



PATENTE DE INVENCION

Ref: N°. 4129

300700

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de preparación de productos
fitoprotectores sistémicos"

Solicitante: FMC CORPORATION, entidad norteamericana, residen-
te en 633 Third Avenue, New York, EE.UU. de A.

Esta invención se relaciona con nuevas composiciones fitoprotectoras y con un nuevo método de protección de semillas, brotes y plantas en desarrollo contra el ataque de varios organismos patógenos. En particular, esta invención se

5.



relaciona con la protección de materiales susceptibles de ataque por hongos y bacterias, mediante acción sistémica del producto químico 2-cloro-1-nitropropano. Se relaciona también la invención

5. con métodos de formulación de este compuesto en un útil tóxico sistémico, y con métodos de su aplicación.

10. El término "fungicida" incluye no sólo la propiedad de destruir hongos, sino también la propiedad de inhibir la germinación de las esporas de hongos, propiedad a la que a veces se hace referencia por fungistática. El término "bactericida" incluye, análogamente, tales propiedades, aplicadas a bacterias.

15. Las composiciones fitoprotectoras sistémicas son aquellas destinadas a proteger una planta contra el ataque de organismos patógenos mediante un mecanismo en virtud del cual el ingrediente activo es absorbido por la planta, a través de sus raíces, semillas, hojas o incluso corteza, y translocalizado a través del sistema de la planta. Las siguientes condiciones han sido establecidas como requisitos para fungicidas sistémicos, en un artículo sobre este tema por R.J.W. Cremlyn, J. Sci.

25. Food Agric. 12, Diciembre de 1.961, páginas 805-812:

30. "1. Habrá de ser fungicida por sí mismo, o convertirse en un activo fungitóxico dentro del tejido que lo albergue. Algunos compuestos parecen actuar también modificando la resistencia del huésped.

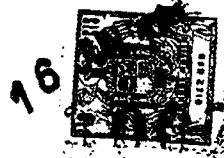


"2. Deberá tener una fitotoxicidad muy baja; este criterio es especialmente importante en un fungicida sistémico, porque el producto químico es puesto en íntimo contacto con la planta huésped.

5. "3. Habrá de ser capaz de ser absorbido por las raíces u hojas de la planta y translocalizado luego. Para la mayoría de los usos comerciales, se aplicará el compuesto como pulverizado foliar y así deberá ser translocalizado desde las hojas. Esto es, desgraciadamente, mucho más difícil que la translocalización desde las raíces y así, muchos compuestos que dan resultados prometedores mediante aplicación a las raíces, dejan de mostrar una actividad comparable en ensayos por pulverización". (Pág 805).
- 10.
- 15.

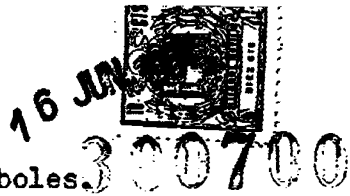
Como se expone en el anterior artículo, los fungicidas sistémicos son potencialmente los del tipo más útil, pero son poco conocidos debido a la dificultad de encontrar compuestos que satisfagan los tres requisitos antes indicados.

- 20.
- La nueva composición sistémica de esta invención está basada en el compuesto químico 2-cloro-1-nitropropano. Además de la actividad fungitóxica sistémica del 2-cloro-1-nitropropano, su utilidad resulta acentuada por el hecho de que tiene también una útil actividad bactericida sistémica y es además un efectivo fungicida para tierras y hojas. La actividad sistémica de este compuesto es de particular interés porque el compuesto estrechamente relacionado 1-cloro-2-nitropropano, que es sabido tiene
- 25.
- 30.



una actividad fungicida en tierras que es del tipo clásico, no presenta ninguna actividad fungicida sistémica o foliar útil.

- El compuesto activo aquí descrito es útil
5. para el control de enfermedades producidas por hongos y bacterias, tales como la mancha foliar bacteriana (*Xanthomonas vesicatoria*) en tomates y pimientos, la mancha bacteriana (*Xanthomonas pruni*) en melocotones, y el añublo de fuego (*Erwinia amylovora*)
 10. en manzanas y peras; protección de brotes mediante tratamiento de semillas o tierra contra enfermedades humectativas (*Pythium*, *Phytophthora*, *Fusarium* y *Rhizoctonia* spp.) y contra la roña de la judía (*Uromyces phaseoli typica*); y protección de plantas
 15. contra enfermedades vasculares, tales como los marchitamientos por *Verticillium* y *Fusarium* y la enfermedad del olmo holandés (*Ceratocystis ulmi*).
Otras enfermedades producidas por bacterias y hongos son sujetas también a control mediante el nuevo tóxico sistémico de esta invención, tales como
 20. la úlcera negra de la col y la mancha foliar angular del cohombro, enfermedades bacterianas de plantas ornamentales, enfermedades por hongos *Gymnosporangium*, *Puccinia* y *Urocystis*, y muchas otras. Se ha
 25. demostrado que el producto químico se mueve dentro de la planta después de la absorción foliar, así como después de la absorción por las raíces. Una observación particularmente interesante fue la posibilidad de obtener el control medible del añublo de fuego en las hojas de manzanos al aplicarse el producto



químico a los troncos de los árboles.

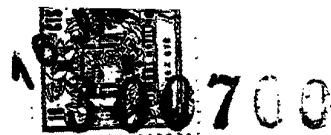
5. El compuesto 2-cloro-1-nitropropano puede prepararse por métodos conocidos de preparación de beta-cloronitroalcanos; por ejemplo, mediante cloración directa de 1-nitropropano (McBeey Riley, patente estadounidense n° 2.337.912) o mediante nitrocloclocación de propeno (Brown, patente estadounidense n° 2.837.578). La cloración directa produce una mezcla de 2-cloro- y 3-cloro-1-nitropropanos, que son fácilmente separables en operación comercial.
- 10.

Se han descrito otros métodos más en la literatura. El siguiente ejemplo ilustra un procedimiento conveniente de preparación de 2-cloro-1-nitropropano.

15.

Ejemplo I

- Se añadió una solución de 110 g de 1-nitro-2-propanol y 110 g de piridina anhidra en 315 g de tetracloruro de carbono a una solución vigorosamente agitada de 165 g de cloruro de tionilo en 185 g de tetracloruro de carbono, mientras se mantenía la temperatura a 65 - 70°C. Se agitó la mezcla durante 30 minutos adicionales a 65°C, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se lavó dos veces con porciones de 300 ml. de agua. La solución de tetracloruro de carbono lavada fue sometida a destilación con vapor de agua hasta que no destiló más aceite. Se extractó el destilado con tetracloruro de carbono, se secaron los extractos sobre sulfato magnésico y se separó el tetracloruro de carbono bajo reducida presión. Se destiló el residuo verde pálido. Se redestiló el desti-
- 20.
- 25.
- 30.

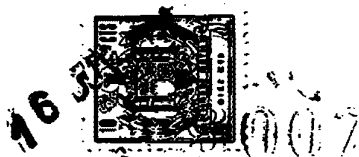


lado para dar 28,9 g. de 2-cloro-1-nitropropano pu-
rificado, p.e. 61-62°/11 mm; n_D^{25} 1,4430.

5. Para su aplicación como protector sistémico de plantas, el ingrediente activo 2-cloro-1-nitropropano puede formularse en una diversidad de maneras, reconociendo que, como con todos los pesticidas, el modo de aplicación puede tener un efecto distinto sobre la eficacia del material en una aplicación determinada. El ingrediente activo puede formularse con cualquiera de los coadyuvantes y vehículos relativamente inertes normalmente empleados para facilitar la dispersión en aplicaciones agrícolas.
- 10.

15. El fitoprotector sistémico de esta invención puede aplicarse al suelo o directamente a las superficies de las plantas, desde donde el compuesto activo es absorbido por la planta y translocalizado dentro del sistema de la misma. Esta invención no se limita a ningunas proporciones específicas de ingrediente activo y coadyuvante, pero éste, formulado o no, se aplica de tal manera que sea asequible a la planta en la cantidad y concentración deseadas; esto puede conseguirse en una sola aplicación, o bien puede desarrollarse una titulación dentro de la planta mediante repetidas aplicaciones del producto químico.
- 20.
- 25.

30. Las formulaciones más comúnmente usadas incluyen polvos, polvos humectables, concentrados emulsionables y soluciones, dependiendo del modo deseado de aplicación. Las formulaciones en seco, adecuadas para su aplicación en estado seco o como suspensiones en líquidos, normalmente agua, son mezclas



- del ingrediente activo con sólidos finamente divididos, en presencia de agentes adherentes, humectantes o dispersantes. Útiles vehículos sólidos incluyen
5. al talco, arcilla de atapulgita, kiesselguhr, tierra de batán, arcillas de caolín sílices, azufres, cal y otros sólidos minerales u orgánicos que actúen como dispersantes y vehículos del tóxico. Estos sólidos finamente divididos generalmente un tamaño medio de partícula inferior a unas 50 micras.
10. Para polvos secos pueden usarse sólidos no absorbentes, en tanto que para polvos humectables son preferibles los silientes inorgánicos fácilmente humedecibles y altamente absorbentes, tales como la tierra de batán y las arcillas de caolín. Los polvos
15. humectables se aplican generalmente a la tierra o planta como suspensión en agua u otro líquido, formulándose así para dispersarse fácilmente en el líquido. Los polvos finos y los polvos humectables se preparan normalmente de modo que contengan del 2 al
20. 50% aproximadamente de un ingrediente activo líquido, dependiendo de la capacidad de absorción del vehículo, conteniendo también ordinariamente una pequeña cantidad de un agente adherente o humectante, dispersante o emulsionador, dependiendo del modo de aplicación pretendido. Por ejemplo, una típica formulación en polvo útil en esta invención contiene 5,0
25. partes de 2-cloro-1-nitropropano y 95 partes de arcilla de atapulgita; y una útil formulación en polvo humectable contiene 25,0 partes de 2-cloro-1-nitro-
30. propano, 72,0 partes de arcilla de bentonita y 1,5



partes de cada uno de los compuestos lignosulfonato sódico y sulfonatos alquilnaftaleno sódicos.

Otras formulaciones útiles son los concentrados emulsionables, que son composiciones homogéneas líquidas o pastosas que se dispersan fácilmente en agua u otro dispersante, pudiendo consistir por

5. entero en el 2-cloro-1- nitropropano líquido con un agente emulsionador, pudiendo contener también un vehículo líquido tal como xileno, naftas aromáticos pesados, isoforona y otros disolventes orgánicos no volátiles. Estos concentrados se dispersan en agua u otro vehículo líquido y se aplican normalmente como pulverizado al area a tratar.
- 10.

Típicos agentes adherentes, humectantes, dispersantes o emulsionadores utiles en formulaciones agrícolas incluyen, por ejemplo, los sulfonatos y sulfatos de alquilo y alquilarilo y sus sales sódicas: sulfonatos alquilamídicos, incluyendo taururos metílicos grasos; alcoholes alquilarilos polietéreos; alcoholes superiores sulfatados, alcoholes polivinílicos; óxidos polietilénicos; aceites animales y vegetales sulfonados; aceites de petróleo sulfonados; ésteres ácidos grasos de alcoholes polihídricos y los productos de adición de óxido etilénico de tales ésteres;

15.

20.

25.

y los productos de adición de mercaptanos de cadena larga y óxido etilénico. Se dispone en el comercio de muchos otros tipos de útiles agentes de acción superficial.

- Otras formulaciones útiles incluyen simples
30. soluciones del ingrediente activo en un dispersante



- tal como agua o un disolvente orgánico en el que sea completamente soluble a la deseada concentración; formulaciones granulares, en las que el tóxico va sobre partículas relativamente bastas, de particular utilidad para distribución aérea o para penetración de cobertizos de cosechas; y pulverizados a presión, típicamente aerosoles, en los que el ingrediente activo es dispersado en forma finamente dividida como resultado de la vaporización de un vehículo disolvente dispersante de baja ebullición, tal como los Freons.
- 5.
- 10.

La formulación y aplicación del tóxico sistémico de esta invención se ilustra en los siguientes ejemplos, en los que todas las partes y porcentajes son en peso.

15.

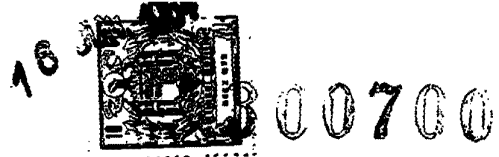
Ejemplo II

Se determinó la actividad fungitóxico sistémica como sigue: se colocó la porción inferior de plantas de judías en la etapa bifoliada, cuyas raíces habían sido lavadas para liberarlas de tierra, en recipientes que contenían soluciones acuosas de 2-cloro-1-nitropropano a 300 y 150 ppm. de ingredientes activo. Después de dos días de inmersión de las raíces, se inocularon las hojas de la planta con uredosporas de la roña de la judía (*Uromyces phaseoli typica*). Se usaron dos plantas a cada nivel de ingrediente activo. Después de un período de incubación de ocho días, se contó el número de lesiones en la superficie de cada hoja, causadas por el desarrollo de esporas de la roña de la

20.

25.

30.



judía, y se comparó con plantas sin tratar. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 1:

T A B L A I

Actividad fungitóxicas sistémica del 2-cloro-1-nitropropano.

<u>Concentración tóxica</u>	<u>Número de lesiones</u>				
	<u>Planta_1</u>		<u>Planta_2</u>		<u>% control medio</u>
	<u>Hoja_1</u>	<u>Hoja_2</u>	<u>Hoja_1</u>	<u>Hoja_2</u>	
300 ppm.	0	0	0	0	100
150 ppm.	0	0	25	20	79
sin tratar	130	99	88	103	0

Lesiones muy poco desarrolladas.

Ejemplo III

- Se evaluó la actividad sistémica del 2-cloro-1-nitropropano mediante empapado del suelo como sigue:
15. se plantaron individualmente en recipientes, con tierras estéril, plantas de judías en la etapa bifoliada. A la tierra de cada recipiente se añadieron 25 ml. de una solución acuosa de 2-cloro-1-nitropropano conteniendo
 20. 300 ppm. ó 150 ppm. de ingrediente activo. Por comparación, se ensayó análogamente el fungicida de tierra 1-cloro-2-nitroprápano. Al cabo de dos días se inocularon las hojas con roña de la judía (*Uromyces Phaseoli typica*) espolvoreando inoculador de la roña de judía sobre las superficies de las hojas. Seis días después de
 25. la inoculación se contó el número de lesiones sobre las hojas y se comparó con plantas de control que no habían sido químicamente tratadas, con los siguientes resultados (promedio de 2 réplicas):

T A B L A 2



Actividad fungitóxica sistémica mediante empapado de la tierra

<u>Producto químico</u>	<u>Concentración.</u>	<u>% control infección</u> <u>hojas.</u>
2-cloro-1-nitropropano.	300 ppm.	100
	150 ppm.	88
1-cloro-2-nitropropano.	300 ppm.	0
	150 ppm.	0

Análogamente, el 2-cloro-1-nitropropano
 10. exhibió un control sistémico del añublo tardío (*Phytophthora infestans*), mancha bacteriana del tomate (*Xanthomonas vesicatoria*) y mancha bacteriana del melocotón (*Xanthomonas pruni*).

Ejemplo IV.

15. La translocación ascendente y descendente del 2-cloro-1-nitropropano dentro de la planta se demostró como sigue: se emplearon plantas de tomate que en el momento del tratamiento se habían desarrollado a la etapa de tres hileras de hojas. Se sumergió la hilera media de hojas en una solución acuosa que contenía la prescrita concentración del producto químico (formulado como un concentrado emulsionable que contenía un 47,3% de 2-cloro-1-nitropropano, un 47,7% de xileno y un 5,0% de una mezcla de éteres polioxietilénicos y sulfonato cálcico soluble en aceite),
 20. cuidando evitar el goteado sobre las hojas inferiores. Se secaron las hojas y al cabo de tres días se inocularon con esporangios del añublo tardío (*Phytophthora infestans*). Los resultados indicados en la siguiente
 25. Tabla 3 son el promedio de dos réplicas y el por -
 30.



centaje de control es respecto a plantas de control sin tratar. Las lecturas se efectuaron tres días después de la inoculación.

T.A.B.L.A. 3.

Translocación de 2-cloro-1-nitropropano después de la aplicación foliar.

Concentración. Posición de las hojas. Promedio lesiones por hoja. %control.

2400 ppm.	Hilera superior.	48	58
	Hojas sumergidas.	87	24
	Hilera inferior.	65	36
1800 ppm.	Hilera superior.	59	46
	Hojas sumergidas.	87	26
	Hilera inferior.	72	37
1200 ppm.	Hilera superior.	67	45
	Hojas sumergidas.	92	21
	Hilera inferior	60	48
Control.		115	0

Obsérvese que el control fue mejor en las hojas no tratadas, por tanto encima como por debajo de la hilera de hojas sumergidas, que en las propias hojas sumergidas. La actividad sistémica del compuesto es de hecho más efectivo que su actividad foliar directa.

20.

Ejemplo V.

Se mostró la actividad bactericida sistémica como sigue: a brotes de manzana McIntosh plantados en recipientes, se añadieron, a la tierra, porciones de 50 ml. de agua conteniendo la indicada cantidad de 2-cloro-1-nitropropano sobre la base de atapulgita. Al cabo de dos días, se inocularon las hojas de los brotes con el añublo de fuego (Erwinia amylovora).

25.

30.

Diecisiete días después del tratamiento se observaron



las hojas en cuanto a presencia de la infección del añublo de fuego. Los resultados de cada una de dos réplicas fueron como sigue:

T A B L A 4.

Actividad bactericida sistémica del 2-cloro-1-nitropropano.

<u>Concentración.</u>	<u>Réplica.</u>	<u>Estado de la enfermedad.</u>
1200 ppm.	1	ninguna.
	2	ninguna.
900 ppm.	1	ninguna.
	2	ninguna.
600 ppm.	1	posible.
	2	ninguna.
control.	1	severo.
	2	severo.

Ejemplo VI.

15.

El fitoprotector de esta invención exhibe, además de su comportamiento sistémico, una útil actividad como fungicida de tierra. Esto se demostró como sigue: se preparó una formulación de polvo al 5%,

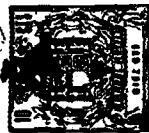
20.

mezclando íntimamente 5 partes de 2-cloro-1-nitropropano y 95 partes de arcilla de caolín. Luego se mezcló este polvo con aceite para dar una concentración de 100 ppm. de ingrediente activo. La tierra era no estéril que, además de su contenido en organismos pa-

25.

tógenos de producción natural, había sido inoculada con cultivos puros de los siguientes organismos: *Pythium debaryanum*, *Pythium ultimum*, *Rhizoctonia solani* y *Fusarium oxysporum*, f. *lycopersici*. Se colocaron estas mezclas de tierra y producto químico en bandejas metálicas hasta una profundidad de 51 mm. apro-

30.



ximadamente, se plantaron en la tierra tratada 50 semillas de cada uno de los productos de cohombro (*Cucumis sativus* L.), algodón (*Gossypium hirsutum*) y guisantes (*Pisum sativa*) y se regó la tierra.

5. De cinco a once días después de la plantación, dependiendo de variaciones en el ritmo de la germinación y las características de desarrollo de las especies individuales de plantas, se efectuaron observaciones del macizo de plantas. Sólo se contaron las plantas sanas y aapaces de un futuro desarrollo floreciente. Los resultados se indican en la siguiente Tabla 5, mostrándose el porcentaje de mejora sobre el control sin tratar, idénticamente tratado a excepción de la ausencia de ingrediente activo.

T A B L A 5.

Actividad fungicida en la tierra del 2-cloro-1-nitropropano.

Número de plantas sanas.

<u>Semilla de cosecha.</u>	<u>Tierra tratada.</u>	<u>Control sin --tratar--</u>	<u>% de mejora.</u>
Cohombro	47	21	124
Algodón.	30	4	650
Guisantes.	33	9	267

25. El fitoprotector sistémico de esta invención es capaz de proporcionar protección a Plantas en todas las etapas de desarrollo. Si se aplica a la tierra poco antes o en el momento de la plantación, se obtiene una protección máxima del brote y la planta joven. El compuesto activo puede aplicarse también al follaje, o a través de las raíces o la corteza de un árbol, para proporcionar protección en cualquier etapa deseada del desarrollo.
- 30.



Las composiciones sistémicas pueden formularse y aplicarse también con otros productos químicos agrícolas, tales como insecticidas, fungicidas de tierra y fumigantes, nematocidas, reguladores del desarrollo vegetal y fertilizantes.

5. En la aplicación del compuesto sistémico de esta invención, formulado solo o con otros productos químicos agrícolas, deberá emplearse naturalmente una cantidad y concentración efectivas del 2-cloro-1-nitropropano.

N O T A .

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que el procedimiento anteriormente indicado es susceptible de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren sus principios fundamentales. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Norteamérica Ser. No. 286.214, con fecha de 7

20. de junio de 1.963, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los convenios internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, para "Procedimiento de preparación de productos fitoprotectores sistémicos", caracterizándose por lo siguiente:

25. 1°.- "Procedimiento de preparación de productos fitoprotectores sistémicos", caracterizado por el hecho de que se mezcla como ingrediente activo esencial 2-cloro-1-nitropropano, con una solu-

30.



ción orgánica inerte, auxiliar, que puede contener un agente emulsionador y un medio de dispersión.

5. 2°.- Procedimiento, según reivindicación 1°, caracterizado porque el producto obtenido se mezcla con un diluyente líquido, inerte, de viscosidad adecuada.

10. 3°.- Procedimiento de preparación de productos fitoprotectores sistémicos, especialmente en forma sólida, caracterizado por el hecho de que se mezcla como ingrediente activo esencial 2-cloro-1-nitropropano, con un vehículo sólido, finamente pulverizado, inerte, que puede contener un medio emulsionador y un medio de dispersión.

15. 4°.- Procedimiento, según reivindicación 1°, caracterizado por el hecho de que se mezcla el producto obtenido, con un vehículo sólido, inerte, finamente pulverizado, de una gran superficie activa.

20. 5°.- Procedimiento de preparación de productos fitoprotectores sistémicos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 JUN 1964

FMC CORPORATION.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEV