

30



PATENTE DE INVENCION

Le A 8139-Span.

300602  
300602

## Memoria Descriptiva

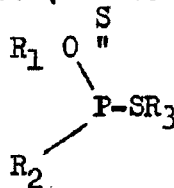
sobre:

"Procedimiento de obtención de medios fungicidas".

*Solicitante:*

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

La presente invención se refiere a medios fungicidas a base de ésteres del ácido dialquilo-tio notiol-fosfórico (-fosfónico) de fórmula general



5.

- 2 - 3006023



5. En la que  $R_1$  significa un resto alquílico bajo,  $R_2$  un grupo de alquilo bajo, alquileno, alcoxi o un grupo de alquilo mercapto bajo, en caso dado - sustituido mientras que  $R_3$  representa un resto de alquilo bajo en caso dado sustituido.

Como sustituyentes de los restos  $R_2$  y  $R_3$  entran especialmente en consideración los átomos de halógeno, los grupos de ciano, rodano, hidroxilo, alcoxi y alquilomercapto.

10. En la Patente alemana nº 1 073 237 así como en la Patente USA nº 3080274 se describe ya el éster del ácido O,O,O-trimetilo-tionofosfórico como sustancia de efecto fungicida, pero específicamente contra los hongos del grupo Pythium. Además se conoce por la mencionada patente USA que el correspondiente compuesto O,O,O-trietílico, en comparación con el éster trimetílico, tiene propiedades fungitoxicas considerablemente más reducidas y que por lo tanto, prácticamente no entra en consideración como fungicida o medio para la protección de las plantas.

20. Finalmente se cita en la mencionada patente USA que el éster del ácido O,O,O-trimetilofosfórico y el éster del ácido S,S,S-trimetilotritiofosfórico, así como el éster del ácido S,S,S-trimetilotritiofosfórico es ineficaz contra los funges patógenos de las plantas.

25. Sorprendentemente se ha descubierto ahora que el éster del ácido dialquilotionotiofosfórico (-fosfónico), de la composición arriba mencionada, se destaca por una eficacia fungitóxica especialmente

30.



fuerte y por lo tanto son excelentemente adecuados para combatir el crecimiento de hongos indeseados.

5. En comparación con el conocido éster del ácido S,S,S-trimetilo-tritio-tiono-fosfórico muestran los compuestos a emplear según la presente invención un efecto fungitóxico considerablemente más elevado que no sólo se limite como en el caso del éster del ácido O,O,O-trimetilo-tionofosfórico a los hongos del grupo Pythium, sino que además abarca en
10. escala reforzada también los representantes de las clases Rhizoctonia así como numerosos otros hongos fitopatógenos.

15. En comparación con los demás productos utilizables para la misma finalidad según el actual estado de la técnica, poseen los ésteres del ácido dialquilo-tionotiol-fosfórico (-fosfónico) según la presente invención la ventaja de un mayor grado de eficacia fungitóxica así como de un espectro de eficacia más amplio. Este comportamiento es totalmente sorprendente y de ninguna forma era de prever.
- 20.

25. Además el éster del ácido O,O,O-trimetilo-tiono-fosfórico eficaz contra Pythium muestra ya a temperatura ambiente sólo una reducida estabilidad. El compuesto se descompone especialmente en fina distribución sobre grandes superficies (por ejemplo celulosa) bajo fenómenos luminiscentes y formación de humo. Por el contrario los ésteres del ácido O,O,S-trimetilo- ó O,O-dietilo-S-metilo- así como en O,O-dimetilo-S-etilo-tionotiol-fosfórico, a emplear por
30. ejemplo según la patente invención demuestran ser -

300602



- 4 -

mucho más estables.

30

- Además se destacan los compuestos según -  
la presente invención por una en parte toxicidad -  
contra animales de sangre caliente extraordinaria-  
mente reducida así como elevada compatibilidad pa-  
5. ra plantas de grado más elevado. Por lo tanto son -  
excelentemente adecuados para combatir el crecimen-  
to de los hongos indeseado así como para una aplica-  
ción contra enfermedades de plantas provocadas por  
10. los hongos.

- Los productos se pueden emplear solos o en  
combinación con otros medios para la protección de  
las plantas o medios para combatir los insectos dañi-  
nos, tales como fungicidas, insecticidas, nematoci-  
15. das, herbicidas así como medios para la mejora de los  
cultivos, tales como abonos o mejoradores de la es-  
tructura del suelo. Además se pueden preparar con -  
distintos medios auxiliares de preparación, tales co-  
mo disolventes o alargadores en forma de polvo, me-  
20. dios de reticulación o de adhesión, colorantes y emul-  
sionadores. Su empleo puede tomar forma de concen-  
trados o con materiales inertes adecuados como polvos  
granulados, pastas, soluciones, emulsiones o suspen-  
siones. Se aplican por neblina, rociado, ahumado, rie-  
25. go, esparsión, pulverizado, inyección o en procedi-  
miento de decapadoseco, húmedo, mojado o suspensión.

Los siguientes ejemplos explican la inven-  
ción con más detalle:

- Aquí se denominan los compuestos según la  
30. presente invención a emplear, mencionados más abajo



- 5 -

en los distintos ejemplos, por los números romanos correspondientes.

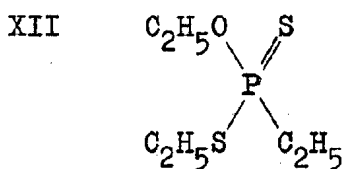
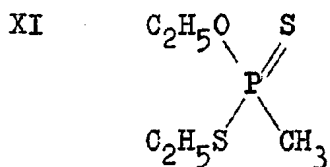
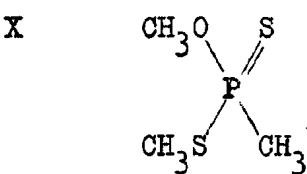
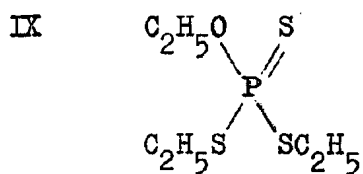
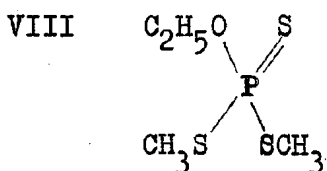
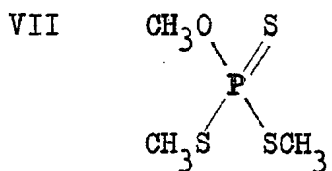
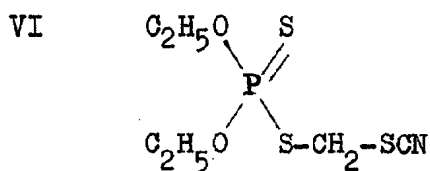
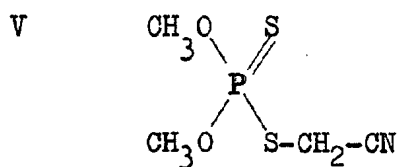
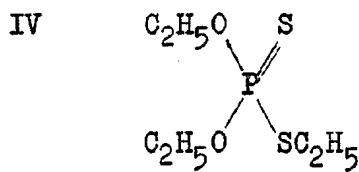
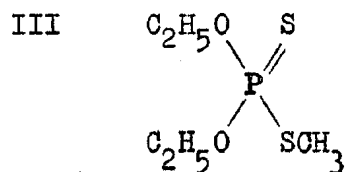
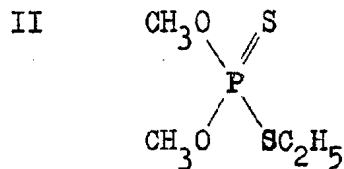
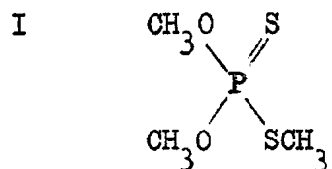
309602



T A B L A I 300602

Preparado nº Constitución

Preparado nº Constitución







Ejemplo 1

La eficacia fungitóxica y la amplitud del espectro de eficacia de los compuestos según la presente invención se comprueban con ayuda del ensayo de placas de agar. Para ello se disuelven los preparados correspondientes en proporción 1:1 en acetona y estas soluciones se agregan a un patata-dextrosa-agar en la cantidad de manera que se presente una concentración de material activo de 0,1%. El patata-dextrosa-agar se ha licueficado previamente mediante calentamiento y a continuación se vierte, después de agitar bien, con el preparado bajo condiciones estériles en cuencos.

Después de solidificar la mezcla de sustrato-material activo se inyectan en 8 distintos hongos fitopatógenos de cultivos puros en discos de 5 mm de diámetro. Se comprueba el efecto sobre los hongos siguientes:

1. Corticium rolfsii
2. Sclerotinia sclerotiorum
3. Verticillium alboatrum
4. Thielaviopsis basicola
5. Phytophthora cactorum
6. Fusarium Culmorum
7. Fusarium oxysporum
8. Fusarium solani.

Después de una incubación de 3 días a 20°C se efectúa la evaluación del ensayo mediante bonificación del crecimiento del micelo comprobando el efecto inhibitor de cada uno de los compuestos.



Se comprueba que por ejemplo los preparados I, II, III, VI, VIII, X, XI, XII, XIII, XV mencionados en la tabla I, inhiben totalmente el crecimiento de cualquier micelio.

5.

Ejemplo 2

La utilidad de los compuestos según la presente invención para combatir las enfermedades fungosas de las plantas se comprueba y demuestra mediante el ensayo siguiente:

10.

Para la comprobación como medio de tratamiento del suelo contra hongos del suelo fitopatógenos se alargan los preparados correspondientes primeramente con talco a un contenido de material activo de aproximadamente 5% a continuación con ayuda de arena de cuarzo de fina granulación a 0,5% y en esta forma se mezcla con el suelo.

15.

20.

Para los ensayos contra *Rhizoctonia solani* se inyecta tierra unitaria de Fruhstorfer térmicamente esterilizada con cultivos puros de este hongo, - mientras que para la comprobación contra *Pythium* se emplea naturalmente mantillo infectado en el que demostradamente los guisantes propensos al *pythium* se infectan casi exclusivamente con del *pythium*. Empleando estas dos tierras se efectúan ensayos de vegetación con guisantes de invernadero a temperaturas alrededor de 18°C 3 semanas después de la siembra se determina el número de plantas sanas como medidas del efecto protector logrado por los preparados. Aquí se demuestra la compatibilidad de las plantas a los distintos materiales activos por un crecimiento normal de las

25.

30.

3006023



- 10 -

plantas protegidas contra la infección. Los resultados obtenidos están resumidos en la siguiente ta  
bla II.

- 11 - 300602



T A B L A II

Preparado nº Constitución	Concentración de ma- terial activo en mg/ litro tierra	Número de plantas sanas en % 3 sema- nas después de la siembra infectadas con Rhizoctonia   Pythium solani   ultium
------------------------------	--	---

I	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{O} \quad \text{SCH}_3 \end{array}$	2,5 5 10 25 50 100	46 48 68 78 80 84	3 16 70
---	---	-----------------------------------	----------------------------------	---------------

II	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{O} \quad \text{SC}_2\text{H}_5 \end{array}$	5 25 100	6 52 78	
----	--	----------------	---------------	--

III	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{SCH}_3 \end{array}$	5 25 100	78 88 86	
-----	---	----------------	----------------	--

IV	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{SC}_2\text{H}_5 \end{array}$	5 25 100	6 44 88	
----	--	----------------	---------------	--

V	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{O} \quad \text{S-CH}_2\text{-CN} \end{array}$	54 25 100	0 2 90	
---	--	-----------------	--------------	--

VI	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{S-CH}_2\text{-SCN} \end{array}$	5 25 100	0 34 86	
----	---	----------------	---------------	--



Preparado nº  
Constitución

Concentración de ma-  
terial activo en mg/  
litro tierra

Número de plantas  
sanas en % 3 sema-  
nas después de la  
siembra infectadas  
con  
Rhizoctonia | Pythium  
solani | ultium

VII	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad // \\ \text{P} \\ / \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{S} \quad \text{SCH}_3 \end{array}$	<p>5 25 100</p>	<p>12 74 86</p>
VIII	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad // \\ \text{P} \\ / \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{S} \quad \text{SCH}_3 \end{array}$	<p>5 25 100</p>	<p>68 86 88</p>
IX	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad // \\ \text{P} \\ / \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{S} \quad \text{SC}_2\text{H}_5 \end{array}$	<p>5 25 100</p>	<p>24 8 60</p>
XI	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad // \\ \text{P} \\ / \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{S} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	<p>5 25 100</p>	<p>10 30 76</p>
XII	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad // \\ \text{P} \\ / \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{S} \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	<p>5 25 100</p>	<p>24 76 86</p>
XIII	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad // \\ \text{P} \\ / \quad \diagdown \\ \text{CN-CH}_2\text{S} \quad \text{CH=C-CH}_3 \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	<p>5 25 100</p>	<p>20 70 72</p>

300602

- 13

30

Preparado nº  
ConstituciónConcentración de ma-  
terial activo en mg/  
litro tierraNúmero de plantas  
sanas en % 3 sema-  
nas después de la  
siembra infectadas  
con  
Rhizoctonia Pythium  
solani ultium

Preparado nº	Constitución	Concentración de material activo en mg/litro tierra	Número de plantas sanas en % 3 semanas después de la siembra infectadas con	
			Rhizoctonia solani	Pythium ultium
XIV	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S} \quad \text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	5 25 100	50 72 86	
XV	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S} \quad \text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	5 25 100	16 88 88	
XIX	$\begin{array}{c} n\text{C}_3\text{H}_7\text{O} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ n\text{C}_3\text{H}_7\text{O} \quad \text{SCH}_3 \end{array}$	5 25 50 100	26 63 66 67	
XX	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ i\text{C}_3\text{H}_7\text{O} \quad \text{SCH}_3 \end{array}$	5 10 25 50 100	76 68 83 86 72	
	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3\text{O} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{P}-\text{OCH}_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array}$	25 100 500	0 0 0	20 62 80
(Preparado de comparación)				
	Tierra esterilizada sin tratar		85	
	Tierra infectada sin tratar		0	0



### Ejemplo 3

El efecto a distancia, en parte considerable, de los materiales activos a emplear según la presente invención se comprueban con ayuda de la siguiente disposición de ensayo:

5.

70 mg del preparado I se introducen en forma de granulado de <sup>gravilla</sup> piedra poméz al 10% con un tamaño de partícula de 0,5 hasta 1,5 mm de diámetro a 5 cm de profundidad en tierra arenosa. Sobre la su-

10.

perficie se coloca una placa agar, en un cuenco, - que ha sido inyectada con *Rhizoctonia solani*, y se coloca con su abertura hacia abajo sobre el suelo,

15.

sin que el hongo se ponga directamente en contacto con éste. Aquí se demuestra un efecto fungicida a distancia a través de la capa de suelo de 5 cm que conduce a una fuerte inhibición del crecimiento del hongo sobre la placa de agar.

### Ejemplo 4

20.

El preparado I muestra además una considerable estabilidad contra efectos hidrolíticos:

25.

Una suspensión al 10% en agua mantiene después de 4 días de almacenamiento emulsionada con 10% de éter alquiloarilopoliglicólico, invariable la eficacia contra la *Rhizoctonia*, tal como demuestran los ensayos de vegetación en el invernadero. También en el suelo el preparado posee una considerable estabilidad, como se desprende del ensayo a continuación:

30.

Tierra unitaria de Fruhstorfer esterilizada se trata con distintas cantidades del prepara-

300602



- 15 -

30

do I en forma de un polvo de talco-tierra de cuarzo al 0,5% y parcialmente se inyecta inmediatamente - con cultivos puros de *Rhizoctonia solani*, así como simultáneamente se siembra con guisantes y en parte, 3 semanas después se inyecta y siembra en igual forma, Los resultados de los ensayos se aprecian en la tabla II.

300602

- 16 -

T A B L A III

30



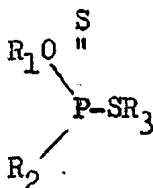
Material activo	Concentración de material activo en mg/litro de tierra	Número de plantas de guisantes sanas en % después de 3 semanas de siembra inyectado y sembrado simultáneamente con el tratamiento del suelo.	inyectado y sembrado 3 - semanas después del tratamiento del suelo.
Pentacloro-nitrobenzol (preparado de comparación)	50 100 100	50 37 57	48 62 84
I <chem>COP(=S)(OC)SC</chem> (según invención)	5 10 25	28 40 74	38 36 84
Tierra esterilizada sin tratar	-	93	84
Tierra inyectada con Rhizoctonia solani - sin tratar	-	0	0



5. De los datos indicados en la tabla II se desprende que el efecto fungicida del preparado - según la presente invención en la tierra, al igual que el del medio de comparación conocido, el pentacloronitrobenzol, se mantiene invariable practicamente durante 3 semanas.

N O T A

10. Describa 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. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con fecha 4 de Junio de 1.963
15. más adición a las tablas I y II de fecha 4 de Junio de 1.963 bajo el número F 39.907 IVa/45 , acogiendo por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Interacionales en vigor, siendo lo que
20. constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita la Patente de Invención por 20 años en España sobre : "Procedimiento de obtención de medios fungicidas"; caracterizándose por lo siguiente:
25. 1ª.- Procedimiento de obtención de medios fungicidas, a base de ésteres del ácido dialquilonotiolfosfórico (-fosfónico), especialmente bajo forma líquida caracterizado por el hecho de que se mezcla un éster de fórmula general



5.

con una solución orgánica, inerte, auxiliar, que puede contener un agente emulsionador y un medio de dispersión; en la fórmula  $R_1$  representa un resto de alquilo bajo,  $R_2$  un grupo de alquilo bajo, alquenoilo, alcoxi, o un grupo alquilomercapto, en caso dado sustituido, mientras que  $R_3$  representa un resto de alquilo bajo en caso dado sustituido.

10.

2ª.- Procedimiento, según reivindicación

1ª, caracterizado por el hecho de que el compuesto obtenido según la reivindicación 1ª, se mezcla con un diluyente líquido inerte, de viscosidad adecuada.

15.

3ª.- Procedimiento de obtención de medios

fungicidas a base de ésteres del ácido dialquilotiotiol-fosfórico (fosfónico), especialmente bajo forma sólida, caracterizado porque se mezcla una composición según la fórmula general de la reivindicación 1ª, con un vehículo sólido, finamente pulverizado, inerte, que puede contener un medio emulsionador y un medio de dispersión.

20.

4ª.- Procedimiento, según reivindicación

3ª, caracterizado por el hecho de que el producto obtenido se mezcla con un vehículo sólido, inerte, finamente pulverizado, de la superficie activa.

25.

5ª.- Procedimiento de obtención de medios

fungicidas; tal y como queda sustancialmente des-

30.

- 19 -

300602



crito en la presente memoria.

Esta memoria consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 30 MAY. 1934

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

GOMEZ ACEBO Y MODEY

A large, stylized signature or scribble, possibly the name of the signatory, written in dark ink.