	Desgrane de plantas por podredumbre de bulbos	Evaluación de raíces (1 a 4)
<u>N</u> -(2-oxoperhidro-3-furil)-2,6-dimetilamida/ de ácido furan-2-carboxílico	10 mg 20 mg 40 mg	45 g 45 g 47 g	0 % 0 % 0 %	4 4 4
<u>Testigo I</u>				
Tierra infestada		22 g	92 %	1
<u>Testigo II</u>				
Tierra tratada con vapor		33 g	75 %	1

Evaluación de las raíces:
 4 = ningún ataque;
 3 = pequeño ataque;
 2 = ataque medio;
 1 = ataque intenso.

Ejemplo 8

Represión de *Phytophthora parasitica* var. *nicotinae* en el cultivo -
en macetas de *Sinningia speciosa* (gloxinias)

Plantas jóvenes de *Sinningia* de la especie "Gierth's Blaue"
5 se sembraron en macetas de arcilla con un diámetro de 11 cm. El subs-
trato de macetas era una mezcla de substrato de cultivo de turba y
tierra composte arenosa 1:1. Después del sembrado en macetas, las -
plantas fueron rociadas una vez con 100 ml de la concentración indi-
cada de preparado. 3 días después de ello se inocularon uniformemen-
10 ta las macetas con copos de micelio de un cultivo de *Phytophthora* -
de tres semanas de edad. Siguió una duración de cultivo de 7 semanas
a 22 hasta 24°C en el invernadero.

La sustancia activa, las cantidades utilizadas y los re-
sultados se especifican en la siguiente tabla.

15	Compuesto de acuer- do con el invento	Concentración de sustancia activa	Desgrane de plantas des- pués de 7 semanas	Peso en fresco medio de las - plantas después de 7 semanas.
	[N-(2-oxoperhidro-3-fu- 20 ril)-2,6-dimetil-anili- da] de ácido furan-2- carboxílico	0,01 %	0 %	217 g
		0,02 %	0 %	259 g
		0,04 %	0 %	223 g
<u>Testigo I</u>				
	Inoculado	-	80 %	140 g
<u>Testigo II</u>				
	No inoculado	-	0 %	239 g

Ejemplo 9

Represión de *Pythium ultimum* en el desarrollo de esquejes de *Pelargonium*

5 Macetas de arcilla con un diámetro de 6 cm fueron llenadas con el substrato de reproducción, que estaba infestado fuertemente por *Pythium ultimum*. El substrato era una mezcla de 3 partes de substrato de cultivo de turba y 2 partes de arena. Luego, por cada maceta, se vertieron 30 ml de la concentración indicada de sustancia activa sobre la superficie de la tierra. Después de ello se - -
10 plantaron en 24 macetas por cada serie de ensayo puntas de renuevo no enraizadas de *Pelargonium peltatum*, especie "Luisenhof". Después de una duración de cultivo de 25 días a 22 hasta 25°C en el plantel de reproducción se comprobó el desgrane de plantas, y se determinó el peso en fresco promedio de las plantas de los esquejes enraizados.
15 dos.

Las sustancias activas, las cantidades utilizadas y los resultados se exponen en la siguiente tabla.

Compuesto de acuerdo con el invento	Concentración de sustancia activa	Desgrane de las plantas	Peso en fresco promedio de las plantas
[3-cloro-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	0,005 %	0 %	7,3 g
	0,01 %	0 %	7,1 g

Compuesto de acuerdo con el invento	Concentración de sustancia activa	Desgrane de las plantas	Peso en fresco promedio de las plantas
-------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------	--

N-(2-oxoperhidro-3-furil)

2,6-dimetilanilida de ácido furan-2-carboxílico	0,005 %	0 %	6,2 g
	0,01 %	0 %	6,8 g

Testigo I

Tierra infestada	-	83 %	2,6 %
------------------	---	------	-------

Testigo II

Tierra tratada con vapor	-	0 %	6,8 g
--------------------------	---	-----	-------

10

Ejemplo 10

Efecto profiláctico del tratamiento foliar contra *Plasmopara viticola* en plantas de viña en el invernadero

15

Plantas jóvenes de viña con aproximadamente 5 a 8 hojas - fueron rociadas hasta gotear en gotas con la concentración indicada, y después de secarse el recubrimiento rociado se roció con una suspensión acuosa de esporangios del hongo (aproximadamente 20.000 por ml) por el lado inferior de las hojas e inmediatamente se incubó en el invernadero a 22 hasta 24°C y en una atmósfera lo más saturada - posible con vapor de agua. A partir del segundo día se redujo al ni-

20

vel normal la humedad del aire durante 3 a 4 días (30 hasta 70 % de saturación) y luego se mantuvo durante otro día hasta la saturación con vapor de agua. A continuación se anotó de cada hoja la proporción porcentual de superficie atacada por hongos y se calculó el -

promedio por tratamiento para la determinación del efecto fungicida, del siguiente modo:

$$100 - \frac{100 \cdot \text{Ataque en plantas tratadas}}{\text{Ataque en plantas no tratadas}} = \% \text{ de efecto}$$

	% de efecto contra <i>Plasmopara</i> en viña ^{x)}	
Compuesto de acuerdo con el invento	Concentración % de sustancia activa	0,001
<hr/>		
5	[N-(2-oxo-perhidro-3-furil)-2,6-dimetil-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	100
10	[2,6-dimetil-N-(5-metil-2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	100
	[3-cloro-N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	98
15	<u>Agente comparativo</u> N-triclorometiltioftalimida	80

x) El efecto es referido a 100 % de ataque en el testigo no tratado

Ejemplo 11

Efecto profiláctico del tratamiento foliar contra *Phytophthora infestans* en plantas de tomate o en plantas de patata en el invernadero

20 Plantas jóvenes de tomate con al menos 2 hojas de vegetación desarrolladas o plantas de patata (por ejemplo de estacas con yemas) de al menos 10 cm de altura fueron rociadas hasta gotear con

la concentración indicada, y después del secado del recubrimiento -
 rociado se roció con una suspensión acuosa que contenía de 50.000 -
 hasta 80.000 esporangios del hongo por mililitro y fue incubada du-
 rante aproximadamente 2 horas en el frigorífico a 11°C. Se incuba-
 5 ron las plantas con elevada humedad del aire y durante aproxima-
 damente 15 hasta 18°C en el invernadero y después de aproximadamente
 5 días se evaluó la proporción porcentual de la superficie atacada
 de las hojas. El efecto fungicida se calculó del siguiente modo:

$$100 - \frac{100 \cdot \text{Ataque en plantas tratadas}}{\text{Ataque en plantas no tratadas}} = \% \text{ de efecto}$$

10	Compuesto de acuerdo con el invento	% de efecto contra <i>Phytophora in</i> festans en patatas ^{x)}	
		Concentración % sustancia activa	0,005 0,001
	[N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilid] de ácido furan-2-carboxílico	70	-
15	[N-(2-oxoperhidro-3-furil)-2,6-dimetil-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	100	90
	[2,6-dimetil-N-(5-metil-2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	95	95
20	<u>Agente comparativo</u> Etilenbisditiocarbamato de manganeso	50	30

Compuesto de acuerdo con el invento	% de efecto contra <i>Phytophthora</i> in festans en tomates ^{x)}	
	Concentración % sustancia activa	0,005 0,001
5 [N-(2-oxoperhidro-3-furil)-2,6- dimetilanilida] de ácido furan- 2-carboxílico	100	86
[2,6-dimetil-N-(5-metil-2-oxoper- hidro-3-furil)-anilida] de ácido furan-2-carboxílico	100	86
10 [2,3-dimetil-N-(2-oxoperhidro-3- furil)-anilida] de ácido furan- 2-carboxílico	71	-
[3-cloro-N-(2-oxoperhidro-3-furil)- anilida] de ácido furan-2-carboxí- lico	100	-
15 [3-fluor-N-(2-oxoperhidro-3-furil)- anilida] de ácido furan-2-carboxí- lico	81	-
<u>Agente comparativo</u> Etilenbisditiocarbamato de manganeso	67	0

20 x) El efecto es referido a 100 % de ataque en el testigo no tratado.

Ejemplo 12

Efecto sistémico de un tratamiento de la tierra contra *Phytophthora* infestans en plantas de tomate o en plantas de patata en el invernadero.

5 En tierra de campo abierto se mezclaron las sustancias pasadas (peso por volumen), se cargó la tierra en macetas para plantas y se introdujeron plantas de tomate jóvenes con al menos 2 hojas de vegetación desarrolladas o plantas de patata (por ejemplo de estacas con yemas) de al menos 10 cm de altura. Después de haber transcurrido el tiempo preestablecido deseado (por ejemplo después de 3
10 días) se rociaron las plantas con una suspensión acuosa, que contenía 50.000 hasta 80.000 esporangios del hongo por mililitro e incubada durante aproximadamente 2 horas en el frigorífico a 11°C. Se incubaron las plantas con elevada humedad del aire y aproximadamente
15 25 hasta 18°C en el invernadero y después de aproximadamente 5 días se evaluó la porción porcentual de la superficie atacada de las hojas. El efecto fungicida se calculó del siguiente modo:

$$100 - \frac{100 \cdot \text{Ataque en plantas tratadas}}{\text{Ataque de plantas no tratadas}} = \% \text{ de efecto}$$

Efecto sistémico del tratamiento de la tierra contra Phytophthora infestans en plantas de tomate
(peso de sustancia activa/volumen)

Compuesto de acuerdo con el invento	ppm de sustancia activa	% de efecto* 4 días antes de la inoculación	% de efecto* 18 días antes de la inoculación
[N-(2-oxoperhidro-3-furil)-anilida] de ácido	25	32	75
furan-2-carboxílico	5	10	32
[N-(2-oxoperhidro-3-furil)-2,6-dimetilanilide] de ácido furan-2-carboxílico	25	60	92
[2,6-dimetil-N-(5-metil-2-oxoperhidro-3-furil)anilida] de ácido furan-2-carboxílico	5	27	66
	25	94	100
	5	57	95

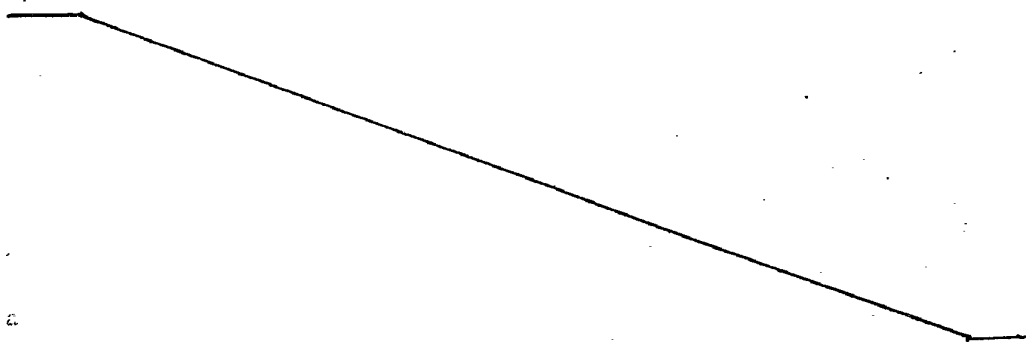
* El efecto es referido a 100 % de ataque en el testigo no tratado

Ejemplo 13

Efecto curativo de un tratamiento de las hojas contra *Phytophthora* infestans en plantas de tomate o en plantas de patata en el invernadero

5 Plantas jóvenes de tomate con al menos 2 hojas de vegetación desarrolladas o plantas de patata (por ejemplo a partir de estacas con yemas) de al menos 10 cm de altura se rociaron con una suspensión acuosa que contenía 50.000 a 80.000 esporangios del hongo por mililitro e incubada durante aproximadamente 2 horas en el frigorífico a 11°C. Se incubaron las plantas con alta humedad del aire. Tras haber transcurrido el tiempo preestablecido deseado dentro del tiempo del ataque latente por hongos se rociaron las plantas con la concentración a ensayar del fungicida, hasta gotear. Después de erupción del ataque de hongos en las plantas testigo no tratadas se evaluó la proporción porcentual de superficie atacada de hojas. El efecto fungicida se calculó del siguiente modo:

$$100 - \frac{100 \cdot \text{Ataque en plantas tratadas}}{\text{Ataque de plantas no tratadas}} = \% \text{ de efecto}$$

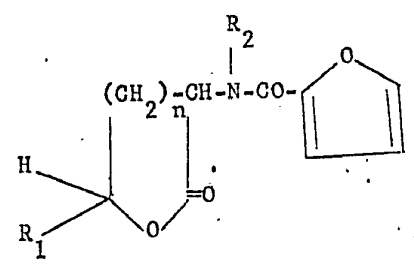


Compuesto de acuerdo con el invento	% de sustancia activa rociada	% de efecto * cuando se trata antes de la inoculación	% de efecto * cuando se trata 1 día después de inoculación
<u>N-(2-oxoperhidro-3-furil)-2,6-dimetil-anilida</u> de ácido furan-2-carboxílico	0,004	100	75
<u>[2,6-dimetil-N-(5-metil-2-oxoperhidro-3-furil)-anilida]</u> de ácido furan-2-carboxílico	0,004	100	47
<u>Agente comparativo</u>			
Etilenbisdi tiocarbamato de manganeso	0,004	91	0

* El efecto es referido a 100 % de ataque en el testigo no tratado

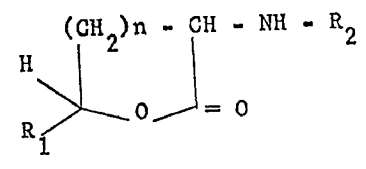
REIVINDICACIONES

1A.- Procedimiento para la preparación de anilidas de ácido furancarboxílico de la fórmula general

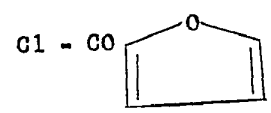


5 En la que R₁ significa hidrógeno o alcoholo C₁-C₄, R₂ significa un radical hidrocarbonado aromático o un radical hidrocarbonado aromático sustituido una o varias veces, de igual o diferente modo, con alcoholo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alcoholitio C₁-C₄, halógeno, trifluorometilo, nitro, alcoxicarbonilo C₁-C₄, alcoholcarbonilo C₁-C₄ y/o ciano, y n significa los números 1 ó 2, caracterizado porque se hacen

10 reaccionar compuestos de la fórmula general



en la que R₁, R₂ y n tienen los significados arriba indicados, con cloruro de ácido furancarboxílico de la fórmula



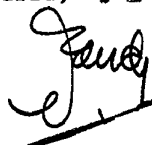
15

en presencia de un aceptador de ácidos y eventualmente de un disolvente, preferiblemente en proporciones cuantitativas equimolares, y los productos del procedimiento se aíslan.

5 2a.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ANILIDAS DE ACIDO FURANCARBOXILICO".

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de treinta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara y de sus correspondientes dibujos.

Madrid, 12 MAY. 1978

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'J. J. J.', written over a horizontal line.