



⑩ ES	⑪ NUMERO	⑩ A 1
	⑫ FECHA DE PRESENTACION	

441.585

PATENTE DE INVENCION

⑬ PRIORIDADES: ⑭ NUMERO	⑮ FECHA	⑯ PAIS
74.34529	8 de octubre de 1974	FRANCIA

⑰ FECHA DE PUBLICIDAD	⑱ CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑳ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07F // A01N	

㉑ TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES FUNGICIDAS

㉒ SOLICITANTE (S)
PHILAGRO, S.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
14-20, rue Pierre Baizet 69009 LYON, Francia

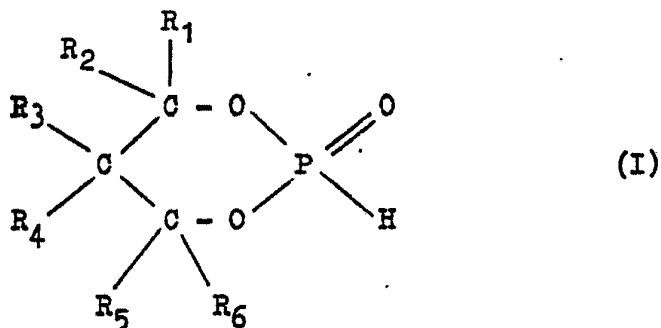
㉓ INVENTOR (ES)
Stéphane TRINH, Ing. Alain MORALY, Ing. Jean-Michel GAULLIARD, Ing.

㉔ TITULAR (ES)

㉕ REPRESENTANTE
D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar composiciones fungicidas a base de fosfitos.

Más particularmente, se refiere a un procedimiento de obtención de composiciones utilizables para la lucha contra las setas parásitas de las plantas, que contienen como materia activa por lo menos un compuesto de fórmula:

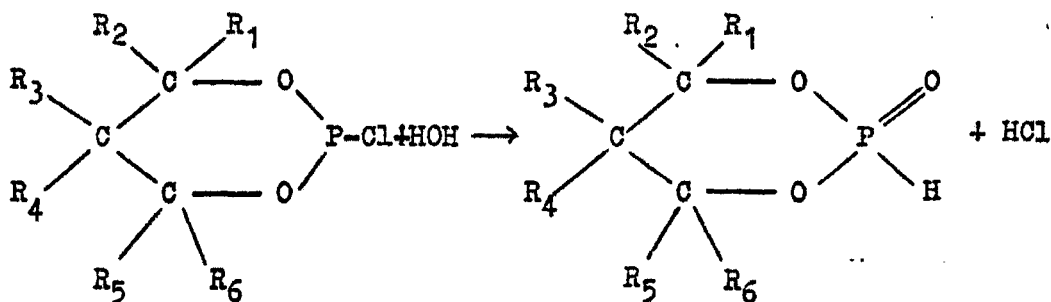


15 en la cual $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$, idénticas o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo eventualmente halogenado que contiene de 1 a 5 átomos de carbono, con preferencia 1 a 3.

20 Las composiciones fungicidas obtenidas según la invención son utilizables especialmente para la lucha contra el mildew de la vid (Plasmopara viticola), del tabaco (Peronospora tabacchi), y del lúpulo (Seudoponospora humili).

25 El procedimiento de la invención, comprende preparar los derivados cíclicos que responden a la fórmula (I) por hidrólisis, en un medio disolvente anhidro, especialmente, benceno o dioxano, de un 2-cloro 1,3,2-dioxafosforinano, según la reacción:

5



10

El ácido clorhídrico resultante puede, o ser fijado operando en medio alcalino, o ser liberado en estado gaseoso. En este último caso, la desgasificación se favorece en una temperatura próxima a la de ambiente.

Según este procedimiento, se ha obtenido:

- El 2-hidroxi 1,3,2-dioxafosforinano.

15

En un globo de 500 cc se carga 0,2 mol (3,6 g) de agua y 250 cc de benceno anhidro. Se añade bastante rápidamente 0,2 mol (28,1 g) de 2-cloro 1,3,2-dioxafosforinano, disuelto en 100 cc de benceno anhidro. La temperatura del medio se eleva de 25°C a 40°C. Se deja reaccionar bajo agitación durante 10 minutos. Se expulsa el disolvente, luego se rectifica el producto obtenido.

20

Ebullición: 90-100°C/0,03 mmHg

n_D^{20} : 1,458

Rendimiento: 90,2 %

Análisis centesimal para $C_3H_7O_3P$

25

Análisis	C%	H%	P%
Calculado	29,51	5,74	25,41
Hallado	29,20	6,08	25,17

Según este método, también se ha preparado:

- El 2-hidroxi-4-metil-1,3,2-dioxafosforinano

30

Fusión : 53,4°C

Análisis centesimal para $C_4H_9O_3P$

Análisis	C%	H%	P%
Calculado	35,3	6,62	22,8
Hallado	35,29	6,46	22,64

5 - El 2-hidroxi-5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano

Ebullición : 100-104°C/0,1 mmHg

n_D^{20} : 1,454

- El 2-hidroxi-4,6-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano

Rendimiento : 90 %

10 Ebullición : 100-115°C/0,02 mmHg

n_D^{20} : 1,448

Análisis centesimal para $C_5H_{11}O_3P$

Análisis	C%	H%	P%
Calculado	40,00	7,33	20,67
Hallado	40,26	7,19	20,63

15 - El 2-hidroxi 4n propil, 5-etil 1,3,2-dioxafosforina

no

Ebullición : 110-114°C/0,02 mmHg

n_D^{20} : 1,461

20 Estos mismos fosfitos cíclicos pueden prepararse también por transesterificación de un dialquil fosfito por un β -glicol (Ostwald. Can. Chem. Vol. 37 p. 1498).

25 La Entidad Solicitante ha verificado que durante el almacenamiento, los compuestos obtenidos según la invención tienen tendencia a condensarse para formar oligómeros más viscosos. Estos productos vuelven a dar muy fácilmente los compuestos activos de fórmula I por disolución en agua.

Los ejemplos siguientes ilustran a título no limitativo, las propiedades fungicidas de los compuestos siguientes:

30 1) 2-hidroxi 1,3,2-dioxafosforinano,

- 2) 2-hidroxi 4-metil 1,3,2-dioxafosforinano,
- 3) 2-hidroxi 4,6-dimetil 1,3,2-dioxafosforinano,
- 4) 2-hidroxi 4 n-propil, 5-etil 1,3,2-dioxafosforinano.

Ejemplo 1 : Prueba in vivo sobre Plasmodium viticola phycomycota sobre plántones de vidia.

5

a) Tratamiento preventivo

Mediante pulverización con pistola, se tratan plántones de vidia (cepa Gamay) cultivados en macetas, sobre la cara inferior de las hojas, con una suspensión acuosa de un polvo humectable con la siguiente composición ponderal:

10

- materia activa a probar 20 %
- defloculante (lignosulfato cálcico)..... 5
- humectante (alquilarilsulfonato sódico)..... 1
- carga (silicato de aluminio)..... 74

15

en dilución requerida, que contiene la materia activa a probar a la dosis considerada; cada prueba es objeto de tres repeticiones.

20

Al cabo de 48 horas, la contaminación se hace por pulverización sobre la cara inferior de las hojas de una suspensión acuosa de 80.000 unidades por cm^3 aproximadamente de esporas de la seta.

Seguidamente, las macetas se colocan durante 48 horas en célula de incubación a 100 % de humedad relativa y 20°C.

25

Después de 9 días de la infestación, se hace el control de los plántones.

En estas condiciones, se observa que a la dosis de 0,5 g/l, los compuestos 2,3,4 y 8 ejercen una protección total y los compuestos 1 y 5 una buena protección.

30

Además, conviene hacer constar que ninguno de los productos probados ha mostrado la menor fitotoxicidad.

b) Tratamiento después de la contaminación

Se opera como se indica en el párrafo a), con la diferencia de que se efectúa primero la contaminación, luego el tratamiento con la materia activa a probar, haciéndose la observación 9 días después de la contaminación.

En estas condiciones, se observa que a la dosis de 1 g/l, los compuestos 3,5,6,7 y 8 provocan un alto completo del desarrollo del mildew sobre los plantones de viña.

c) Prueba de sitemia por absorción por raíces sobre el mildew de la viña

Se riegan varios pies de viña (cepa Gamay) que están, cada uno, en un recipiente que contiene vermiculita y una solución nutritiva, con 40 cm³ de una solución a 0,5 g/l de la materia a probar. Al cabo de 2 días, se contamina la viña con una suspensión acuosa que contenga 100.000 esporas por cm³ de Plasmopara viticola. Se deja incubar durante 48 horas en una cámara a 20°C y a 100 % de humedad relativa. La observación del grado de infestación tiene lugar al cabo de unos 9 días, haciendo referencia a un testigo infectado que ha sido regado con 40 cm³ de agua destilada.

En estas condiciones, se observa que, a esta dosis de 0,5 g/l, los compuestos 1 a 3 y 5 a 9, absorbidos por las raíces, ejercen una protección total de las hojas de viña contra el mildew, lo que demuestra el carácter sistemático de estos compuestos.

Ejemplo 2 : Prueba in vivo sobre plantas de melón sobre Colletotrichum lagenarium (ascomiceta), responsable de la antracnosis del melón.

Mediante pulverización con pistola, se tratan plantas de melón (cantaloup) de 8 días, con una suspensión acuosa

de un polvo humectable de igual composición que en el ejemplo 1, que contiene 2 g/l del producto a probar, sobre la cara superior de las hojas cotiledonarias. Al cabo de 48 horas, se hace un segundo tratamiento en iguales condiciones. Se pulveriza con pistola del tipo Fisher, una suspensión de esporas de Colletotrichum lagenarium, (100.000 sp/ml) sobre la cara superior de las hojas, y se dejan las plántulas en incubación durante 48 horas, en célula húmeda. La observación se hace de 8 a 10 días más tarde.

En estas condiciones, se observa que los compuestos 3 y 5 ejercen una buena protección contra la seta.

Ejemplo 3: Prueba in vivo sobre planta de apio sobre Septoria apii (fungi imperfecti), responsable de la septoriosis del apio.

Para la prueba se utilizan unas plantas de apio cultivadas en recipientes, de la variedad celeri dorado Plein Blanc de Paris, de unos 3 meses, en fase de 4 a 5 hojas.

El tratamiento fungicida se hace en dos veces a 48 h de intervalo entre cada pulverización, con ayuda de una pistola Fisher, sobre la superficie inferior de las hojas, cada vez con una suspensión acuosa de un polvo humectable de igual composición que en el ejemplo 1, que contiene 1 g/l de materia activa.

La contaminación se hace 24 horas después, por pulverización de una suspensión de 700.000 sp/cm³ aproximadamente, sobre la superficie inferior de las hojas. Luego, las macetas se colocan en célula húmeda de incubación durante 72 horas. El control de las plantas se hace unas 3 semanas después de la contaminación.

Para que la prueba sea válida, es preciso que las 2 plantas testigo estén infectadas por lo menos al 75 %.

En estas condiciones, se observa que los compuestos 3 y 5 ejercen una buena protección de las plantas contra el champiñón.

Estos ejemplos demuestran las notables propiedades fungicidas de los productos según la invención, caracterizados por una acción inmediata y sistemática sobre las ficomicetas tales como el mildew de la vid asociado a una ausencia de fitotoxicidad y una eficacia sobre setas pertenecientes a otras familias tales como ascomicetas y fungi imperfecti.

También se han obtenido resultados interesantes para la lucha contra el mildew del tabaco y del lúpulo. Estos compuestos también se han revelado muy eficaces sobre otros tipos de setas parásitas tales como: Peronospora tabacii, Seudoperonospora humili, Phytophthora cactorum, Phytophthora capsici, Bremia lactucas, Phytophthora infestans, Peronospora sp., Phytophthora palmivora, Phaseoli, Phytophthora megasperma, Phytophthora drechsteri y otras Phytophthora sp., sobre cultivos templados o tropicales, tales como: tabaco, lúpulo, cultivos hortícolas y, especialmente, fresas, pimiento, cebolla, tomate, judía, sobre plantas ornamentales, sobre ananas, soja, limón, cacao, cocotero, euea.

Estos compuestos convienen, pues, particularmente bien para ser utilizados en tratamiento preventivo o curativo contra las enfermedades fúngicas de las plantas, sobre todo el mildew de la vid.

Los compuestos según la invención pueden ser ventajosamente utilizados mezclados entre ellos o con otros fungicidas conocidos como los ditiocarbonatos metálicos (manebo, zinebo, mancozebo), las sales básicas y los hidróxidos de cobre (oxicloruro, oxisulfato), los (tetrahidro) ftalimidas (captano, capta-

fol, folpel), el N(1-butilcarbamoil) 2-benzimidazol carbamato de metilo (benomil), los 1,2-di-(3-metoxi o eti) carbonil 2-tio ureido benzenos (tiofanatos), el 2-benzimidazol carbamato de me
5 tilo, etc., sea para completar el espectro de actividad de los compuestos según la invención o para aumentar su remanencia.

La solicitante ha verificado igualmente que los com-
puestos pueden ser mezclados con otros derivados fosforados fun-
gicidas antimildeus, especialmente los 2-hidroxi 1,3,2-dioxafos-
folanos, los β -hidroxietilfosfitos, el ácido fosforoso y sus
10 sales, los monoésteres fosfónicos y sus sales, los diésteres fosfónicos, los compuestos difosforados cíclicos y los amino-
fosfitos que son objeto, respectivamente, de las solicitudes de patente francesa números 73.01803, 73.37994, 73.43081,
73.45627, 74.08995, 74.10888 y 74.13246.

15 Las dosis de empleo pueden variar en amplios límites según la virulencia de la seta y las condiciones climáticas. De una manera general, convienen unas composiciones entre 0,01 y 5 g/l de materia activa.

Para su empleo práctico, los compuestos según la in-
20 vención raramente se utilizan solos. Lo más frecuente es que formen parte de formulaciones que comprenden, en general, además de la materia activa según la invención, un soporte y/o un agente tensio-activo.

El término "soporte" en el sentido de la presente in-
25 vención designa una materia, orgánica o mineral, natural o sintética, con la cual se asocia la materia activa para facilitar su aplicación sobre la planta, sobre granos o sobre el suelo, o su transporte o su manipulación. El soporte puede ser sólido (arcilla, silicatos naturales o sintéticos, resinas, ceras,
30 abonos sólidos....) o fluidos (agua, alcoholes, cetonas, frac-

ciones de petróleo hidrocarburos clorados, gas licuado).

El agente tensio-activo puede ser un agente emulsio-
nante, dispersante o humectante, iónico o no iónico. Pueden
citarse, por ejemplo, sales de ácidos poliacríficos, de ácidos
5 lignino sulfónicos, condensados de óxido de etileno sobre alco-
holes grasos, ácidos grasos o aminas grasas.

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

Los polvos humectables se preparan habitualmente de
modo que contengan de 20 a 95 % en peso de materia y contienen
habitualmente, además de un soporte sólido, de 0 a 5 % en peso
de agente humectable, de 3 a 10 % en peso de un agente disper-
15 sante y, cuando es necesario, de 0 a 10 % en peso de uno o va-
rios estabilizantes y/o otros aditivos como agentes de penetra-
ción, adheridos o agentes anti-aterronantes, colorantes etc. A
título de ejemplo he aquí la composición de un polvo humectable:

	- materia activa	50 %
20	- lignosulfato cálcico (defloculante).....	5
	- agente humectante aniónico	1
	- sílice anti-aterronante.....	5
	- caolín (carga)	39

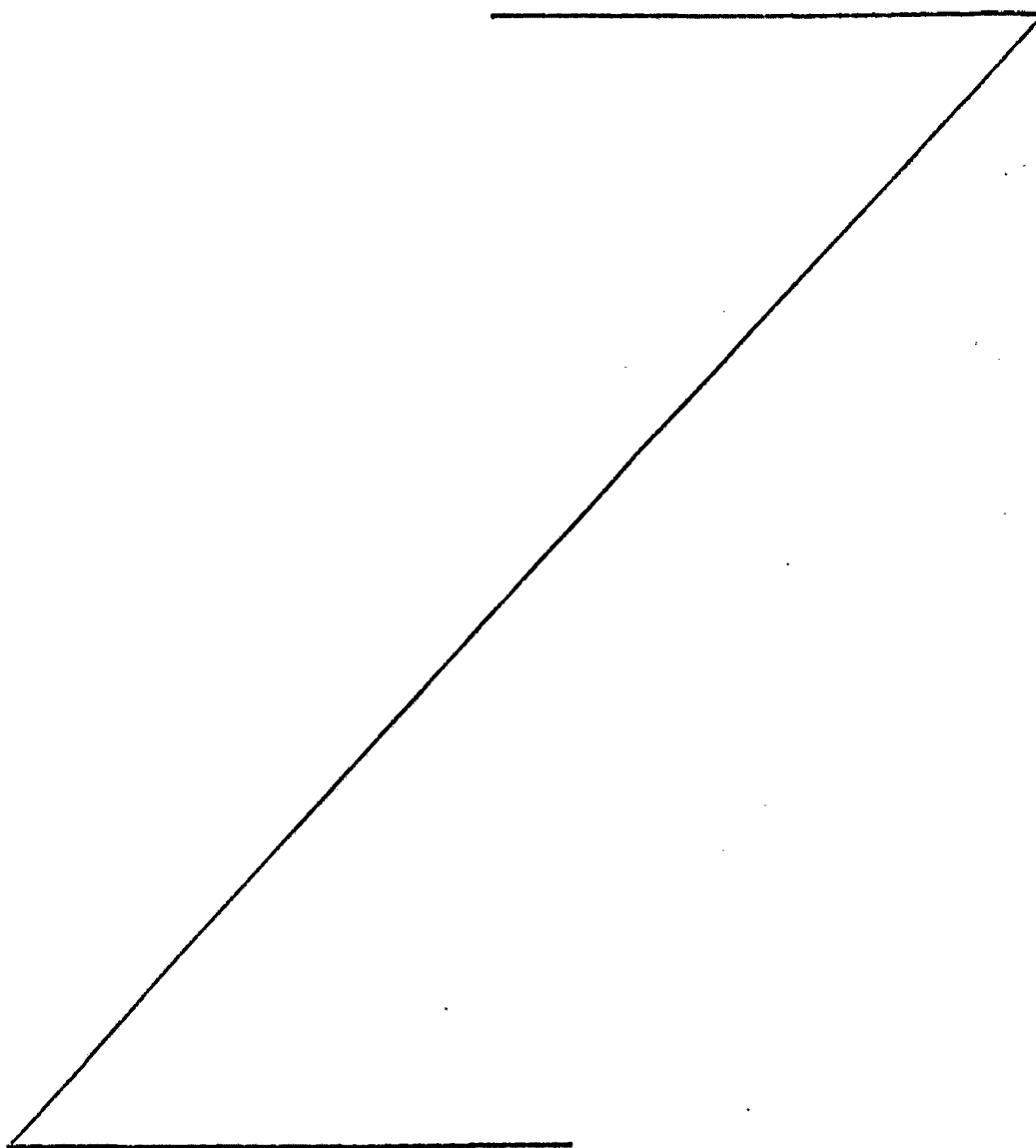
En el cuadro general de la presente invención están
25 comprendidas dispersiones y emulsiones acuosas, por ejemplo com-
posiciones obtenidas diluyendo en agua un polvo humectable o un
concentrado emulsionable según la invención. Estas emulsiones
pueden ser del tipo agua-en-aceite o del tipo aceite-en-agua, y
pueden tener una consistencia espesa como la de una mayonesa.

30 Las composiciones según la invención pueden contener

otros ingredientes, por ejemplo coloides protectores, aditivos o espesantes, agentes tixotropos, estabilizantes o secuestrantes, así como otras materias activas conocidas de propiedades pesticidas, y particularmente acaricidas o insecticidas.

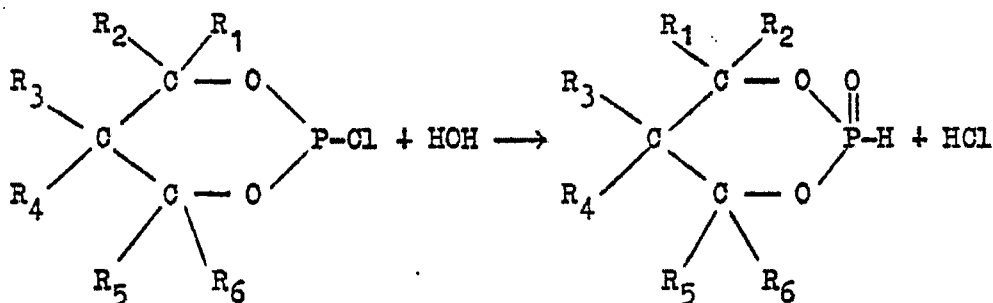
5

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1^a.- Procedimiento de obtención de composiciones fungicidas, utilizables para la lucha contra las enfermedades fúngicas de las plantas, caracterizado porque en una primera etapa se hidroliza o saponifica un 2-cloro-1,3,2-dioxafosforinano, en un medio disolvente orgánico anhidro, según la reacción:



en donde R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ idénticas o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo eventualmente halogenado, que contiene de 1 a 5 átomos de carbono; y en una segunda etapa, el 2-hidroxi-1,3,2-dioxafosforinano obtenido se combina a razón de 20 a 95 % en peso con un soporte inerte y con un agente tensio-activo.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ y R₆ representan hidrógeno o un radical alquilo que contiene de 1 a 3 átomos de carbono.

3^a.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque, como máximo, tres de los radicales R son radicales alquilo, y el resto son hidrógeno.

4^a.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque en la primera etapa se prepara 2-hidroxi-4,6-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano.

5^a.- Procedimiento de obtención de composiciones fun

gicidas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid 16 MAR. 1977
PHILAGRO, S.A.

RODRIGUEZ HERNANDEZ Y CAÑAS
S. de Ingeniería de Gestión Forestal, S.L.
