

441587

PATENTE DE INVENCION

B 1174 E.

Int. Cl.²: C07F//A01N

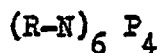
Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE
COMPOSICIONES FUNGICIDAS.

Solicitante: PHILAGRO, S.A., entidad francesa, residente en 14-20, rue Pierre Baizet 69009 LYON, Francia.

5 Esta invención se relaciona con un procedimiento de obtención de composiciones fungicidas utilizables para la lucha contra las enfermedades fúngicas de las plantas. El procedimiento de la invención se caracteriza porque, en una primera etapa, se hace reaccionar tricloruro de fósforo con una alquilm_amina de fórmula RNH_2 , en la que R es un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, para obtener un compuesto de fórmula:



5 en la cual R se define como anteriormente, con preferencia los radicales metilo o etilo, y en una segunda etapa, el compuesto resultante se combina a razón de 20 a 95% con un soporte inerte y con un agente tensio-activo.

La reacción de la primera etapa, se efectua con enfriamiento y bajo una atmósfera de gas inerte.

10 El derivado metilado se presenta en forma de un sólido cristalizado blanco, insoluble en agua y soluble en numerosos disolventes orgánicos. Este compuesto, para cuya estructura se propone una estructura "caja", se obtiene por reacción del tricloruro de fósforo con metilamina, según el esquema:



15 La reacción se efectúa con un rendimiento mejorado en presencia de un exceso de metilamina. Este exceso necesita, al final de la reacción, ser eliminado por desgasificación en caliente. Como la reacción propiamente dicha es exotérmica, el medio reaccional debe ser refrigerado.

20 En la práctica, el modo operativo es el siguiente:
Se licuan 150 cc de monometilamina en un reactor mantenido en un baño refrigerante durante toda la duración de la reacción. Gota a gota, se vierten 55 g (0,4 mol) de PCl_3 en el reactor, bajo una corriente de nitrógeno. Se deja revenir a la temperatura ambiente durante 5 días. Luego se calienta durante 2 horas a $50^{\circ}C$ para desgasificar la monometilamina en exceso. Se obtiene una masa sólida por filtración bajo nitrógeno. Después de secar y triturar, se purifica por extracción al éter de petróleo. Una vez eliminado éste, se obtiene un precipitado blanco que se sublima a $90^{\circ}C$ bajo va-

25



cio (compuesto I).

Rendimiento : 67 %
Fusión : 119°C
Análisis centesimal para $C_6H_{18}N_6P_4$

	%	C	H	N	P
5	Calculado	24,17	6,08	28,19	41,56
	Hallado	24,05	6,06	28,16	41,65

De igual modo se ha preparado el derivado etilado correspondiente (compuesto 2), a partir de 69 g (0,5 mol) de tricloruro de fósforo y 300 ml de monoetilamina. Después de la reacción, la etilamina en exceso se elimina por evaporación a 80°C. El medio líquido se enfría a temperatura ambiente bajo nitrógeno y se toma en masa. Se hace la extracción con éter de petróleo. Después de eliminado éste, se obtiene un aceite incoloro. Vuelve a tomarse el producto con hexano y se destila bajo vacío:

Ebullición : 120°C/0,05 mm Hg

Fusión : 25-30°C

Masa molar determinada por crioscopio en benceno:

382

	%	C	H	N	P
20	Calculado	37,75	7,85	22,00	32,50
	Hallado	37,43	8,29	21,88	32,54

El espectro RMN de los compuestos obtenidos es acorde con la estructura caja propuesta por la literatura.

Estos compuestos son sólidos a la temperatura ordinaria, insolubles en el agua pero solubles en disolventes orgánicos usuales. Esta presentación es particularmente ventajosa pues permite una gran variedad en su formulación y, por ello, una gran flexibilidad de aplicación.

Los siguientes ejemplos ilustran las propiedades



fungicidas de estos compuestos.

(phycomycete)

Ejemplo 1 Prueba in vivo sobre *Plasmopara viticola* sobre
plantones de viña. -

5 a) Tratamiento preventivo

Se tratan por pulverización con pistola unos plantones de viña (cepa Gamay) cultivados en macetas, sobre la superficie inferior de las hojas, con una suspensión acuosa de un polvo humectante 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

con la dilución que se desee, conteniendo la materia activa a probar, en las dosis considerada; cada prueba es objeto de tres repeticiones.

20

Al cabo de 48 horas, la contaminación se hace por pulverización sobre la superficie inferior de las hojas de una suspensión acuosa de 80.000 unidades por cm³ aproximadamente de esporas de la seta.

25

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

El control de los plantones, se hace 9 días después de la infección.

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

30

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



b) Tratamiento después de la contaminación

Se actúa como se indica en el párrafo a), con la diferencia que primero se hace 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, el compuesto 1 provoca un paro completo en el desarrollo del mildew sobre los plántones de viña.

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

Se riegan varios pies de viña (cepas Gamay), cada uno dentro de 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/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 comparando con un testigo infectado que ha sido regado con 40 cm³ de agua destilada.

En tales condiciones, se observa, que a tal dosis de 0,5 g/l, los compuestos 1 y 2 absorbidos por las raíces, ejercen una protección total de las hojas de la viña contra el mildew, lo que demuestra perfectamente el carácter sistematico de estos compuestos.

d) Ensayo al aire libre

Se tratan unos grupos de cepas de viña (cepas Gamay) con dosis de 200 g/l todos los días, desde el 5 de Julio al 20 de Agosto, mediante un polvo humectable que contenga 50% de materia activa constituida por el compuesto 1.



5 La contaminación se hace naturalmente y se entretiene durante el mes de agosto artificialmente por brumización. El control se hace a final de septiembre por recuento de las manchas de mildew por parcela. En estas condiciones, y pese a ataques importantes de mildew de julio a septiembre, se observa una protección total tanto en las hojas que han sido tratadas como en los rebrotes, lo que confirma la actividad preventiva y sistemática comprobada en el invernadero. Finalmente, no se ha podido comprobar ninguna fitotoxicidad.

10 Ejemplo 2 - Prueba sobre plantones de melón, sobre Colletotrichum lagenarium (ascomycete), responsable de la antracnosis del melón.

15 Mediante pistola, se tratan unas plantas de melón (cantaloup) de 8 días, con una suspensión acuosa de un polvo humectable de igual composición que en el ejemplo 1 que contengan 2 g/l de producto a probar, sobre la superficie superior de las hojas cotiledonarias. 48 horas más tarde, se pulveriza con pistola del tipo Fisher una suspensión de esporas de Colletotrichum lagenarium (100.000 sp/ml) sobre la superficie superior de las hojas, y se deja las plantas 48 horas en incubación, en célula húmeda. La observación se hace entre 8 y 10 días más tarde.

25 En estas condiciones, se observa que el compuesto 1 ejerce una buena protección de las plantas frente a la seta.

Ejemplo 3 - Prueba in vivo sobre plantones de apio, sobre Septoria appi, responsable de la septoriosis del apio.

30 Para la prueba, se utilizan unas plantas de apio



cultivadas en recipiente, de la variedad Apio dorado plano blanco de Paris, de unos 3 meses, en fase de 4 a 5 hojas.

5 El tratamiento fungicida se hace en dos veces, con intervalo de 48 horas, por pulverización, mediante pistola del tipo Fisher, sobre la cara inferior de las hojas, cada vez con una suspensión acuosa de un polvo humectable, de igual composición que en el ejemplo 1, que contenga 1 g/l de materia activa,. La contaminación se hace 24 horas después por pulverización de una suspensión de 700.000 esporas por cm³ aproximadamente, sobre la superficie inferior de las hojas. Luego, las macetas se introducen en célula húmeda de incubación durante 72 horas. El control de los plantones se hace unas 3 semanas después de la contaminación.

15 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 el compuesto 1 ejerce una buena protección de las plantas contra la seta.

20 Estos ejemplos demuestran las notables propiedades fungicidas de los productos de la invención, caracterizados por una acción inmediata y sistemática sobre los phycomyces tales como el mildew de la viña, incluso también sobre las setas de otras familias tales como aoomycetas y fungi imperfecti, asociada a una ausencia de fitotoxicidad,. También se han obtenido resultados interesantes para la lucha contra el mildew del tabaco y del lúpulo, así como sobre ciertos phytophthora.

25 Incluso también se han revelado como muy eficaces sobre otros tipos de setas parásitas tales como: Peronospora tabacii, Pseudoperonospora humili, Phytophthora cactorum, Phytophthora capsici, Bremia lactucae, Phytophthora infestans,

30



Peronospora sp., Phytophthora palmivora, Phytophthora phaseo-
li, Phytophthora megasperma, Phytophthora drechsteri y otras
Phytophthoras sp. sobre cultivos templados o tropicales tales
como: tabaco, lúpulo, cultivos hortícolas y sobre todo fre-
sas, pimiento, cebolla, tomate, judía sobre plantones orna-
mentales. sobre ananas, soja limón, cacao, cocotero, evea
(caucho).

Estos compuestos son particularmente convenientes
para ser utilizados mezclados entre ellos o con otros fun-
gicidas conocidos, como los ditiocarbomatos metálicos (ma-
nebo, zinebo, mancozebo), las sales básicas o los hidróxi-
dos del cobre (oxicloruro, oxisulfato), los (tetrahidro)
ftalimidias (captano, captafol, folpel), el N(1-butilcarba-
moil) 2-bencimidazol carbamato de metilo (benomil), los
1,2 di-(3-metoxi o etoxi) carbonil-2-tioureido bencenos
(tiofanatos), el 2-bencimidazol carbamato de metilo, etc.,
ya sea para completar el espectro de actividad de los com-
puestos según la invención o para aumentar su remanencia.

La solicitante ha verificado igualmente que estos
compuestos pueden ser mezclados con otros derivados fosfora-
dos fungicidas antimildeus, especialmente los 2-hidroxi-1,3,
2-dioxafosfalenós, los β -hidroxietilfosfitos, el ácido fos-
foroso y sus sales, los monoésteres fosfóricos y sus sales,
los diésteres fosfóricos, los compuestos difosforados cí-
clicos y los aminofosfitos que son objeto, respectivamente,
de las solicitudes de patente francesa números 73-01803,
73-37.994, 73-43.081, 73-45.627, 71-08.995, 74-10.988 y
74-13.246.-

Las dosis de empleo pueden variar en amplios lí-
mites según la virulencia de la seta y las condiciones cli-



máticas. De manera general, composiciones entre 0,01 y 5g/l de materia activa, son convenientes.

5 Para su empleo práctico, los compuestos según la invención raramente se utilizan solos. Lo más corriente es que forman parte de formulaciones que comprendan, en general, además de la materia activa según la invención, un soporte y/o un agente tensio-activo.

10 El término "soporte" en el sentido de la presente descripción, 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 (arcillas, silicatos naturales o sintéticos, resinas, ceras, abonos sólidos,...) o fluidos (a-
15 gua, alcoholes, cetonas, fracciones de petróleo, hidrocarburos clorados, gas licuado).

El agente tensio-activo puede ser un agente emulsionante, dispersante o humectante, iónico o no iónico. Por ejemplo, puede citarse, sales de ácidos poliacrílicos, de
20 ácidos lignino sulfónicos, condensados de óxido de etileno sobre alcoholes grasos, ácidos grasos o aminas grasas.

Las composiciones según la invención pueden prepararse bajo la forma de polvos humectables, polvos para pulverizar, emulsiones, concentrados en suspensión y aerosoles.

25 Los polvos humectables se preparan habitualmente de manera que contienen de 20 a 95 % en peso de materia y, además de un soporte sólido, contienen habitualmente de 0 a 5 % en peso de agente humectable, de 3 a 10 % en peso de un agente dispersante y, cuando es necesario, de 0 a 10 % en
30 peso de un o de estabilizantes y/o de otros aditivos como

agentes de penetración, adhesivos o agentes anti-terronantes colorantes etc. A título de ejemplo, he aquí la composición de un polvo humectable:

- 5 - materia activa,..... 50 %
- lignosulfato de calcio (defluculante),.. 5 %
- agente humectante aniónico, 1 %
- sílice anti-aterronante, 5 %
- caolín (carga), 39 %

10 En el cuadro general de la presente invención, es
tán comprendidas dispersiones y emulsiones acuosas, por ejemplo, composiciones 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
15 como la de una mayonesa.

 Las composiciones según la invención pueden contener otros ingredientes por ejemplo, coloides protectores, adhesivos o espesantes, agentes tixotropos, estabilizantes o secuestrantes así como otras materias activas bien conocidas con propiedades pesticidas, particularmente acaricidas
20 o insecticidas.

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

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la obtención fungicidas, uti-
lizables para la lucha contra las enfermedades fúngicas de
las plantas, caracterizado porque en una primera etapa, se ha-
ce reaccionar tricloruro de fósforo PCl_3 con una alquilamina
de fórmula RNH_2 en la que R es un grupo alquilo con 1 a 4 áto-
mos de carbono, con enfriamiento y bajo una atmósfera de un
gas inerte, para dar un compuesto de fórmula $(RN)_6P_4$ en la
que R se define como anteriormente; y en una segunda etapa, se
10 combina el compuesto resultante, a razón de 20 a 95%, con un
soporte inerte y con un agente tensioactivo.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque como alquilamina se hace reaccionar una en la
que R es el radical metilo o etilo.

15 3.- Procedimiento de obtención de composiciones fun-
gicidas, tal y como queda sustancialmente descrito en la pre-
sente Memoria.

Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid, 16 MAR. 1977
PHILAGRO, S.A.

