



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO (21) 448.917	(10) A 1
(22) FECHA DE PRESENTACION 16-6-76		

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 73.37994	(32) FECHA Adición 19 de octubre de 1.973	(33) PAIS FRANCIA
--	--	----------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL COFF A01N	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	---	--

(64) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES FUNGICIDAS A BASE DE FOSFITOS CICLICOS.

(71) SOLICITANTE (ES)

PEPRO. Société pour le Développement et la Vente de Spécialités Chimiques.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

14/20, rue Pierre Baizet, 69009-LYON, Francia.

(72) INVENTOR (ES)

Jean-Claude DEBOUEGE, Jean-Michel GAULLIARD, Jean Pierre THIOILLIERE, Jean Georges ABLARD, Guy-Bernard LACROIX, Daniel Jean PILLON, Jacques Joseph DUCRET y André THIZY.

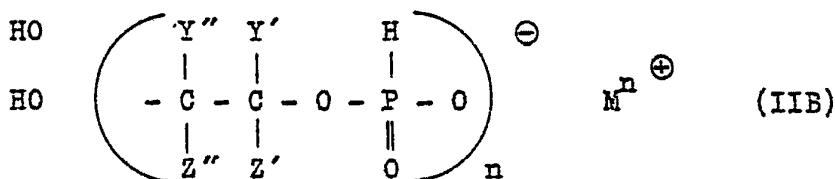
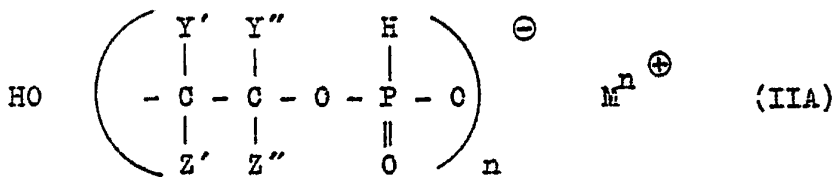
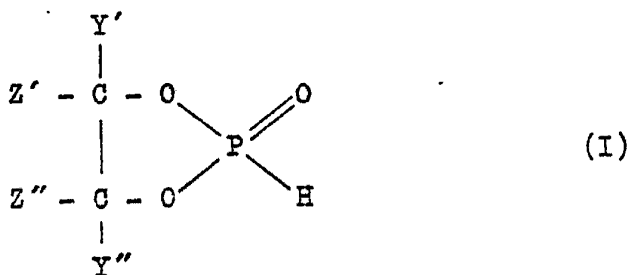
(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO

La presente invención se refiere a compuestos fungicidas a base de fosfitos cíclicos.

Se refiere más particularmente a compuestos utilizables para la lucha contra los hongos parásitos de las plantas y que contiene como materia activa al menos un compuesto de fórmula general:



en las que Y', Y'', Z' y Z'' representan un átomo de hidrógeno ó un radical alquilo eventualmente halogenado que contiene de 1 a 5 átomos de carbono.

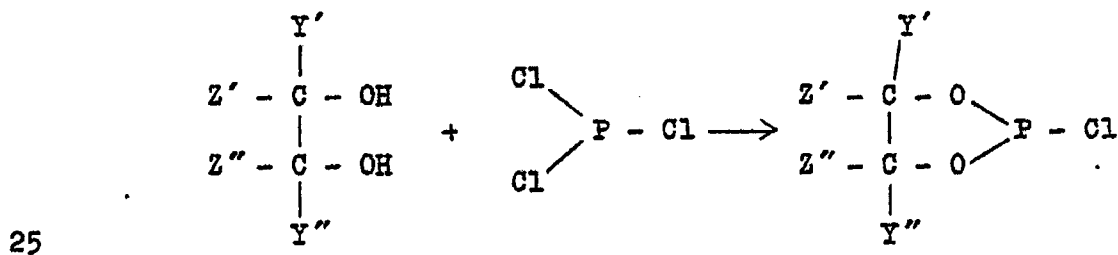
M representa un átomo de hidrógeno, de metal ó un radical amonio ó alquil-amonio y "n" un número entero igual a la valencia de M. Entre los metales utilizables -

pueden citarse los metales alcalinos y alcalino-térreos, -
tales como: sodio, potasio, bario, magnesio, calcio ó meta
les como: hierro, cobre, zinc, manganeso, níquel, cobalto
ó mercurio.

5 La invención se refiere igualmente a composicio-
nes fungicidas que pueden utilizarse particularmente para
la lucha contra el mildiú de la viña (Plasmopara viticola)
del tabaco (Peronospora tabacina) y del lúpulo (Pse: dopero-
nospora humili) que contienen como materia activa una mez-
10 cla de dos ó varios compuestos que responden a las fórmu-
las (I), (IIA) y (IIB) anteriormente mencionadas.

Estos compuestos son ya conocidos. Existen en la
literatura un cierto número de procedimientos de síntesis
para obtenerlos.

15 Los derivados cíclicos que responden a la fórmu-
la I pueden prepararse por ejemplo según el procedimiento
siguiente en dos etapas: En la primera, se hace reaccionar
un α -glicol anhidro con tricloruro de fósforo anhidro en
solución en diclorometano para dar un clorofosfito cíclico
20 de glicol, según la reacción:



Un medio para obtener el producto cíclico es la hidrólisis del derivado clorado cíclico en presencia de un aceptador de ácido clorhídrico por acción de una cantidad estequiométrica de agua.

5

Se sabe (cf. Journ. Amer. Chem. Soc. 1972 página 5491) que algunos fosfonatos cíclicos que responden a las fórmulas anteriores en las que Y' e Y'' son hidrógeno y Z' y Z'' son, ó bien uno hidrógeno y otro metilo, ó bien ambos hidrógeno ó metilo, son fácilmente solubles en agua y dan una solución neutra que se acidifica lentamente debido a la posible hidrólisis en monohidroxialquilsfosfito. Dicho de otro modo, cuando los compuestos cíclicos de la fórmula (I) se ponen en contacto con agua, hay equilibrio entre la forma cíclica y la forma derivada de la apertura del ciclo por hidrólisis. En la práctica, una composición acuosa de uno de los derivados cíclicos contiene una mezcla de dos formas. Esta reacción es mas completa en medio alcalino.

10

15

20

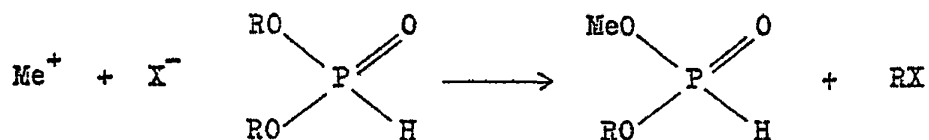
25

La solicitante ha podido comprobar que los productos cíclicos de la fórmula (I), tanto si han sido obtenidos por uno u otro de los procedimientos anteriormente citados, se abren en medio acuoso, dando, al menos parcialmente, compuestos lineales que responden a las fórmulas (IIA) y (IIB). Además, el análisis ha mostrado que los productos viscosos anteriormente citados son oligómeros de compuestos con las fórmulas (IIA) y (IIB). Por otra parte, la presencia de es-

tos oligómeros se encuentra en composiciones a base de compuestos cíclicos que han sido almacenadas.

5 Esto explica que las composiciones fingidas según la invención puedan contener materias activas que responden a fórmulas diferentes. En efecto, si al comienzo, se tiene un compuesto cíclico con la fórmula (I), este último, cuando se pone en solución en agua ó en un medio que contenga agua, ó incluso, mas simplemente, si se encuentra en presencia de agua, se hidroliza progresivamente y parcialmente para dar compuestos lineales con la fórmula (IIA) y (IIB),
10 estando constituida la composición final en el momento del empleo por una mezcla mas ó menos rica de una u otra de las diferentes estructuras, consiguiendo cada una de ellas, por otra parte, propiedades fungicidas parecidas.

15 Los compuestos de fórmulas generales (IIA) y (IIB) pueden prepararse por hidrólisis preferentemente alcalina de los derivados cíclicos correspondientes. También pueden obtenerse según procedimientos conocidos de preparación de monoésteres del ácido fosforoso, por ejemplo (Journal de Génie Chimique de l'Académie de Chimi de l'URSS, 1972, Vol. 20 42, pág. 1930) por desalquilación de los diésteres correspondientes con halogenuros metálicos según la reacción.



5

Se puede llegar también al mismo resultado por -
tratamiento de un dialquilfosfito por una base (sosa ó amo-
níaco). En este último caso (cf. Journal Org. Chem. 1962,
10 pág. 2521), se obtiene la sal de amonio anteriormente cita-
da. Por otra parte, la solicitante ha comprobado que duran-
te el almacenamiento, los compuestos según la invención tie-
nen tendencia a condensarse para formar oligómeros mucho -
mas viscosos. Estos productos devuelven fácilmente los com-
puestos activos de las fórmulas (IIA) y (IIB) por disolu-
15 ción en agua ó puesta en presencia de agua como se ha expli-
cado anteriormente.

Según los procedimientos citados, se han podido -
obtener los compuestos siguientes:

20

- 1-2-hidroxi-4-metil-1,3,2-dioxafosfolano,
- 2-2-hidroxi-4-clorometil-1,3,2-dioxafosfolano,
- 3-2-hidroxi-1,3,2-dioxafosfolano,
- 4-2-hidroxi-4,5-dimetil-1,3,2-dioxafosfolano,
- 25 5-0(2-hidroxiopropil)-fosfonato,
- 6-0(1-metil-2-hidroxi)etil)-fosfonato,
- 7-0(2-hidroxiopropil) fosfonato de sodio,

25

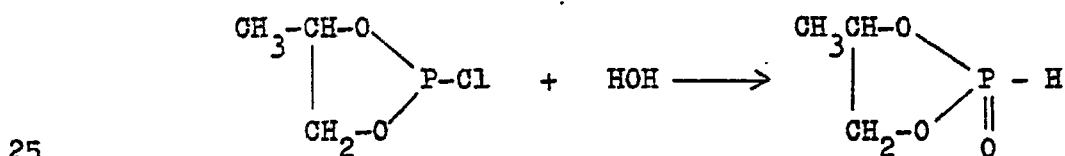
- 8-O(2-hidroxipropil) fosfonato de amonio,
9-O(2-hidroxipropil) fosfonato de monoetanolamina,
10-O(2-hidroxipropil) fosfonato de calcio,
11-O(2-hidroxipropil) fosfonato de bario,
5 12-O(2-hidroxi-3-cloropropil) fosfonato,
13-O(1-clorometil-2-hidroxi-etil) fosfonato,
14-O(2-hidroxi-etil) fosfonato,
15-O(1,1-dimetil-2-hidroxi-etil) fosfonato,
16-O(1-metil-2-hidroxipropil) fosfonato.

10 Los ejemplos siguientes serán a título indicativo, pero no limitativo, para ilustrar la preparación y la utilización de los compuestos según la invención.

EJEMPLO 1

15 Preparación del 2-hidroxi-4-metil-1,3,2-dioxafosfolano, del O(2-hidroxipropil fosfonato y del O(1-metil-2-hidroxi-etil) fosfonato (compuestos Nº 1, 5 y 6).

20 A) Según un primer procedimiento, se efectúa la síntesis del 4-metil-2-oxo-2H-1,3,2-dioxafosfolano por hidrólisis del 4-metil-2-cloro-1,3,2-dioxafosfolano en presencia de un aceptador de ácido clorhídrico, tal como piridina, según la reacción:



28,1 g. (0,2 moles) de clorofosfito se ponen en solución en 250 ml. de tolueno anhidro y se enfrían bajo agitación a menos de 10°C. A continuación se vierte lentamente 3,6 g. (0,2 moles) de agua en solución en 15,8 g. (0,2 moles) de piridina anhidra.

Después de terminar el vertido, se deja subir la temperatura de los reactivos hasta 20°C. Se filtra el clorhidrato de piridina y se elimina el tolueno en vacío.

Permanece un aceite fluido que se destila en vacío.

Rendimiento: 57 %

Ebullición: 64°C (0,1 mm. Hg)

$$n_D^{20} = 1,472$$

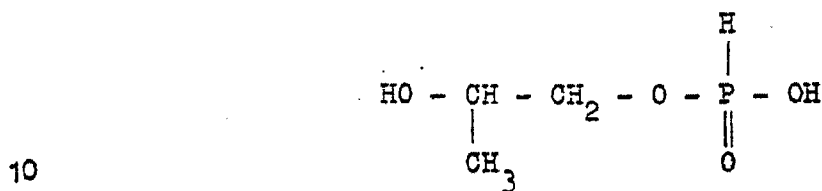
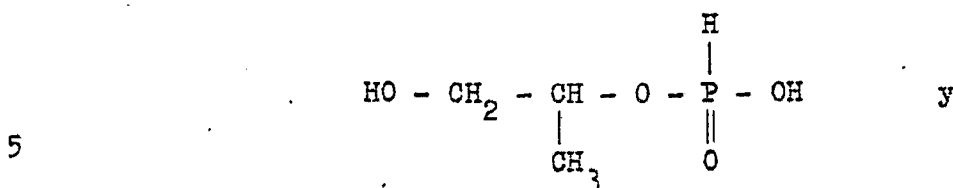
Este líquido móvil, con olor a geranio, es soluble en todos los disolventes orgánicos. El espectro RMN indica que el producto (compuesto 1) es una mezcla de 2 isómeros de forma cíclica.

Análisis para $C_3H_7O_3P$:

Análisis elemental	C %	H %	P %
Calculado	29,50	5,74	25,40
Hallado	29,33	6,13	25,48

El producto se pone a continuación en solución en acetonitrilo y se le añade un equivalente de agua. Después de eliminación del disolvente, se obtiene un producto líquido, con índice $n_D^{20} = 1,4528$ que contiene un 97 % de una

mezcla de los compuestos:

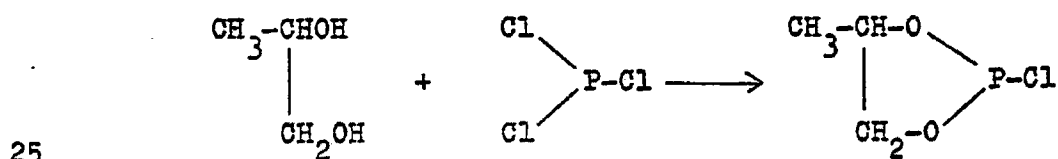


Análisis centesimal para $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_4\text{P}$

15

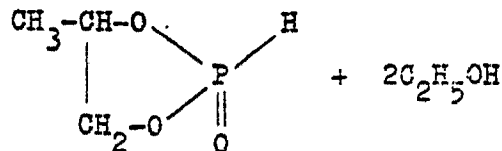
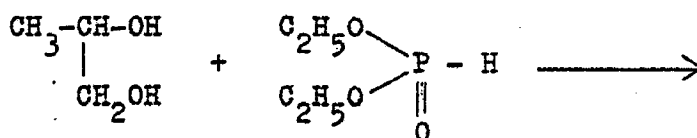
Análisis:	C %	H %	P %
Calculado	25,71	6,43	22,14
Hallado	25,76	6,18	22,17

20 B) Otro procedimiento: se hace actuar 1 mol de propilenglicol-1,2 anhídrido en un mol de tricloruro de fósforo anhídrido en solución en dibromometano. Se obtiene de forma cuantitativa el clorofosfito de propilenglicol según la reacción:



Siendo exotérmica la reacción, se enfría la mezcla reaccional. Al cabo de 1,30 h., aproximadamente, se elimina el disolvente por destilación, destilándose el producto resultante a presión reducida. A continuación se añaden 2 equivalentes de agua a 1 equivalente de clorofosfito en solución en acetonitrilo.

C) Se utiliza el procedimiento descrito por OSWALD (J. Can. Chem. vol. 37 pág. 1498) con el dietilfosfito y el propilenglicol según el esquema:



Se calienta una mezcla de 1 mol de cada uno de los reactivos a 120 - 130°C a una presión de 120 mm. Hg hasta terminar la destilación del glicol, es decir, durante aproximadamente 3 horas.

El producto destilado, obtenido con un rendimiento del 71 %, es un aceite viscoso incoloro con un índice

$n_D^{20} = 1,469$ y el punto de ebullición es de $106 - 107^\circ\text{C}$ -
(10^{-3} mm. Hg).

Este aceite es soluble en agua, alcohol, acetona
e insoluble en los disolventes aromáticos.

5

Análisis para $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3\text{P}$

Análisis:	C %	H %	P %
Calculado	29,50	5,74	25,40
Hallado	30,69	6,24	22,46

10

La obtención de los derivados abiertos correspon-
dientes se efectúa como se indica en la letra A).

15

D) Se utiliza el procedimiento descrito por Mal-
delbaum et coll. C. A. 69, 43338h (1968) para la fabrica-
ción de los dialquilfosfitos, que consiste en hacer reaccio-
nar a una temperatura del orden de menos de -15°C el triclo-
ruro de fósforo con una mezcla de propilenglicol y metanol.
Después de liberación en vacío de ácido clorhídrico y de -
cloruro de metileno, se obtiene el compuesto 1 cuya estruc-
tura queda confirmada por el espectro infrarrojo.

20

Los compuestos 5 y 6 pueden obtenerse a partir de
los compuestos 5 y 6 tal como se indica en la letra A).

EJEMPLO 2

Preparación del O(2-hidroxiopropil)fosfonato de so-
dio (compuesto nº 7).

25

Se neutraliza el O(2-hidroxiopropil) fosfito obte-
nido en el Ejemplo 1 y puesto en solución en agua, por adi-

ción de sosa caústica normal. Se obtiene por precipitación un producto vítreo muy higroscópico.

EJEMPLO 3

5 Preparación del O(2-hidroxipropil)fosfonato de amonio (compuesto nº 8).

Se actúa como anteriormente sustituyendo la sosa por amoníaco. Se obtiene por precipitación un producto vítreo muy higroscópico.

EJEMPLO 4

10 Preparación de la sal de etanolamina del O(2-hidroxipropil) fosfonato (compuesto nº 9).

Se actúa como en el ejemplo 2 sustituyendo la sosa por monoetanolamina. Se obtiene por precipitación un producto vítreo muy higroscópico.

EJEMPLO 5

15 Sales de calcio y de bario del O(2-hidroxipropil) fosfonato (compuestos nos. 10 y 11).

20 Se actúa como en el ejemplo 2 sustituyendo la sosa por hidróxido de calcio e hidróxido de bario, respectivamente, obteniéndose así las sales correspondientes.

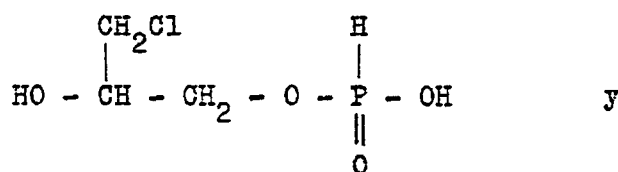
EJEMPLO 6

25 Preparación del O(2-hidroxi-3-cloropropil) fosfonato y del O(1-clorometil)-2-hidroxietil) fosfonato (compuestos nos. 12 y 13).

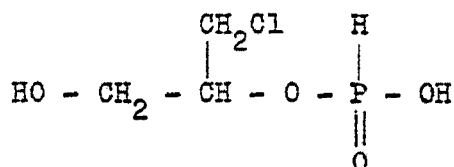
Se actúa de la misma forma que en el ejemplo 1 -

(método B) hidrolizando el 4-clorometil-2-cloro-1,3,2-dioxa
fosfolano, en solución en cloruro de metileno, con dos equi
valentes de agua. El líquido obtenido, con un índice $n_D^{20} =$
1,5008, contiene aproximadamente un 93 % por una mezcla de
los dos compuestos isómeros:

5



10



15

Análisis para $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_4\text{PCl}$

Análisis:	C %	H %	P %	Cl %
Calculado	20,63	4,58	17,77	20,34
Hallado	20,58	4,94	17,66	20,18

20

La estructura de ambos compuestos se confirma con el espectro RMN.

EJEMPLO 7

Preparación del O(2-hidroxietil) fosfonato (compuesto nº 14).

Se actúa como en el ejemplo 1, (método B), hidrolizando el 2-cloro-2,3,2-dioxafosfolano. Se obtiene un líquido soluble en agua que contiene el producto buscado como lo demuestra el espectro RMN.

5

EJEMPLO 8

Prueba in vitro de crecimiento miceliano.

Se estudia la acción de los productos según la invención en el crecimiento miceliano de los hongos siguientes:

10

- Rhizoctonia solani, responsable de necrosis del cuello.
- Fusarium oxysporum, responsable de las traqueomicosis.
- Fusarium nivale, responsable de la fundición de las semillas de cereales.

15

- Fusarium roseum, responsable de la fusariosis de los cereales.
- Sclerotinia minor, responsable de la esclerotiniosis.
- Sclerotinia sclerotiorum, responsable de la esclerotiniosis.

20

- Pythium de Baryanum, responsable de la excoriosis,
- Septoria nodorum, responsable de la septoriosis de los cereales.
- Helminthosporium, responsable de la helmintosporiosis.
- Verticillium, responsable de la verticilosis.

25

- Cercospora beticola, responsable de la cercosporiosis.
- Gloesporium perennans, responsable de la podredumbre de -

las manzanas almacenadas.

5 Para cada prueba, se utiliza el método de la dilu-
ción en disco de "Agar". En un disco de Petri se vierte, a -
una temperatura de unos 50°C, una mezcla de gelosa y una so-
lución acetónica ó de plover humectable que contiene la mate-
ria que hay que probar a una concentración de 0,25 g/l.

El polvo humectable se prepara mezclando durante
un minuto, en un triturador de cuchillas, los ingredientes
siguientes:

- | | | |
|----|--|------|
| 10 | - Materia activa que hay que probar | 20 % |
| | - Desfloculante (lignosulfato de calcio) | 5 % |
| | - Humectante (alquilarilsulfato de calcio) | 1 % |
| | - Carga (silicato de aluminio) | 74 % |

15 Este polvo humectante se mezcla acto seguido con
una cantidad de agua para una aplicación a la dosis desea-
da.

Se deja que la mezcla gelosa se solidifique y se
colocan círculos de cultivo miceliano del miceto.

20 Se toma como control un disco de Petri análogo al
anterior, pero cuyo medio gelosado no contiene materia acti-
va.

Al cabo de 4 días, a 20°C, se evalúa la superfi-
cie de la zona de inhibición observada y se expresa en por-
centajes con relación a la superficie sembrada.

	Hongo	% de inhibición	
		Producto nº 1	Producto nº 2
5	<u>Rhizoctonia</u>	50	50
	<u>Fusarium oxysporum</u>	60	60
	<u>Fusarium nivale</u>	78	65
	<u>Fusarium roseum</u>	60	70
	<u>Sclerotinia minor</u>	83	100
	<u>Sclerotinia sclerotiorum</u>	--	50
10	<u>Pythium</u>	100	100
	<u>Phomopsis</u>	50	50
	<u>Septoria</u>	95	70
	<u>Helminthosporium</u>	83	70
	<u>Verticillium</u>	100	100
15	<u>Cercospora</u>	--	90
	<u>Gloesporim</u>	60	--

EJEMPLO 9

Prueba in vivo en hongo del suelo.

20

Se estudia la acción de los productos según la in vención en el Pythium de Baryanum en el pepino.

En cada prueba se produce de la forma siguiente:

Se mezcla un medio que contiene un cultivo de hongo con una

tierra esterilizada y se preparan unos pocillos con esta -
mezcla. Al cabo de 8 horas, se infesta la tierra. A conti-
nuación se trata por irrigación con una suspensión de la ma-
5 tería que hay que probar a diversas concentraciones. Esta -
última está constituida por un polvo humectable preparado -
igual que en el ejemplo 1.

A continuación se siembra, en los suelos tratados,
pepitas de pepino.

10 La observación se realiza al cabo de 15 días des-
pués de la siembra, después de contar las plantas destrui-
das ó enfremas con relación a un control no tratado y un -
control no contaminado.

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

15

EJEMPLO 10

Prueba in vivo sobre órganos supervivientes: Prue-
ba en el mildiú del tomate, Phytophora infestans.

20 Sobre unas hojas de tomate recién cortadas, se co-
loca una gota de una mezcla de una suspensión de esporas a
razón de 80.000 unidades/cm³ aproximadamente, y de una sus-
pensión, a la dilución deseada, de un polvo humectable de -
la misma composición que la descrita en el ejemplo 8, en el
caso de un producto insoluble, ó de una solución acetónica.

25 En estas condiciones, se observa una protección -
total para los productos 1 y 2 a la dosis de 0,5 g/l, ejer-

ciendo el producto nº 1 una buena protección a la dosis de 0,125 g/l.

EJEMPLO 11

5 Prueba in vivo sobre el Plasmopara viticola en -
las plantas.

a) Tratamiento preventivo

Se trata por pulverización con pistola las plantas de vid cultivadas en macetas, en la cara inferior de -
las hojas con una suspensión acuosa de un polvo humectable
10 con la siguiente composición en peso:

- Materia activa que se quiere probar 20 %
- Desfloculante: (lignosulfato de calcio) 5 %
- Humectante (alquilarilsulfonato de sodio) 1 %
- Carga (silicato de aluminio) 74 %

15 a la dilución que se quiera, conteniendo la materia activa que hay que probar a la dosis considerada; cada prueba se -
realiza dos veces.

Al cabo de 48 horas, se efectúa la contaminación por pulverización en la cara inferior de las hojas de una -
20 suspensión acuosa de aproximadamente 80.000 unidades/cm³ de esporas del hongo escogido.

Las macetas se colocan a continuación durante 48 h. en célula de incubación a 100 % de humedad relativa y a 20°C.

25 Se efectúa el control de las plantas 9 días des-

pués de la infestación.

En estas condiciones, se observa que a la dosis -
de 0,5 g. los compuestos 1, 2, 3 y 5 a 16 ejercen una pro-
tección total y que a la dosis de 0,25 g/l, los compuestos
5 a 16 ejercen igualmente una protección total, mientras -
que el compuesto cíclico nº 1 tiene una acción claramente -
insuficiente.

En otra parte, conviene observar que ninguno de -
los productos probados ha mostrado la menor fitotoxicidad.

b) Prueba de sistema por absorción de la raíz en
el mildiú de la vid.

Se riegan varias cepas de vid (variedad Gamay),
encontrándose cada una en una vasija conteniendo vermiculi-
ta y una solución nutritiva, con 40 cm³. de una solución de
0,1 g/l. de la materia que hay que probar. Al cabo de dos -
días, se contamina la vid con una suspensión acuosa, conte-
niendo 100.000 esporas/cm³. de Plasmopara viticola. Se deja
incubar durante 40 horas, en una cámara a 20°C y 100 % de -
humedad relativa. La observación del grado de infestación -
se efectúa al cabo de unos 7 días con relación a un control
infestado, regado con 40 cm³. de agua destilada.

En estas condiciones, se observa que los compues-
tos números 1 y 5 a 16 absorbidos por las raíces ejercen -
una protección total de las hojas de la vid contra el mil-
diú, lo que demuestra perfectamente el carácter sistémico -

de estos compuestos.

c) Prueba de sistemía por absorción foliácea en el mildiú de la vid.

5 Se trata en la fase 7 varias cepas de viña (variedad Gamay) encontrándose colocada cada una en una vasija -
conteniendo una mezcla de tierra concreta y arena. El tratamiento se efectúa por pulverización de un polvo humectable
que contiene 1 g/l. de la materia activa que hay que probar, en la cara inferior de las cuatro hojas mas bajas. Se
10 deja incubar durante 48 horas en una cámara a 20°C y 100 % de humedad relativa. El control del grado de infestación -
tiene lugar al cabo de unos 7 días en las hojas 5 a 7 partiendo desde abajo, con relación a un control que ha sido -
tratado con agua destilada.

15 En estas condiciones, se observa que los compuestos números 1 y 5 a 16, ejercen una protección total de las
hojas altas de la vid contra el mildiú. La sistemía comprobada en el ejemplo anterior, queda confirmada, cuando la ma-
teria activa se aplica en tratamiento foliáceo.

20

EJEMPLO 12

Prueba al aire libre en el mildiú de la vid.

25 Grupos de cepas de vid (Gamay) se infestaron naturalmente a comienzos del mes de agosto después de una lluvia abundante y de riegos frecuentes. Este grupo de cepas -
fue después tratado, a los 8, 14 y 23 días, respectivamente,

por medio de pastas de polvos humectables al 50 % conteniendo como materia activa el compuesto nº 1, el etileno-1,2-bis, ditiocarbonato de manganeso ó manebo y la mezcla de ambos compuestos.

5 La tabla siguiente dá los resultados de las observaciones hechas 2, 8, 20, 35 y 45 días, respectivamente, después del último tratamiento. Estos resultados se expresan como porcentaje de protección con relación a un control contaminado pero no tratado.

10

Materia activa	dosis g/l	2 d.	8 d.	20 d.	35 d.	45 d.
Compuesto nº 1	2	100	70	15	10	0
Manebo	1,2	95	93	88	77	70
15 Compuesto nº 1 mas Manebo	2 - 1,2	100	100	100	95	90

Esta tabla demuestra perfectamente:

- Por una parte, la excelente acción inmediata del compuesto nº 1,
- 20 - Por otra parte, la notable persistencia de la mezcla superior en relación con el manebo tomado aisladamente.
- Finalmente, la no-fitotoxicidad del compuesto nº 1 en la viña.

EJEMPLO 13

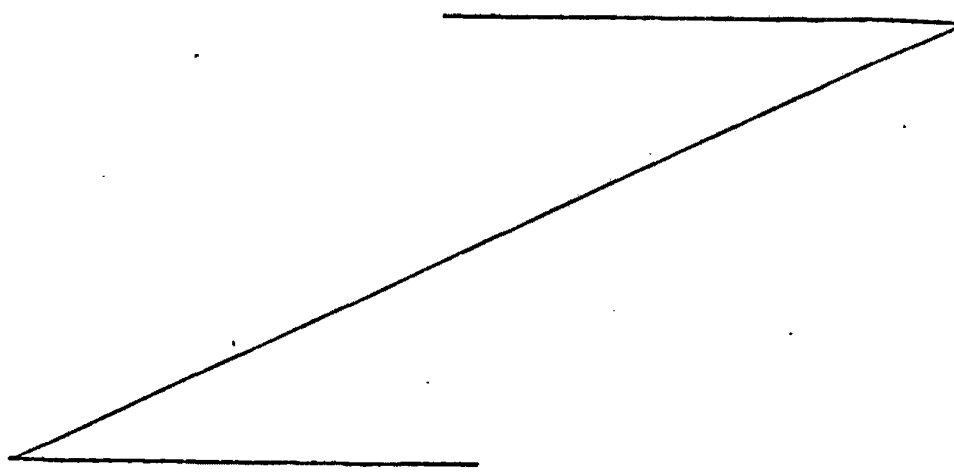
Varias series de 10 cepas de vid (variedad Gamay), fueron sometidas desde la primavera hasta comienzos de agosto a un riego con pulverización muy fina, de forma regular, con el fin de provocar una fuerte contaminación con mildiú. Las series de cepas fueron tratadas respectivamente con un fungicida conocido (ditiocarbamato de manganeso ó manebo y N(triclorometiltio) ftalimida), en su dosis normal de empleo ó con el compuesto nº 5. A finales de agosto, se cuenta en cada serie el porcentaje de hojas afectadas por el mildiú.

Materia activa	Dosis en g/hl	% de hojas enfermas
Compuesto nº 5	300	1,8
Manebo	280	4,3
Folpel	150	25,0
Control	- -	90,0

Esta tabla muestra claramente la superioridad de acción de los compuestos según la invención con relación a los fungicidas anti-mildiú conocidos. Hay que observar que se han obtenido resultados análogos a los del compuesto nº 5, con los del compuesto nº 1 de la patente principal.

EJEMPLO 14

5 Varias series de 10 cepas de vid (variedad Gamay)
se tratan contra el mildiú (Plasmopara viticola) durante la
primavera hasta comienzos del mes de agosto (diez tratamien-
tos) con un polvo humectable al 50 %, respectivamente (sal-
vo indicación contraria), conteniendo fungicidas conocidos
(oxicloruro de cobre, manebo, folpel, N(triclorometiltio) -
3a,4,7,7a tetracloruro ftalimida ó captano y N(1,1,2,2-tetra-
10 -cloro etiltio)-3a,4,7,7a tetrahidroftalimida ó captafol) a
sus dosis normal de empleo sólos por una parte y por otra -
parte a una dosis de 2 a 3 veces menor en mezcla con 300 -
g/hl del compuesto nº 5. Se observa la protección el 31 de
agosto y después el 27 de septiembre. La tabla siguiente da
15 los resultados expresados en porcentaje de la superficie de
las manchas de mildiú con relación a la superficie total de
las hojas.



	Fungicida conocido - compuesto nº 5		% de la superficie de las hojas protegidas.	
			31/8	27/9
	Oxicloruro de cobre			
5	500	-	90	90
	120	-	80	60
	120	300	100	95
	Manebo			
10	280	-	95	35
	120	-	70	70
	120	300	97,5	90
	Captano			
15	175	-	85	70
	70	-	70	40
	70	300	96,5	70
	Captafol			
20	160	-	85	85
	70	-	70	70
	70	300	100	95
	Folpel			
25	150	-	85	85
	70	-	70	60
	70	300	97,5	85

Estos resultados muestran claramente la notable aptitud de los compuestos según la invención para dar, en asociación con pequeñas dosis de fungicidas conocidos, una protección claramente superior a la de estos mismos fungicidas tomados en su dosis normal de empleo.

Conviene observar igualmente que, tomado en las mismas condiciones que el compuesto nº 5, el compuesto nº 1 da resultados muy parecidos.

Finalmente, pruebas realizadas con tabaco y lúpulo han demostrado que los compuestos nº 1 y 5 son activos para la protección de estas plantas contra el mildiú, sin presentar fititoxicidad.

Estos ejemplos demuestran perfectamente las notables propiedades fungicidas de los compuestos según la invención, a saber, su amplio espectro que comprende los hongos del suelo y los mildiús y, en estos últimos, una acción inmediata, tanto sistémica como de detención y ausencia de fitotoxicidad en las vides.

Los compuestos según la invención pueden utilizarse pues, en general, para la protección de las plantas contra las enfermedades fungicidas y particularmente contra el mildiú de la vid, tanto en tratamiento preventivo como curativo. Pueden utilizarse solos ó mezclarse entre sí, y en particular entre compuestos cíclicos de la fórmula (I) y los compuestos abiertos que corresponden a la fórmula (IIA)

y (IIB), así como en asociación con fungicidas conocidos, -
los ditiocarbamatos metálicos (manebo, zinebo, mancozebo), -
las sales básicas ó hidróxido de cobre, las (tetrahidro) -
ftalimidas (captano, captafol, folpel), el N(1-butil carba
5 moil) 2-benzimidazol carbamato de metilo (benomil), el N-2-
-benzimidazol carbamato de metilo, etc..., tanto para com-
pletar el espectro de actividad de los compuestos según la
invención como para aumentar su permanencia.

Gracias a estas propiedades, los compuestos de la
10 invención pueden utilizarse para la protección de las plan-
tas contra las enfermedades fúngicas, particularmente en -
agricultura, arboricultura, horticultura, cultivos hortíco-
las ó florales y, mas particularmente, en viticultura, así
como para el tratamiento de las semillas.

15 Para su empleo en la práctica, los compuestos se-
gún la invención rara vez se utilizan sólos. Casi siempre -
forman parte de formulaciones que, en general, además de la
parte activa según la invención, comprenden un soporte y/ó
un agente tensoactivo.

20 El término "soporte" según el sentido de la pre-
sente descripción designa una materia, orgánica ó mineral,
natural ó sintética, con la que se asocia la materia activa
para facilitar su aplicación a la planta, a los granos ó al
suelo, ó bien su transporte ó su manipulación. El soporte -
25 puede ser sólido (arcillas, silicatos naturales ó sintéti-

cos, resinas, ceras, abonos sólidos ...) ó fluido (agua, alcohol, acetona, fracción de petróleo, hidrocarburos clorados, gases licuados).

5 El agente tensoactivo puede ser un agente emulsificante, dispersante ó humectante, que puede ser iónico ó aniónico. Se pueden citar, por ejemplo, las sales de los ácidos poliacrílicos, de ácidos de lignina sulfónicos, condensados de óxido de etileno en alcoholes grasos, ácidos grasos ó aminas grasas.

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

15 Los polvos humectables se preparan generalmente de forma que contengan de un 20 a un 85 % en peso de materia activa y contienen habitualmente, además de un soporte sólido, de un 0 a un 5 % en peso de agente humectante, de un 3 a 10 % en peso de un agente dispersante y, cuando es necesario, de un 0 a un 10 % en peso de uno ó varios estabilizantes u otros aditivos, como agentes de penetración, adhesivos ó agentes antiapelmazantes, colorantes, etc... A título de ejemplo, he aquí la composición de un polvo humectable:

- 25
- materia activa 50 %
 - lignosulfato de calcio (desfloculante) . 5 %

- agente humectante aniónico 1 %
- sílice anti-apelmazante 5 %
- caolín (carga) 39 %

5 En el marco general de la presente invención se -
incluyen dispersiones y emulsiones acuosas, por ejemplo com
posiciones obtenidas diluyendo con ayuda de agua un polvo -
humectable ó un concentrado emulsionable tales como los des
critos anteriormente, Estas composiciones acuosas tienen -
una gran importancia práctica. Debido a las reacciones de -
10 hidrólisis de los compuestos de la fórmula (I), la prepara-
ción de estas composiciones engendra espontáneamente compues-
tos (IIA) y (IIB) correspondientes, de manera que, con fre-
cuencia, las composiciones contienen una mezcla de ambos ti
pos de compuestos. Estas emulsiones pueden ser también del
15 tipo agua en aceite ó del tipo aceite en agua y pueden te-
ner una consistencia espesa como la de la mayonesa.

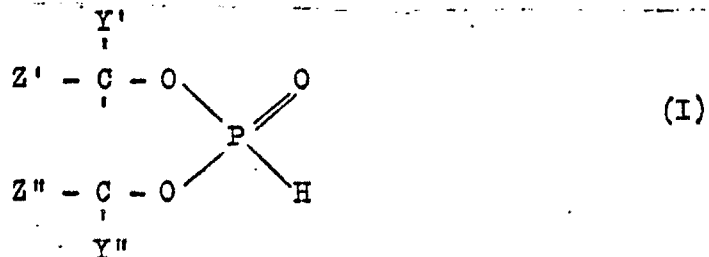
Las composiciones según la invención pueden conte-
ner otros ingredientes, como por ejemplo, coloides protecto-
res, adhesivos ó espesores, agentes tixotrópicos, estabili-
zantes ó inhibidores, así como otras materias activas cono-
20 cidas por sus propiedades pesticidas, en particular acarici-
das ó insecticidas.

Descrita suficientemente la naturaleza del inven-
to, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe
25 hacerse constar que las disposiciones anteriormente indica-
das, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuan-
to no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1^a.- Procedimiento para preparar composiciones fungicidas a base de fosfitos cíclicos, caracterizado por que comprende, en una primera etapa, hidrolizar, preferentemente en medio alcalino, fosfitos cíclicos de fórmula general I

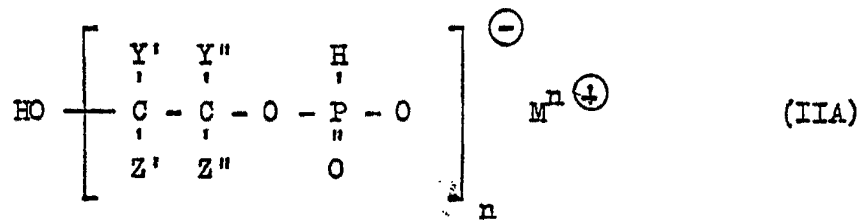
5



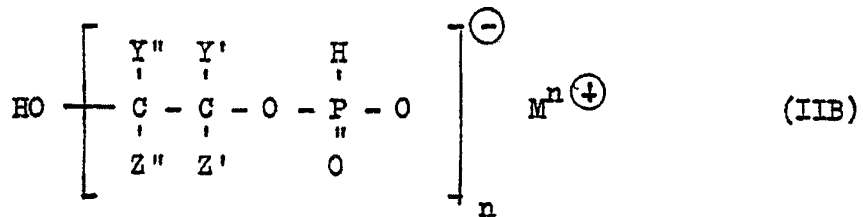
10

en la que Y', Y'', Z' y Z'' representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo posiblemente halogenado que contiene de 1 a 5 átomos de carbono y, en una segunda etapa, formar un sistema entre el producto de hidrólisis preferentemente alcalina sin aislar de fórmulas I, IIA y IIB

15



20



25

en las que Y', Y'', Z' y Z'' tienen los significados anteriormente indicados y M representa un átomo de hidrógeno, de metal o de amonio, o alquilemonio y n es un número entero igual a la valencia de M, y un soporte inerte, al menos un agente tensioactivo, y un fungicida.

5

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque M se elige del grupo que comprende los metales alcalinos y alcalinotérreos, tales como el sodio, el potasio, el bario, el magnesio, el calcio o metales tales como el hierro, cobre, zinc, manganeso, níquel, cobalto o mercurio.

10

3ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque los productos de la hidrólisis parcial están en forma de polimerizados.

15

4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque el fungicida elegido de entre folpel, captafol, captano, manebo, benomil y N-2-benzimidazol carbamato de metil.

20

5ª.- Procedimiento para preparar composiciones fungicidas a base de fosfitos cíclicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

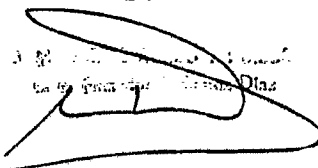
Esta Memoria consta de 31 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

11 243 1977

25

PEPRO, Société pour le Développement et la Vente de Spécialités Chimiques.

A handwritten signature in black ink is written over a circular stamp. The stamp contains some illegible text, possibly a date or reference number.