



19 ES	21	NUMERO	10 A 1
	22	FECHA DE PRESENTACION	

444.932

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
PV 75-04394	5 de febrero de 1.975	Francia.-

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	AOAN	

64 TITULO DE LA INVENCION
Procedimiento de preparaci3n de una composici3n fungicida.-

71 SOLICITANTE (S)
PHILAGRO, S.A., entidad francesa.-

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

72 INVENTOR (ES)
Guy Lacroix, Ing; Jean-Claude Debourge, Ing; Jacques Ducret, Ing.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
Don Jaime Gom3z-Acebo y Modet.-

PATENTE DE INVENCION

Ref: B - 175 E.

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento de preparación de una composición fungicida.-

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

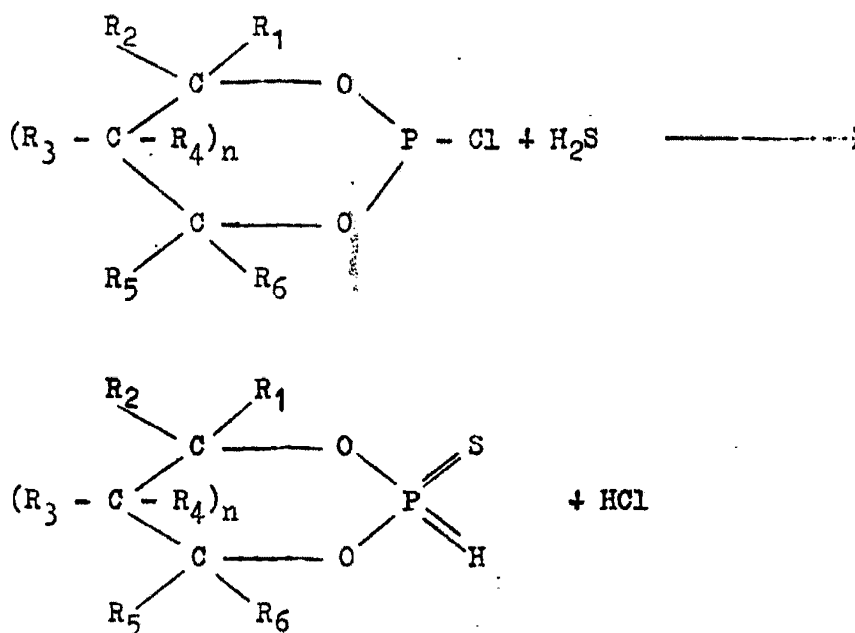
La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una composición fungicida para la lucha contra las enfermedades fúngicas de las plantas.

5. Conciérne más particularmente a composiciones utilizables para la lucha contra los hongos parásitos de las plantas y que contienen como materia activa al



y +100°C.

Esta reacción es descrita por J. Michalski y C. Kra-
wicki en J. Chem. Soc. 1960, p. 881, así como en la patente
de Ciba. DAS 1.036.251 (1956), y puede describirse:



Según este procedimiento se ha obtenido:

- el 2-tio 2H 4-metil 1,3,2-dioxafosfolano (compuesto 1)

A una solución de 0,5 M (70,2 g) de 2-cloro 4-me-
til 1,3,2 dioxafosfolano en 200 ml de tolueno anhidro y en-
friada a -10°C se agrega con agitación 0,5 M (39,5 g) de piri-
dina en solución en 50 ml de tolueno anhidro. Tras esta adi-
ción, se envía una corriente de H₂S durante 2 h a la solución
toluénica manteniendo la temperatura a -10°C. El clorhidrato
de piridinio precipita. Tras haber cortado la corriente de
H₂S, se envía nitrógeno a la mezcla reaccional durante 2 h de-
jando subir la temperatura de los reactivos a la temperatura
ambiente. Se filtra el precipitado y se elimina el disolven-
te del filtrado a una presión reducida. Queda un aceite ama-



rillo claro que se destila a presión reducida:

Rendimiento: 67 %

Ebullición: 67-80°/0,2 mm Hg

n_D^{20} : 1,515

Análisis centesimal para $C_3H_7O_2PS$

Análisis:	C %	H %	P %	S %
Calculado:	26,1	5,07	22,45	23,20
Hallado:	26,26	5,14	22,46	23,10

De la misma forma se han preparado:

- el 2-tio 2H 1,3,2-dioxafosfolano (compuesto 2)

Rendimiento: 30 %

n_D^{20} : 1,530

Análisis centesimal para $C_2H_5O_2PS$

Análisis:	C %	H %	P %	S %
Calculado:	19,35	4,03	25,0	25,8
Hallado:	19,41	4,06	25,08	25,73

- el 2-tio 2H 4,5-dimetil 1,3,2-dioxafosfolano (compuesto 3)

Rendimiento: 83 %

n_D^{20} : 1,197

Análisis centesimal para $C_4H_9O_2PS$

Análisis:	C %	H %	P %	S %
Calculado:	31,58	5,92	20,39	21,05
Hallado:	31,8	5,94	20,31	20,99

- el 2-tio 2H 1,3,2-dioxafosforinano (compuesto 4)

Rendimiento: 68 %

Fusión: 33°

Análisis centesimal para $C_3H_7O_2PS$

Análisis:	C %	H %	P %	S %
Calculado:	26,09	5,07	22,46	23,11
Hallado:	26,05	5,08	22,45	23,20



- el 2-tio 2H 5/5-dimetil 1,3,2-dioxafosforinano (compuesto 5)

Rendimiento: 56 %

Fusión: 84°C

Análisis centesimal para $C_5H_{11}O_2PS$

Análisis:	C %	H %	P %	S %
Calculado:	36,14	6,63	18,67	19,28
Hallado:	36,54	6,24	18,78	19,40

- el 2-tio 2H 4-metil 1,3,2-dioxafosforinano (compuesto 6)

Rendimiento: 51 %

Ebullición: 72-73°C/0,1 mm Hg

n_D^{20} : 1,5425

Análisis centesimal para $C_4H_9O_2PS$

Análisis:	C %	H %	P %	S %
Calculado:	31,6	5,9	20,4	21,0
Hallado:	31,7	6,0	20,8	21,1

- el 2-tio 2H 4,6-dimetil 1,3,2-dioxafosforinano (compuesto 7)

Rendimiento: 60 %

Ebullición: 89-94°C/0,04 mm Hg

n_D^{20} : 1,512

Análisis centesimal para $C_5H_{11}O_2PS$

Análisis:	C %	H %	P %	S %
Calculado:	36,12	6,62	18,66	19,26
Hallado:	36,10	6,80	18,63	19,36

- el 2-tio 2H 4-n propil 5-etil 1,3,2-dioxafosforinano (compuesto 8)

Rendimiento: 75 %

Ebullición: 112°C/0,025 mm Hg

n_D^{20} : 1,5045

Análisis centesimal para $C_8H_{16}O_2PS$



Análisis:	C %	H %	P %	S %
Calculado:	46,10	8,17	14,90	15,40
Hallado:	46,10	7,99	14,10	14,34

- el 2-tio 2H 4,5-benzo-1,3,2-dioxafosforinano (compuesto 9)

Rendimiento: 100 %

Fusión: 56°C

Análisis centesimal para $C_7H_7O_2PS$

Análisis:	C %	H %	P %	S %
Calculado:	45,20	3,76	16,66	17,20
Hallado:	45,09	3,86	16,74	17,31

La solicitante ha descubierto ahora que los compuestos poseen notables propiedades fungicidas como ilustran los ejemplos siguientes, facilitados a título no limitativo:

Ejemplo 1 : Prueba in vivo en plasmopara viticola sobre plantas de vid

a) Tratamiento preventivo :

Se tratan por pulverización a pistola plantas de vid (cepa Gamay) cultivadas en tiestos sobre la cara inferior de las hojas con una suspensión acuosa de un polvo humectable que posee la composición ponderal siguiente:

- materia activa que hay que probar	20 %
- descoagulante (lignosulfonato de calcio)	5 %
- humectante (alquilarilsulfonato de sodio)	1 %
- carga (silicato de aluminio)	74 %

a la dilución deseada, que contiene la materia activa que ha de probarse a la dosis considerada; cada prueba es objeto de tres repeticiones.

Al cabo de 48 horas, se efectúa la contaminación por pulverización sobre la cara inferior de las hojas de una suspensión acuosa de 80.000 unidades/cm³ aproximadamente del



champiñón.

A continuación se colocan los tiestos durante 48 horas en una célula de incubación a 100 % de humedad relativa y a 20°C.

Se efectúa el control de las plantas 9 horas después de la infestación.

En estas condiciones, se observa que a la dosis de 0,5 g/l, los compuestos 1 a 9 ejercen una protección total. Además, conviene hacer constar que ninguno de los productos ha mostrado la menor fitotoxicidad.

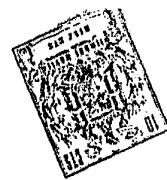
b) Prueba de sistemía por absorción de raíz sobre el mildew de la vid

Se rocían varios pies de vid (cepa Gamay), cada uno de los cuales está en una vasija que contiene vermiculita y una solución nutritiva, con 40 cm³ de una solución a 0,5 g/l de la materia que ha de probarse. Al cabo de 2 días, se contamina la vid con una suspensión acuosa que contiene 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 9 horas aproximadamente, con relación a un ejemplar de referencia infestado que ha sido rociado con 40 cm³ de agua destilada.

En estas condiciones, se observa que, a esta dosis de 0,5 g/l, los compuestos 1 a 6, absorbidos por las raíces, ejercen una protección total de las hojas de vid contra el mildew, lo que muestra bien el carácter sistémico de estos compuestos.

Ejemplo 2 : Prueba in vivo sobre *Uromyces appendiculatus*

Se utilizan para esta prueba plantas de judías, cul



tivadas por 2, en tiestos de 7 cms de diámetro, variedad Con-tender, que tienen de 10 a 12 días.

El tratamiento fungicida se realiza por pulveriza-ción con ayuda de una pistola sobre la cara inferior de las hojas con una suspensión a 0,5 g/l y 0,25 g/l de materia acti-va. Se efectúan dos repeticiones por producto y se conservan plantas como ejemplares de referencia.

La contaminación se efectúa 48 horas después, por pulverización de una suspensión de 80.000 esporas/cm³ aproxi-madamente, sobre la cara inferior de las hojas. Después se colocan los tiestos en una célula húmeda de incubación duran-te 48 horas.

El control de las plantas se efectúa aproximadamen-te en 10 a 15 días después de la infección.

Para la prueba de sistemia, se aplica el producto a la dosis de partida de 1 g/l de materia activa sobre la ca-ara superior de la hoja 48 horas antes de la contaminación.

En estas condiciones, los productos 1 a 6 presentan una excelente actividad preventiva así como una buena activi-dad sistémica.

Ejemplo 3 : Prueba in vivo sobre Erisyphe cichoracearum

Se utilizan para esta prueba plantas de pepinillos, cultivadas por 5-6 en tiestos de 7 cm de diámetro, variedad Petit Vert de Paris, que tienen de 8 a 10 días.

El tratamiento fungicida se efectúa por pulveriza-ción, con ayuda de una pistola sobre el conjunto de la planta con una suspensión a 1 g/l/ha. Se efectúan dos repeticiones del tratamiento por producto.

La contaminación se efectúa 48 horas después por empolvado, a partir de plantas de referencia anteriores. A



continuación se colocan en línea los tiestos sobre un banco de laboratorio para observación.

El control de las plantas se efectúa aproximadamente 10 a 15 días después de la infección.

En estas condiciones, los productos 1 a 6 presentan una excelente actividad anti-oidio.

Ejemplo 4 : Prueba in vitro de germinación de las esporas

Se estudia la acción de los productos según la intervención sobre la germinación de las esporas de los hongos siguientes:

- *Fusarium exysporum*, responsable de traqueomicosis,
- *Botrytis cinerea*, responsable de la podredumbre gris,
- *Colletotichum lagenarium*, responsable de la antracnosis de las curcubitáceas,
- *Piricularia oryzae*, responsable de la piriculariosis del arroz,
- *Uromyces appendiculatus*, responsable del moho de la judía.

Para cada prueba, se procede de la forma siguiente: se pulveriza sobre láminas de vidrio una solución acética a 0,1 g/l de la materia que ha de probarse. Tras evaporación de la acetona, se dispone una suspensión acuosa que contiene aproximadamente 80.000 esporas/cm³ de miceto.

Si la materia que ha de probarse es insoluble en acetona, se dispone sobre las láminas de vidrio una mezcla de un volumen de la suspensión acuosa anterior y de un volumen de una suspensión acuosa a 0,1 g/l de la materia a probar de un polvo humectable que posee la composición:

- | | |
|---------------------------------------------|------|
| - materia activa a probar | 20 % |
| - descoagulante (lignosulfonato de calcio) | 5 % |
| - humectante (alquilarilsulfonato de sodio) | 1 % |



- carga (silicato de aluminio)

74 %

Este polvo humectable se mezcla a continuación con una cantidad de agua calculada para una aplicación a la dosis deseada.

Después se deja incubar durante 24 horas a 20°C en una atmósfera a 100 % de humedad relativa.

Se efectúa a continuación el control del número de esporas germinadas, expresado en porcentaje de germinación con relación a un ejemplar de referencia no tratado.

En estas condiciones, a la dosis de 0,05 g/l, se observa que los productos 1 a 8 inhiben totalmente la germinación de todos los hongos de esta prueba.

Ejemplo 5 : Prueba in vitro de crecimiento de micelio

Para cada prueba, se procede de la forma siguiente: en una caja de Petri, se vierte una suspensión en gelosa (agar-agar) que contiene aproximadamente 70.000 esporas/cm³ de miceto, a una temperatura de aproximadamente 50°C. Se deja esta suspensión solidificarse y se colocan rodajas de papel filtro embebidas de una suspensión de la materia a probar a diversas concentraciones. Esta está constituida por un polvo humectable preparado como en el ejemplo 4.

Se toma como ejemplar de referencia una caja de Petri, que contiene rodajas embebidas de agua destilada.

En estas condiciones, se observa que:

- a la dosis de 0,25 g/l, los compuestos 1 a 6 ejercen una inhibición total sobre:
 - *Pythium de Baryanun*, responsable de la fundición de los sembrados,
 - *Rhizoctonia solani*, responsable de necrosis del cuello,
- a la dosis de 0,01 g/l sobre *pythium de Baryanum*, los com-



puestos ejercen también una buena inhibición.

- a la dosis de 0,1 g/l, el compuesto No.1 es igualmente totalmente activo sobre:
- *Fusarium oxysporum*, responsable de traqueomicosis,
- *Sclerotinia sclerotiorum*, responsable de la esclerotiniosis,
- *Verticillium dahliae*, responsable de la verticiliosis,
- *Cercospora heuvelii*, responsable de pietin-verse,
- *Helminthosporium*, responsable de la helmintosporiosis,
- *Botrytis cinerea*, responsable de la podredumbre gris de la vid,
- *Colletotrichum lagenarium*, responsable de la antracnosis del melón.

Estos ejemplos muestran las notables propiedades fungicidas de los productos según la invención caracterizados por una acción inmediata y sistémica sobre el mildew de la vid asociada a una ausencia de fitotoxicidad. Se han obtenido también resultados interesantes para la lucha contra el mildew del tabaco y del lúpulo. Estos compuestos se han revelado igualmente muy eficaces sobre otros tipos de hongos parásitos tales como: *Peronospora tabacii*, *Pseudoperonospora humuli*, *Phytophthora cactorum*, *Phytophthora capsici*, *Bremia lactucae*, *Phytophthora infestans*, *Peronospora* sp., *Phytophthora palmivora*, *Phytophthora phaseoli*, *Phytophthora megasperma*, *Phytophthora drechsteri*, y otros *Phytophthora* sp. sobre cultivos templados o tropicales tales como: tabaco, lúpulo, cultivos hortelanos y en particular fresa, pimiento, cebolla, pimiento (fruto), tomate, habichuela, sobre plantas ornamentales, sobre anana, soja, frutos cítricos, cacao, cocotero, hevea.



Estos compuestos son pues particularmente convenientes para ser utilizados en el tratamiento preventivo o curativo contra las enfermedades fungicas de las plantas, en particular sobre los mildews, mohos y oidios.

Los compuestos según la invención pueden utilizarse ventajosamente en mezcla entre sí o con otros fungicidas como los ditiocarbamatos metálicos (mahebe, zinebe, mancozebe), las sales básicas o los hidróxidos de cobre (oxicloruro, oxisulfato), las (tetrahidro) ftalimidias (captano, captafol, folpel), N(1-butilcarbamil) 2-bencimidazol carbamato de metilo (benomil), 1,2-di-(3-metoxi o etoxi) carbonil 2-tioureido benzenos (tiofanatos), 2-bencimidazol carbamato de metilo, etc. ya sea para completar el espectro de actividad de los compuestos según la invención, o bien para aumentar su remanencia.

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

Para su empleo en la práctica, los compuestos según la invención se utilizan raramente solos, con la mayor frecuencia forman parte de formulaciones que comprenden, en general, además de la materia activa según la invención, un soporte y/o un agente tensocactivo.

El término "soporte" en el sentido de la presente invención designa una materia orgánica o mineral natural o sintética con la cual está asociada 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, fertilizantes sólidos...) o fluido (agua, alcohol



les, cetonas, fracción de petróleo, hidrocarburos clorados, gases licuados).

El agente tensoactivo puede ser un agente emulsio-
nante, dispersante o humectante, que puede ser iónico o no i-
nico. Se pueden citar, por ejemplo, sales de ácidos poliacrí-
licos, ácidos lignina sulfónicos, condensados de óxido de eti-
leno o sobre alcoholes grasos, ácidos grasos o aminas grasas.

Las composiciones según la invención puede prepararse
se bajo la forma de polvos humectables, polvos para empolvados,
gránulos, soluciones, concentrados emulsionables, emulsiones,
concentrados en suspensión y aerosoles.

Los polvos humectables se preparan habitualmente de
manera que contienen de 20 a 95 % en peso de materia y contie-
nen habitualmente, además de un soporte sólido, de 0 a 5 % en
peso de agente humectante, de 3 a 10 % en peso de un agente
dispersante, y, cuando es necesario, de 0 a 10 % en peso de
unos estabilizantes y/o de otros aditivos como agentes de pe-
netración, adhesivos o agentes anti-terron, colorantes, etc.
A título de ejemplo, he aquí la composición de un polvo humec-
table:

- materia activa	50 %
- lignosulfato de calcio (descoagulante)	5 %
- agente humectante aniónico	1 %
- sílice antigrumo	5 %
- caolín (carga)	39 %

Estas dispersiones y emulsiones acuosas, por ejem-
plo composiciones obtenidas diluyendo con ayuda de agua un pol-
vo humectable o un concentrado emulsionable según la invención
se hallan comprendidas en el cuadro general de la presente in-
vención. Estas emulsiones pueden ser del tipo agua-en-aceite

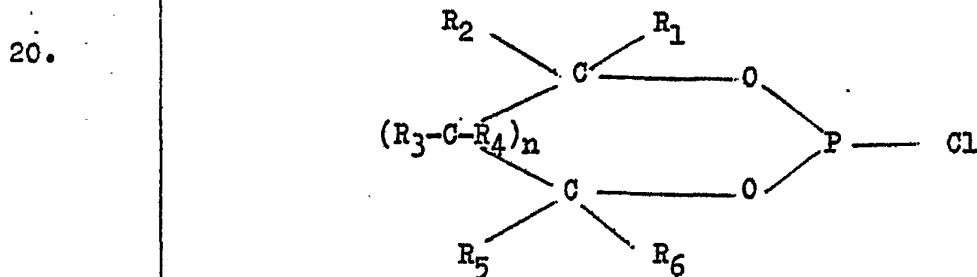
o del tipo aceite-en-agua y pueden tener una consistencia espesa como la de una "mayonesa".

5. Las composiciones según la invención pueden contener otros ingredientes, por ejemplo coloides protectores, adhesivos o espesantes, agentes tixotrópicos, estabilizantes o secuestrantes así como otras materias activas bien conocidas de propiedades pesticidas, en particular acaricidas o insecticidas.

10. 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

15. 1.- Procedimiento de preparación de una composición fungicida para la lucha contra las enfermedades fúngicas de las plantas, caracterizado porque, comprende hacer reaccionar un cloro ciclofosfito de fórmula:



25. en la cual R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ y R₆, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o de halógeno, un agrupamiento nitrado o un radical alquilo, halogenoalquilo o alcoxi carbonilo que contiene de 1 a 5 átomos de carbono; n es cero ó 1, y además R₁ y R₅, cuando n es igual a cero, o R₁ y R₃, cuando n es igual a 1, pueden formar juntos un grupo fe-

30. *pen*

5. nilo o naftilo, sobre hidrógeno sulfurado, en un disolvente orgánico, en presencia de una base terciaria, a una temperatura comprendida entre -20 y 100°C, y a continuación se combina una cantidad eficaz del compuesto obtenido tras separación y aislamiento, en una proporción de 20 a 95% en peso con un soporte inerte, con 0 a 5% en peso de un humectante y con 3 a 10% en peso de un dispersante.

10. 2.- Procedimiento de preparación de una composición fungicida, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 MAYO 1977

PHILAGRO, S.A.

[Handwritten signature]

[Handwritten mark]