

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 812637 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 812637

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C07F

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 26.08.1981

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 26.08.1981

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 28.02.1982

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuokeus - Prioritet - Priority

27.08.1980 HU 2119/80

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Borsodi Vegyi Kombinat, Kazincbarcika, Hungary, UNKARI, (HU)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

- 1 •Görög (Privitzer), Katalin, TOWN UNKNOWN, UNKARI, (HU)
- 2 •Bodnar, Laszlo, TOWN UNKNOWN, UNKARI, (HU)
- 3 •Dudar, Erzsebet, TOWN UNKNOWN, UNKARI, (HU)
- 4 •Kocsis(Bagi), Maria, TOWN UNKNOWN, UNKARI, (HU)
- 5 •Gaal, Sandor, TOWN UNKNOWN, UNKARI, (HU)
- 6 •Tasnadi, Marta, TOWN UNKNOWN, UNKARI, (HU)
- 7 •Egyhazi(Csizmadia), Eva, TOWN UNKNOWN, UNKARI, (HU)
- 8 •Varga, Valeria M., TOWN UNKNOWN, UNKARI, (HU)
- 9 •Kajati, Istvan, Hungary, UNKARI, (HU)
- 10 •Kis, György, TOWN UNKNOWN, UNKARI, (HU)
- 11 •Molnar, Janos, TOWN UNKNOWN, UNKARI, (HU)
- 12 •Toth, Bertalan, TOWN UNKNOWN, UNKARI, (HU)
- 13 •Cserhati (Botka), Ilona, TOWN UNKNOWN, UNKARI, (HU)
- 14 •Kaptas, Tibor, TOWN UNKNOWN, UNKARI, (HU)
- 15 •Csete, Sandor, TOWN UNKNOWN, UNKARI, (HU)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

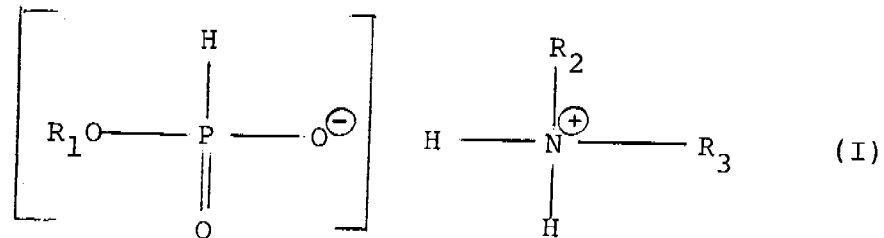
**Fosforihappomonoesterisuoloja, menetelmä niiden valmistamiseksi ja niitä tehoaineena sisältäviä
fungisidikoostufungisidikoostumuksia.**

**Fosforsyramonoestersalter, förfarande för framställning av dem och fungicidkompositioner innehållande dem soaktiv
ingredient.**

Fosforihappomonoesterisuoloja ja niitä tehoaineena sisältäviä fungisidikoostumuksia

Keksintö koskee uusia fosforihappomonoesterisuoloja ja fungisidikoostumuksia, jotka sisältävät mainittuja yhdisteitä tehoaineena.

Erityisesti keksintö koskee uusia fosforihappomonoesterisuoloja, joiden yleinen kaava on I



jossa R_1 on suoraketjuinen tai haarautunut C_{1-13} -alkyyli, R_2 on C_{1-16} -alkoksi- C_{1-14} -alkyyli, fenoksi- C_{1-4} -alkyyli, furfuryyli, tiatsolyyli, triatsolyyli, tiatsolinyyli, pyridinyyli, pikolyyli, bentsimidatsolyyli, piperonyyli, pyrimidinyyli, fenyyliryhmä, joka voi olla substituoitu kloorilla ja/tai aminolla, amino- C_{1-6} -alkyyli, C_{1-4} -alkyyliamino- C_{1-4} -alkyyli ja R_3 on vety, C_{1-4} -alkoksi- C_{1-4} -alkyyli.

Joskin tekniikan tasolla tunnetaan rakenteeltaan läheisiä yhdisteitä ja niillä on myös ilmoitettu olevan fungisidivaikutus, niin yleisen kaavan I mukaiset yhdisteet, joissa R_1 , R_2 ja R_3 merkitsevät samaa kuin edellä, ovat uusia.

R_3 :n määritelmässä suositeltavat alkyyli-substituentit sisältävät edullisesti 1-4 hiiliatomia.

Samanlaisen rakenteen omaavia yhdisteitä ja niiden fungisidisia ominaisuuksia on esitetty seuraavissa julkaisuissa:

Journal of Gen. Chem. USSR, 42, 1924 (1972),

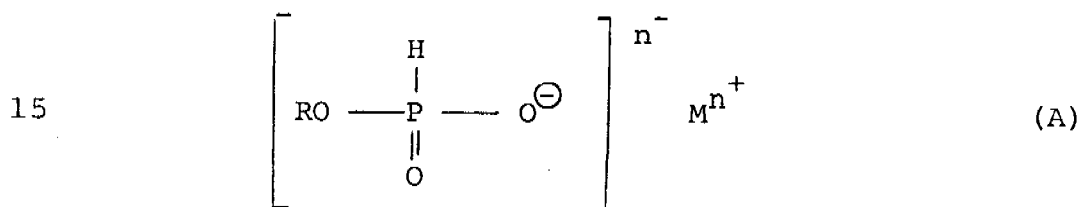
5 Chemical Abstracts 1107e, 1966,

Houben-Weyl: Org. Chem. XII/2,

Chem. Ber. 90, 811,

HU-hakemusjulkaisut PE-940, PE-936 ja PI-670.

10 HU-hakemusjulkaisussa PE-940 on haettu patenttia fungisidisesti aktiivisille yhdisteille, joiden yleinen kaava on (A)



Kaavassa A R on suora- tai haaraketjuinen, 1-18, edullisesti 1-8 hiiliatomia sisältävä alkyyliryhmä, joka voi olla substituoitu halogeenillä, 1-8, edullisesti 1-5 hiiliatomia sisältävä alkenyyli tai alkynyyli, alkoxyalkyyli, jonka alkoksiosassa on 1-5 hiiliatomia ja alkyyliosassa 1-4 hiiliatomia, 3-6 hiiliatomia sisältävä sykloalkyyli, fenyyli, fenyyli, joka on substituoitu 1-4 hiiliatomia sisältävällä alkyylillä, tai tetrahydrofurfuryyli, M on vety, ammoniumkationi, joka voi olla substituoitu 1-4 alkyylillä, joissa on 1-5 hiiliatomia, 1-5 hiiliatomia sisältävällä hydroksialkyylillä tai fenyyllillä, alkalimetallikationi, edullisesti natrium- tai kaliumioni, maa-alkalimetallikationi, edullisesti magnesium-, barium- tai kalsiumioni tai moniarvoinen metallikationi, edullisesti sinkki-, mangaani-, kupro-, kupri-, rauta-, nikkeli- tai alumiini-ioni, ja n on M:n valenssia vastaava luku.

20

25

30

35

Nyt on yllättäen havaittu, että uusien keksinnön mukaisten yhdisteiden I fungisidinen teho ylittää yleisen kaavan A tunnettujen, kaupallisesti saatavissa olevien yhdisteiden tehon.

5 Yleisen kaavan I mukaiset yhdisteet voidaan valmistaa tekniikan tason tuntemin menetelmin. Näistä menetelmistä mainittakoon erityisesti seuraavat:

a) yhdiste, jonka yleinen kaava on II

10



15

jossa R_1 tarkoittaa samaa kuin edellä, saatetaan reagoimaan yhdisteen kanssa, jonka yleinen kaava on III

20



25

jossa R_2 ja R_3 merkitsevät samaa kuin edellä tai sen hydrokloridin tai hydrobromidin kanssa, tai

b) yhdiste, jonka yleinen kaava on IV

30



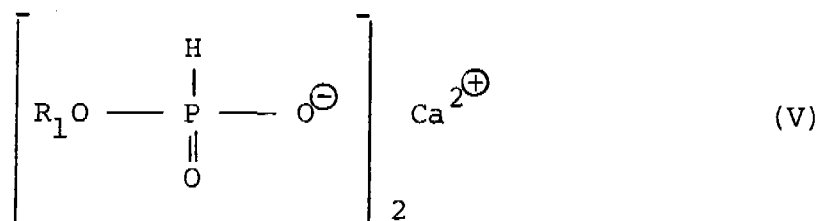
35

jossa R_1 tarkoittaa samaa kuin edellä, saatetaan reagoimaan kaavan III mukaisen yhdisteen kanssa, jossa R_2 ja R_3 tarkoittavat samaa kuin edellä, tai

c) yhdiste, jonka yleinen kaava on V

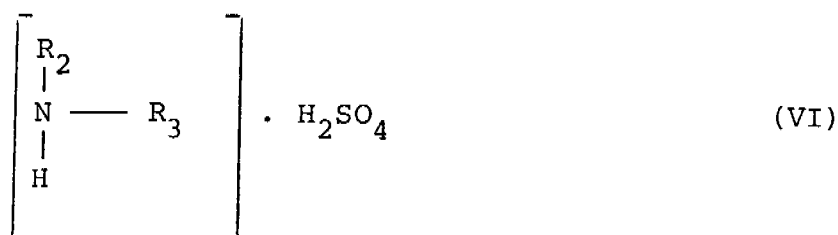
5

10



15 jossa R_1 tarkoittaa samaa kuin edellä, saatetaan reagoimaan yhdisteen kanssa, jonka yleinen kaava on VI

20



jossa R_2 ja R_3 tarkoittavat samaa kuin edellä.

Suoritusmuoto a) toteutetaan yleensä vesi- tai orgaanisessa reaktioväliaineessa tai veden ja veteen sekoittuvan orgaanisen liuottimen seoksessa. Reaktiolämpötila voi vaihdella laajalla alueella käytetyistä reaktiokomponenteista riippuen, mutta suositeltava on 0-150°C ja erityisesti 20-110°C.

Suoritusmuoto b) toteutetaan edullisesti orgaanisessa liuottimessa. Orgaanisena liuottimena voidaan käyttää esim. bentseeniä, tolueenia, ksyleeniä, kloroformia ja trikloorietyleeniä. Reaktiolämpötila voi

vaihdella laajalla alueella käytetyistä reaktiokomponenteista riippuen, mutta suositeltava on 0-120°C.

5 Suoritusmuoto c) toteutetaan edullisesti vesiväliaineessa. Reaktiolämpötila voi vaihdella laajalla alueella, mutta suositeltava on 0-100°C ja erityisesti 5-35°C.

10 Yleisen kaavan I mukaisten fosforihappomonoesterisuolojen suositeltavat edustajat ilmenevät seuraavasta taulukosta I. Taulukosta ilmenevät myös näiden yhdisteiden valmistusmenetelmä sekä niiden fysikaaliset arvot.

Taulukko I

Yhdiste	Menetelmä	Saanto (%)	Sp. n_D	Laskettu	P (%)		Laskettu	N (%)	
1) 3-isononylioksi- propyyliammoniumetyyli- fosfaatti	a)	94.8	$n_D^{29}=1,4482$	10.42	10.30	4.71	4.57		
2) 3-etoksi- propyyliammoniumetyyli- fosfaatti	a)	98.9	$n_D^{27}=1,4427$	15.56	15.37	7.03	6.94		
3) 3-metoksi- propyyliammonium- etyyli- fosfaatti	a)	99.9	$n_D^{30}=1,4449$	16.73	16.45	7.56	7.14		
4) 3-butyli- oksi- propyyliammonium- etyyli- fosfaatti	a)	99.4	$n_D^{30}=1,4420$	13.64	13.63	6.16	6.06		
5) 3-etoksi- propyyliammonium- etyyli- fosfaatti	a)	99.9	$n_D^{22}=1,4445$	14.53	14.05	6.56	6.69		
6) 3-metoksi- propyyliammonium- etyyli- fosfaatti	a)	94.3	$n_D^{30}=1,4440$	15.56	15.48	7.03	7.17		
7) 3-isononyli- oksi- propyyli- ammonium- etyyli- fosfaatti	a)	97.9	$n_D^{30}=1,4405$	9.95	9.73	4.49	4.28		
8) 3-butyli- oksi- propyyli- ammonium- etyyli- fosfaatti	a)	95.7	$n_D^{30}=1,4438$	12.84	12.05	5.80	5.27		
9) furfuryli- ammonium- etyyli- fosfaatti	a)	90.5	112-115 °C	16.04	15.97	7.25	7.14		
10) syklopentyyli- ammonium- etyyli- fosfaatti	a)	99	$n_D^{30}=1,4463$	17.10	16.93	7.73	7.35		

Taulukko I (jatkoa)

Yhdiste	Menetelmä	Saanto (%)	Sp. n_D °C	Laskettu		N (%)	
				P (%)	Saatu	Laskettu	Saatu
11) 1-metyyli-2-fenoksi- etyyliammoniumetyy- lifosfonaatti	a)	81,9	95-96	11,86	11,27	5,36	5,29
12) diallyyliammoniumetyyli- fosfonaatti	a)	93,4	$n_D^{30} = 1,4562$	14,95	15,02	6,75	6,05
13) allyyliammoniumetyyli- fosfonaatti	a)	73,0	$n_D^{25} = 1,4517$	18,54	18,40	8,37	8,52
14) 1-propinyyli-3-dinetyyli- 3-äimetyyliammonium- metylifosfonaatti	a)	60,5	$n_D^{30} = 1,4481$				
15) metyylidiallyyliammo- nium-etylifosfonaatti	a)	66,4	$n_D^{30} = 1,4462$				
16) tiatsolyyli-3-ammonium- metylifosfonaatti	a)	95,1	$n_D^{25} = 1,5068$	14,76	14,57	13,32	13,20
17) pyridinyyli-2-ammonium- etylifosfonaatti	a)	95,5	$n_D^{25} = 1,5092$	15,18	15,05	13,72	13,60
18) pyridinyyli-4-ammonium- etylifosfonaatti	a)	84	$n_D^{25} = 1,5312$	15,18	15,02	13,72	13,60
19) pyridinyyli-3-ammonium- etylifosfonaatti	a)	98,9	$n_D^{25} = 1,5213$	15,18	15,03	13,72	13,60
20) 3-pikolyyliammonium- etylifosfonaatti	a)	93,0	$n_D^{27} = 1,5130$	14,20	14,03	12,83	12,34

Taulukko I (jatkoa)

	Yhdiste	Menetelmä	Saanto (%)	Sp. n _D	Laskettu		Saatu	
					P (%)	N (%)		
21)	tiatsolinyyli-2-ammonium- etyylifosfonaatti	a)	97,0	n _D ²⁵ =1,5202	14,60	14,22	13,20	13,07
22)	syklopentyyliammonium- etyylifosfonaatti	a)	91,7	n _D ³⁰ =1,4622	15,87	15,69	7,17	7,19
23)	3,4-dikloorifenyyliammonium- metyylifosfonaatti	a) b)	72,5 52,8	64-66 °C 66-67 °C	11,39 11,39	11,12 11,07	5,14 5,14	5,11 5,11
24)	3'-(3,5-dikloorifenyyli)- hydantoinyylietyylifosfo- naatti	a)	62,0					
25)	2-bentsimidatsolyyliammo- nium-etyylifosfonaatti	a)	95,0	155-160 °C	12,74	12,25	17,27	16,90 ∞
26)	2-metoksietyyliammonium- etyylifosfonaatti	a)	84,5	n _D ³⁰ =1,4425	16,73	16,38	7,56	7,42
27)	1,3,4-triatsolyyli-2-ammo- nium-etyylifosfonaatti	a)	89,6		15,96	15,07	28,85	29,30
28)	furfuryyliammoniumoktyyli- fosfonaatti	b)			10,64		4,81	
29)	furfuryyliammoniumtridesyy- lilfosfonaatti	b)						
30)	furfuryyliammoniumisoprop- yylifosfonaatti	a)	95,4	n _D ³⁰ =1,4648	14,01	14,27		

Taulukko I (jatkoa)

Yhdiste	Menetelmä	Saanto (%)	Sp. n_D	Laskettu		Saatu	
				P (%)	N (%)	P (%)	N (%)
31) furfuryyliammonium-1-met- oksi-2-propyylifosfonaatti	b)						
32) furfuryyliammoniumfenyyli- fosfonaatti	b)						
33) 2-aminofenyyliammoniumok- tyylifosfonaatti	c)						
34) 3-aminofenyyliammoniumok- tyylifosfonaatti							
35) 3-nitro-2-aminofenyyliammo- niumoktyylifosfonaatti							
36) 2,6-dikloori-4-aminofenyyli- ammoniumoktyylifosfonaatti							
37) 2,4-dimetyyli-6-aminofenyyli- ammoniumoktyylifosfonaatti							
38) 3-aminopropyyliammoniumetyy- lifosfonaatti	a)	95,5	$n_D^{26} = 1,4688$	16,82	15,20	16,70	14,90
39) 2-aminopropyyliammonium- etyylifosfonaatti	a)	95,1	$n_D^{26} = 1,4642$	16,82	15,20	16,90	15,20
40) 6-aminohexyyliammonium- etyylifosfonaatti	a)	98,9	$n_D^{26} = 1,4678$	13,69	12,38	13,11	12,10

Taulukko I (jatkoa)

	Yhdiste	Menetelmä	Saanto (%)	Sp. n_D	Laskettu P (%)	Saatu	Laskettu N (%)	Saatu
41)	3-dimetyyliaminopropyliammoniumetyyli-fosfonaatti	a)	94,6	$n_D^{26}=1,4536$	14,60	14,78	13,19	12,90
42)	nonyyliammonium-metyylifosfonaatti	a)	97,5	$n_D^{29}=1,4430$	12,24	12,10	5,53	
43)	tetradesyliammonium-etyylifosfonaatti	a)	99,8	45-46 °C	9,58	10,12	4,33	4,50
44)	heksadesyliammonium-etyylifosfonaatti	a)	97,0	50-52 °C	8,82	8,92	3,98	4,10
45)	oktadesyliammonium-etyylifosfonaatti	a)	93,2	54-56 °C	8,17	8,69	3,69	3,68
46)	pentadesyliammonium-etyylifosfonaatti	a)	99,5	48-52 °C	9,18	9,04	4,15	4,11
47)	desyliammoniumetyyli-fosfonaatti	a)	98,7	$n_D^{23}=1,4472$	11,59	11,55	5,23	4,99
48)	piperonyyliammonium-etyylifosfonaatti	a)	97,6	57-59 °C	11,87	11,60	5,36	5,26
49)	bis-(2-metoksietyyli)- ammonium-etyylifosfonaatti	a)	92,0	$n_D^{25}=1,4460$	12,74	12,73	5,76	5,85
50)	sykloheptyyliammonium-etyylifosfonaatti	a)	99,0	$n_D^{23}=1,4736$	13,86	13,81	6,27	6,20
51)	2-etyyli-1-heksyyli-ammoniumetyylifosfonaatti	a)	98,3	$n_D^{25}=1,4472$	12,95	12,81	5,85	5,92

Taulukko I (jatkoa)

	Yhdiste	Menetelmä	Saanto (%)	Sp. n _D	Laskettu		Saatu	
					P (%)	N (%)		
52)	bis-(2-etyyliheksyyli)- ammoniumetyylifosfonaatti	a)	89,2	n _D ²⁵ =1,4530	8,82	8,86	3,98	3,92
53)	4-aminofenyyliammonium- etyylifosfonaatti	a)	94,0	190-194 °C	14,21	14,00	12,84	12,80
54)	2-aminofenyyliammoniumtri- desyylifosfonaatti	b)	53,7	87-91 °C	8,32	8,28	7,52	7,44
55)	pyrimidinyyli-2-ammonium- etyylifosfonaatti	a)	96,0		15,10	14,90	20,48	20,30
56)	4-aminofenyyliammoniumtri- desyylifosfonaatti	c)		98-102 °C	8,32	8,22	7,52	7,20
57)	heksametyleenidi-(ammonium- etyylifosfonaatti)	a)	96,3		18,43	18,20	8,32	8,10
58)	1,2-propaanidi-(ammonium- etyylifosfonaatti)	a)	99,8	n _D ³⁰ =1,4619	21,06	20,90	9,52	
59)	1,3-propaanidi-(ammonium- etyylifosfonaatti)	a)	98,9	n _D ³⁰ =1,4655	21,06	20,40	9,52	
60)	N,N-diallyyli-sek.-butyy- liammoniumetyylifosfo- naatti	a)	80,7		11,77	12,06	5,31	
61)	N,N-diallyylietyyliheksyy- liammoniumetyylifosfo- naatti	a)	85,7		9,70	9,20	4,38	

Taulukko I (jatkoa)

Yhdiste	Menetelmä	Saanto (%)	Sp. n_D	Laskettu P (%)	Saattu P (%)	Laskettu N (%)	Saattu N (%)
62) furfuryyliammonium-etyylifosfonaatti	a)						
63) 6-klooribentsotiatsoyli-2-ammoniumetyylifosfonaatti	a)	99,3					
64) 4-klooribentsotiatsoyli-ammoniumetyylifosfonaatti	a)						
65) N,N-diallyylietanolinium-niumetyylifosfonaatti	a)	98,7	$n_D^{30} = 1,4726$	12,33	12,05	5,57	
66) tridesyyliammoniumetyyli-fosfonaatti	a)	99,0	$40-41^\circ C$	10,02	9,98	4,53	4,37
67) dodesyyliammoniumetyyli-fosfonaatti	a)	95,0		10,49	10,30	4,74	4,38
68) syklopropyyliinetaaniammoniumetyylifosfonaatti	a)	96,1	$n_D^{27,5} = 1,4532$	17,11	17,07	7,73	7,60
69) 2-etyyli-1,3,4-tiadiatsoyli-5-ammoniumetyylifosfonaatti	b)	98,0	$n_D^{25} = 1,5031$	12,96	12,80	17,56	17,48
70) N-bentsyyli-isopropyyliammoniumetyylifosfonaatti	a)	94,5	$n_D^{23} = 1,5035$	11,95	11,87	5,40	5,67
71) dibentsyyliammoniumfosfonaatti	a)	91,7	$82-88^\circ C$	10,08	9,96	4,55	4,58
72) bentsyyliammoniumetyyli-fosfonaatti	a)	95,7	$n_D^{23} = 1,5145$	14,27	14,12	6,44	6,34

Taulukko I (jatkoa)

	Yhdiste	Menetelmä	Saanto (%)	Sp. n_D	Laskettu	P (%)		N (%)	
						Saatu	Laskettu	Saatu	Laskettu
73)	difenyyliammonium- etyylifosfonaatti	a)	97,4	46-47 °C	11,09	11,07	5,01	4,99	
74)	N-metyyli-N,N-tridesyyli- ammoniumetyylifosfonaatti	a)	97,2	$n_D^{27,5} = 1,4598$	6,13	6,05	2,77	2,85	
75)	N,N-dimetyyli-2-etyylihek- syyliammoniumetyylifosfo- naatti	a)	71,9	$n_D^{27,5} = 1,4465$	11,59	11,40	5,24	5,20	
76)	di-tridesyyliammonium- etyylifosfonaatti	a)	96,7	$n_D^{27,5} = 1,4585$	6,30	6,20	2,85	2,80	
77)	3-stearyylioksiipropyli- ammoniumetyylifosfonaatti	a)	98,2	49-52 °C	7,08	7,05	3,20	3,25	
78)	3-tridesyylioksiipropyli- ammoniumetyylifosfonaatti	a)	98,9	$n_D^{26,5} = 1,4555$	8,43	8,47	3,81	3,92	
79)	triheksyyliammoniumetyy- lifosfonaatti	a)	99,5	$n_D^{26,5} = 1,4505$	8,17	8,10	3,69	3,85	
80)	diheksyyliammoniumetyyli- fosfon-atti	a)	99,5	$n_D^{25} = 1,4450$	10,49	10,57	4,74	4,65	

Seuraavat esimerkit valaisevat yksityiskohtaisemmin keksintöä.

Esimerkki 1

3-isononyylioksiipropyylimmoniummetyylifosfonaatti

5 (Yhdiste 1)

Seokseen, jossa oli 11 g (0,1 moolia) dimetyyli-
fiittia, 20 ml vettä ja 20 ml metanolia, lisättiin tiput-
taen 15 minuutin aikana huoneenlämpötilassa liuos, jossa
oli 20,13 g (0,1 moolia) 3-isononyylioksiipropyliamiinia
10 38 ml:ssa metanolia. Reaktioseosta kuumennettiin pystyjääh-
dyttäen neljä tuntia ja sitten liuotin ja muodostunut ety-
leeni poistettiin tislamalla vakuuissa. Saatiin 28,2 g
3-isononyylioksiipropyylimmoniummetyylifosfonaattia, saan-
to 94,8 %.

15 Analyysi:

Laskettu: C 52,49 %, H 10,84 %, N 4,71 %, P 10,42 %

Saatu: C 52,29 %, H 10,68 %, N 4,57 %, P 10,30 %

Ohutkerroskromatografian mukaan tuote oli tasalaatu-
nen ja IR-spektrin mukaan tuote vastasi oletettua rakennetta.

20 Tyypillisiä IR-kaistoja:

2900 (leveä kaista)	ν NH_3^+	1210 cm^{-1}	ν P=O
2320 cm^{-1}	ν PH	1115	ν C-O-C
1630)	δ NH_3^+	990	ν P-O
1540)			
1460)	δ CH_2, CH_3	770	ν_s P-O-C
1380)			
1365)			

25

Esimerkki 2

3-etoksiipropyylimmoniummetyylifosfonaatti

30 (Yhdiste 2)

Seoksen, jossa oli 11 g (0,1 moolia) dimetyyli-
fiittia, 20 ml vettä ja 20 ml metanolia, annettiin reagoi-
da esimerkissä 1 kuvatulla tavalla seoksen kanssa, jossa
oli 10,31 g (0,1 moolia) 3-etoksiipropyliamiinia ja 30 ml
35 metanolia. Saatiin 19,7 g 3-etoksiipropyylimmoniummetyyli-

fosfonaattia, saanto 98,9 % $n_D^{30} = 1,4425$.

Analyysi:

Laskettu: C 36,17 %, H 9,10 %, N 7,03 %, P 15,56 %

Saatu: C 35,02 %, H 9,05 %, N 6,94 %, P 1937 %.

5 Ohutkerroskromatografian mukaan tuote oli tasalaa-
tuinen.

Esimerkki 3

3-metoksisipropyylimmoniummetyylifosfonaatti

(Yhdiste 3)

10 Seoksen, jossa oli 11 g (0,1 moolia) dimetyylifos-
fiittia, 20 ml vettä ja 20 ml etanolia, annettiin reagoi-
da esimerkissä 1 kuvatulla tavalla seoksen kanssa, jossa
oli 8,51 g (0,1 moolia) 3-metoksisipropyylimonia ja 30 ml
metanolia. Saatiin 18,5 g 3-metoksisipropyylimmoniummetyyli-
15 fosfonaattia, saanto 99,9 %, $n_D^{30} = 1,4449$.

Analyysi:

Laskettu: C 32,42 %, H 8,70 %, N 7,56 %, P 16,73 %

Saatu: C 31,20 %, H 8,63 %, N 7,14 %, P 16,45 %

20 Ohutkerroskromatografian mukaan tuote oli tasalaa-
tuinen. IR-spektri vastasi oletettua rakennetta.

Tyypillisiä IR-kaistoja:

2900 (leveä kaista) ν NH_3^+	1210 cm^{-1} ν P=O
2320 cm^{-1} ν PH	1115 ν C-O-C
1630)	
25 1540) δ NH_3^+	1055 ν_{as} P-O-C
	990 ν P-O
1460)	
1380) δ CH_2, CH_3	770 ν_{s} P-O-C
1365)	

30 Esimerkki 4

3-butylioksisipropyylimmoniummetyylifosfonaatti

(Yhdiste 4)

Seoksen, jossa oli 11 g (0,1 moolia) dimetyylifosfiit-
tia, 20 ml vettä ja 20 ml metanolia, annettiin reagoida esi-
35 merkissä 1 kuvatulla tavalla seoksen kanssa, jossa oli 13,12 g

(0,1 moolia) 3-butylioksiipropyliamiinia ja 30 ml metanolia. Saatiin 22,6 g 3-butylioksiipropyliammoniummetyyli-
lifosfonaattia, saanto 89,4 %, $n_D^{30} = 1,4420$.

Analyysi:

5 Laskettu: C 42,27 %, H 9,75 %, N 6,16 %, P 13,64 %

Saatu: C 41,38 %, H 9,54 %, N 6,06 %, P 13,63 %

Ohutkerroskromatografian mukaan tuote oli tasalaatuinen. IR-spektri vastasi oletettua rakennetta.

Tyypillisiä IR-kaistoja:

10	2900 (leveä kaista) ν NH_3^+	1210 cm^{-1} ν P=O
	2320 cm^{-1} ν PH	1115 ν C-O-C
	1630)	1055 ν_{as} P-O-C
	1540) δ NH_3^+	990 ν P-O
	1460)	
15	1380) δ CH_2, CH_3	770 ν_s P-O-C
	1365)	

Esimerkki 5

3-etoksiipropyliammoniummetyyli- lifosfonaatti

(Yhdiste 5)

20 Seoksen, jossa oli 13,81 g (0,1 moolia) dietyyli-
lifosfiittia, 20 ml vettä ja 20 ml etanolia, annettiin reagoida
esimerkissä 1 kuvatulla tavalla seoksen kanssa, jossa oli
10,31 g (0,1 moolia) 3-etoksiipropyliamiinia ja 38 ml eta-
nolia. Saatiin 21,3 g (99,9 %) 3-etoksiipropyliammonium-
25 etyyli-
lifosfonaattia.

Analyysi:

Laskettu: C 39,42 %, H 9,45 %, N 6,56 %, P 14,53 %

Saatu: C 39,20 %, H 9,30 %, N 6,69 %, P 14,05 %

Ohutkerroskromatografian mukaan tuote oli tasalaatuinen.

30 Esimerkki 6

3-metoksiipropyliammoniummetyyli- lifosfonaatti (kaavan

(Yhdiste 6)

Seoksen, jossa oli 13,81 g dietyyli-
lifosfiittia, 20 ml
vettä ja 20 ml etanolia, annettiin reagoida esimerkissä 1
35 kuvatulla tavalla seoksen kanssa, jossa oli 8,91 g (0,1 moo-

lia) 3-metoksisipropyyliamiinia ja 30 ml etanolia. Saatiin 18,8 g 3-metoksisipropyyliammoniumetyylifosfonaattia, saanto 94,3 %, $n_D^{30} = 1,440$.

Analyysi:

5 Laskettu: C 36,17 %, H 9,10 %, N 7,03 %, P 15,56 %
 Saatu: C 35,97 %, H 9,28 %, N 7,17 %, P 15,48 %
 Ohutkerroskromatografian mukaan tuote oli tasalaatuinen.

Esimerkki 7

3-isononyylioksisipropyyliammoniumetyylifosfonaatti

10 (Yhdiste 7)

Seoksen, jossa oli 13,81 g (0,1 moolia) dietyylifosfiittia, 20 ml vettä ja 20 ml etanolia, annettiin reagoida esimerkissä 1 kuvatulla tavalla seoksen kanssa, jossa oli 20,13 g (0,1 moolia) 3-isononyylioksisipropyyliamiinia ja 30 ml etanolia. Nestefraktion $n_D^{30} = 1,4485$.

Analyysi:

Laskettu: C 53,99 %, H 11,0 %, N 4,49 %, P 9,95 %
 Saatu: C 53,80 %, H 10,97 %, N 4,28 %, P 9,73 %
 Ohutkerroskromatografian mukaan tuote oli tasalaatuinen.

20 Esimerkki 8

3-butylylioksisipropyyliammoniumetyylifosfonaatti

(Yhdiste 8)

Seoksen, jossa oli 13,81 g (0,1 moolia) dietyylifosfiittia, 20 ml vettä ja 20 ml etanolia, annettiin reagoida esimerkissä 1 kuvatulla tavalla seoksen kanssa, jossa oli 13,12 g (0,1 moolia) 3-butylylioksisipropyyliamiinia ja 30 ml etanolia. Saatiin 23,1 g 3-butylylioksisipropyyliammoniumetyylifosfonaattia, saanto 95,7 %, $n_D^{30} = 1,4438$.

Analyysi:

30 Laskettu: C 44,79 %, H 10,02 %, N 5,80 %, P 12,84 %
 Saatu: C 43,87 %, H 9,72 %, N 5,27 %, P 12,05 %
 Ohutkerroskromatografian mukaan tuote oli tasalaatuinen.

Esimerkki 9Furfuryyliammoniummetyyliyfosfonaatti

(Yhdiste 9)

Seoksen, jossa oli 11 g (0,1 moolia) dimetyyli-
 5 fiittia, 20 ml vettä ja 20 ml metanolia, annettiin rea-
 goida esimerkissä 1 kuvatulla tavalla seoksen kanssa, jos-
 sa oli 9,71 g (0,1 moolia) fufuryyliamiinia ja 30 ml me-
 tanolia. Saatiin 17,3 g furfuryyliammoniummetyyliyfosfo-
 naattia, saanto 98,5 %, sp. 112-115°C.

10 Analyysi:

Laskettu: C 37,30 %, H 6,26 %, N 7,25 %, P 16,04 %

Saatu: C 37,02 %, H 6,23 %, N 7,14 %, P 15,97 %

Esimerkki 10Syklopentyyliammoniummetyyliyfosfonaatti

15 (Yhdiste 10)

Seoksen, jossa oli 11 g (0,1 moolia) dimetyyli-
 fiittia, 20 ml vettä ja 20 ml metanolia, annettiin reagoida esi-
 20 merkissä 1 kuvatulla tavalla seoksen kanssa, jossa oli 8,51 g
 (0,1 moolia) syklopentyyliamiinia ja 30 ml metanolia. Saa-
 tiin 18,0 g syklopentyyliammoniummetyyliyfosfonaattia, saan-
 to 99 %, $n_D^{30} = 1,4463$.

Analyysi:

Laskettu: C 39,76 %, H 8,90 %, N 7,73 %, P 17,10 %

Saatu: C 40,02 %, H 9,06 %, N 7,35 %, P 16,93 %

25 Ohutkerroskromatografian mukaan tuote oli tasalaatu-
 nen.

Esimerkki 111-metyyli-1-fenoksietyyliammoniummetyyliyfosfonaatti

(Yhdiste 11)

30 Seoksen, jossa oli 13,81 g (0,1 moolia) dietyyli-
 fiittia, 20 ml vettä ja 20 ml etanolia, annettiin reagoida esi-
 merkissä 1 kuvatulla tavalla seoksen kanssa, jossa oli 15,12 g
 (0,1 moolia) 1-metyyli-2-fenoksietyyliamiinia ja 30 ml eta-
 35 nolia. Saatiin 21,4 g 1-metyyli-2-fenoksietyyliammoniummetyy-
 lifosfonaattia, saanto 81,9 %, sp. 95-96°C.

Analyysi:

Laskettu: C 50,56 %, H 7,71 %, N 5,56 %, P 11,86 %

Saatu: C 50,09 %, H 7,69 %, N 5,29 %, P 11,27 %

Esimerkki 125 3,4-dikloorifenyyliammoniumetyylifosfonaatti
(Yhdiste 23)

Annettiin 12,0 g (0,05 moolia) 3,4-dikloorianiliinihydrobromidia ja 21,0 g (0,15 moolia) dietyylifosfiittia 50 ml:ssa tolueenia reagoida 108°C:ssa. Muodostunut etyyli-
10 bromidi poistettiin tislamalla. Kun liuotin ja dietyyli-
fosfiitin ylimäärä oli poistettu tislamalla vakuuissa saatiin sakea öljymäinen jäännös, joka kiteytyi lisättäessä eetteriä. Saatiin 72,5 g 3,4-dikloorifenyyliammoniumetyylifosfonaattia, sp. 64-66°C.

15 Analyysi:

Laskettu: C 35,31 %, H 4,44 %, P 11,39 %, Cl 26,02 %, N 5,14 %

Saatu: C 35,09 %, H 4,08 %, P 11,12 %, Cl 25,97 %, N 5,11 %

20 Ohutkerroskromatografian mukaan tuote oli tasalaatuinen.

Esimerkki 133,4-dikloorifenyyliammoniumetyylifosfonaatti

(Yhdiste 23)

25 Seosta, jossa oli 6,08 g (0,044 moolia) dietyylifosfiittia ja 1,56 g (0,019 moolia) fosfonihappoa, sekoitettiin kolme minuuttia 150°C:ssa ja sitten lisättiin liuos, jossa oli 4,86 g (0,003 moolia) 3,4-dikloorianiliinia 50 ml:ssa absoluuttista tolueenia. Reaktioseosta sekoitettiin puoli-
30 toista tuntia 60°C:ssa vakuuissa, tislattiin vakuuissa ja öljymäiseen jäännökseen lisättiin pieni määrä eetteriä. Saostuneet kiteet eristettiin suodattamalla ja kuivattiin vakuuissa. Saanto 52,8 %. Saadun otsikkoyhdisteen sulamispiste oli 66-67°C.

Analyysi:

Laskettu: C 35,31 %, H 4,44 %, N 5,14 %, Cl 26,06 %, P 11,39 %

Saatu: C 35,18 %, H 4,42 %, N 5,11 %, Cl 26,02 %, P 11,07 %.

5

Ohutkerroskromatografian mukaan tuote oli tasalaatuinen.

Esimerkki 14

2-bentsimidatsolyyliammoniumetyylifosfonaatti (kaavan
(Yhdiste 25)

10

Seokseen, jossa oli 27,62 g (0,2 moolia) dietyylifosfiittia ja 20 ml vettä, lisättiin liuos, jossa oli 13,31 g (0,1 moolia) 2-aminobentsimidatsolia ja 150 ml etanolia. Reaktioseosta kuumennettiin pystyjäähdyttämällä viisi tuntia. Liuo-
tin ja dietyylifosfiitin ylimäärä poistettiin haihduttamalla
vakuuissa. Saatu kiteinen aine kuivattiin fosforipentoksi-
din päällä. Otsikkoyhdisteen saanto 96 %, sp. 155-160°C.

15

Analyysi:

Laskettu: P 12,74 %, N 17,27 %

20

Saatu: P 12,25 %, N 16,90 %

Ohutkerroskromatografian mukaan tuote oli tasalaatuinen.

Esimerkki 15

Syklopentyyliammoniumetyylifosfonaatti

25

(Yhdiste 22)

Seoksen, jossa oli 13,81 g (0,1 moolia) dietyylifosfiittia, 20 ml vettä ja 20 ml etanolia, annettiin reagoida
esimerkissä 1 kuvatulla tavalla seoksen kanssa, jossa oli
8,51 g (0,1 moolia) syklopentyyliamiinia ja 30 ml metanolia.
Saatiin 17,9 g syklopentyyliammoniumetyylifosfonaattia,
 $n_D^{30} = 1,4622$, saanto 91,7 %.

30

Analyysi:

Laskettu: P 15,87 %, N 7,17 %

Saatu: P 15,69 %, N 7,19 %

35

Ohutkerroskromatografian mukaan tuote oli tasalaatuinen.

Esimerkki 16Tetradesyylimmoniumetyyylifosfonaatti

(Yhdiste 43)

Seokseen, jossa oli 34,6 g (0,25 moolia) dietyyli-
 5 fosfiittia, 50 ml vettä ja 50 ml etanolia, lisättiin seos,
 jossa oli 53,4 g (0,25 moolia) tetradesyylimmiä ja 70 ml
 etanolia. Reaktioseosta kuumennettiin pystyjäähdyttämällä nel-
 jä tuntia ja sitten liuotin poistettiin tislamalla vakuu-
 missa. Saatiin 80,7 g (99,8 %) tetradesyylimmoniumetyyli-
 10 fosfonaattia, sp. 45-46°C.

Analyysi:

Laskettu: P 9,58 %, N 4,33 %

Saatu: P 10,12 %, N 4,50 %

Ohutkerroskromatografian mukaan tuote oli tasalaatuinen.

15 Esimerkki 17Heksadesyylimmoniumetyyylifosfonaatti

(Yhdiste 44)

Seokseen, jossa oli 34,6 g (0,25 moolia) dietyylifos-
 fiittia, 50 ml vettä ja 50 ml etanolia, lisättiin 60,4 g
 20 (0,25 moolia) heksadesyylimmiä ja 70 ml etanolia. Reaktio-
 seosta kuumennettiin pystyjäähdyttämällä neljä tuntia ja sitten
 liuotin poistettiin tislamalla vakuuissa. Saatiin 85,2 g
 heksadesyylimmoniumetyyylifosfonaattia, saanto 97,0 %, sp.
 50-52°C.

25 Analyysi:

Laskettu: P 8,82 %, N 3,98 %

Saatu: P 8,92 %, N 4,10 %

Ohutkerroskromatografian mukaan tuote oli tasalaatuinen.

Esimerkki 1830 Oktadesyylimmoniumetyyylifosfonaatti

(Yhdiste 45)

Seokseen, jossa oli 34,6 g (0,25 moolia) dietyylifos-
 fiittia, 50 ml vettä ja 50 ml etanolia, lisättiin seos, jos-
 sa oli 67,4 g (0,25 moolia) oktadesyylimmiä ja 70 ml eta-
 35 nolia. Reaktioseosta kuumennettiin pystyjäähdyttämällä neljä tun-

tia ja sitten liuotin poistettiin tislamalla vakuumissa. Saatiin 88,5 g (93,2 %) oktadesyyliammoniumetyyliyfosfonaattia, sp. 54-56°C.

Analyysi:

5 Laskettu: P 8,17 %, N 3,59 %

Saatu: P 8,69 %, N 3,69 %

Ohutkerroskromatografian mukaan tuote oli tasalaatuinen.

Esimerkki 19

10 2-aminofenyylimmoniumoktyyliyfosfonaatti

(Yhdiste 33)

Seosta, jossa oli 32,6 g (0,1 moolia) kalsiumoktyyliyfosfonaattia, 50 ml vettä ja 21,6 g (0,2 moolia) o-fenyleenidiamiinia, sekoitettiin huoneenlämpötilassa tunti. Saostunut 15 kalsiumsulfaatti poistettiin suodattamalla ja suodos jäähdytyskuivattiin. Saatiin 2-aminofenyylimmoniumoktyyliyfosfonaatti, saanto 50,2 %.

Yleisen kaavan I fungisidisesti vaikuttavia yhdisteitä voidaan käyttää laajalla alueella käsiteltävästä sienestä, ilmasto-olosuhteista jne. Käsittely suoritetaan yleensä 20 liuoksilla, jotka sisältävät 0,01-10 g tehoainetta liuoslitraa kohti.

Ennen käyttöä yleisen kaavan I yhdisteet muutetaan fungisidikoostumukseksi, joka tehoaineiden ohella muodostuu 25 kantajista ja valinnaisesti pinta-aktiivisista aineista.

Kantajina voidaan käyttää orgaanisia tai epäorgaanisia, luonnon tai synteettisiä aineksia. Kantajat edistävät teho- yhdisteiden adsorboitumista kasveihin tai maaperään ja/tai helpottavat koostumusten kuljetusta tai käsittelyä. Tyypillisiä kiinteitä kantajia ovat savet, luonnon ja synteettiset 30 silikaatit, hartsit, vahat, kiinteät lannoitteet jne. Tyypillisiä nestemäisiä kantajia ovat vesi, alkoholit, ketonit, maaöljyjakeet, klooratut hiilivedyt ja kondensoidut kaasut.

Pinta-aktiivisina aineina voidaan käyttää ionisia ja ei-ionisia emulgoimis-, dispergoimis- tai kostutusaineita. Sopivia pinta-aktiivisia aineita ovat polyakryylihapposuolat ja ligniinisulfonihapposuolat sekä etyleeni-
 5 oksidin ja rasva-alkoholien, rasvahappojen ja rasva-amien kondensaatiotuotteet.

Yleisen kaavan I yhdisteet ja yllä mainitut lisäaineet voidaan formuloida esim. kostuviksi jauheiksi, liukeneviksi jauheiksi, jauheruiskutteiksi, granulaateiksi, liuoksiksi, emulgoituviksi konsentraateiksi, emulsioiksi, suspendoiduiksi konsentraateiksi ja aerosoleiksi.

Tyypillisillä keksinnön mukaisilla jauheruiskutteilla on seuraava koostumus.

	Tehoainetta	5-95 %
15	kostutusainetta	0,2-3 %
	dispergoimisainetta	2-10 %
	muita lisäaineita	0-92,8 %

Koostumus voi valinnaisesti sisältää yhtä tai useampaa stabiloimisainetta ja/tai muita lisäaineita, esim. adsorptiota ja adhesiota parantavia aineita ja kokkaroitumisen estoaineita.

Tyypillisellä keksinnön mukaisella kostuvalla jauheella on seuraava koostumus:

	Tehoainetta	50 %
25	kalsiumligniinisulfaattia (dispergoimisaine)	5 %
	anionista kostutusainetta (natriumisopropyyli-naftaleenisulfonaatti)	1 %
	piidioksidia (kokkaroitumisen estoaine)	5 %
30	kaoliinia (täyteaine)	39 %

Vesiliukoisia jauheita voidaan valmistaa esim. sekoittamalla 20-95 paino-% tehoainetta ja 0-10 paino-% kokkaroitumisen estoainetta. Lisäksi formulaatti voi sisältää vesiliukoista täyteainetta, mieluiten suolaa.

Tyypillisen vesiliukoisen jauheen koostumus on seuraava:

	Tehoainetta	70 %
	anionista kostutusainetta (natriumisopropyy- linaftaleenisulfonaatti)	0,5 %
5	kokkaroitumisen estoaainetta (piidioksidi)	5 %
	liukoista täyteainetta (natriumsulfaatti)	24,5 %

Tyypillisen kostuvan jauheen koostumus voi olla seuraava:

	Tehoainetta	90 %
10	etoksyloituja, 10-16 hiiliatomia sisältä- viä alkoholeja (kostutusaine)	1 %
	kalsiumligniinisulfonaattia (dispergoimis- aine)	3 %
	tehotonta täyteainetta	6 %

15 Yleisen kaavan I yhdisteistä voidaan keksinnön mu-
kaisesti myös valmistaa vesidispersioita ja -emulsioita.
Dispersiot ja emulsiot valmistetaan mieluiten kostuvista
jauheista tai emulgoituvista konsentraateista laimentamal-
la vedellä. Samalla tavoin voidaan valmistaa vesi-öljyssä
20 ja öljy-vedessä tyyppisiä emulsioita ja niiden konsistenssi
on yleensä sakean majoneesimainen.

Keksinnön mukaiset koostumukset voivat myös valin-
naisesti sisältää muita lisäaineita kuten suojakolloideja,
tarttumis- ja sakeuttamisaineita, tiksotrooppisia aineita ja
25 stabiloimisaineita.

Seuraavat esimerkit valaisevat yleisen kaavan I yhdis-
teiden formulointia kasvinsuojelukoostumuksiksi.

Esimerkki 20

Jauheruiskute, jonka tehoaineena oli 3-metoksiopropyy-
30 liammoniumetyyylifosfonaatti (yhdiste 6) ja joka si-
sälsi 45 % tehoainetta, 49 % Ultra-sil WE-3:a (silikaatti),
3 % Dispergiermittel SI:ta (anioniaktiivinen tensidi ja kan-
taja) ja 3 % Tensiofix LX spec.:tä, sekoitettiin perusteel-
lisesti ja jauhettiin myllyssä. Saatiin hyvin vaahtoutuva
35 jauheruiskute.

Esimerkki 21

Jauheruiskute, jonka tehoaineena oli 3-butoksipro-
 pyylifosfonaatti (yhdiste 8) ja joka sisälsi 45 %
 tehoainetta, 49 % Ultra-sil VN 3:a, 3 % Dispergiermittel
 5 SI:ta ja 3 % Tensiofix LX spec.:tä, sekoitettiin perusteel-
 lisesti ja jauhettiin myllyssä.

Esimerkki 22

Emulgoituva konsentraatti, jonka tehoaineena oli 3-iso-
 nonyylioksisipropyyliammoniummetyylifosfonaatti (yhdiste 1)
 10 ja joka sisälsi 75 % tehoainetta ja 25 % Emulsogen
 NO 90:ää, sekoitettiin perusteellisesti.

Esimerkki 23

Emulgoituva konsentraatti, jonka tehoaineena oli tet-
 radesyyliammoniummetyylifosfonaatti (yhdiste 43) ja
 15 joka sisälsi 10 % tehoainetta, 20 % Emulsogen NO 6:ta (alk-
 yyliaryylipolyglykolieetteri) ja 70 % tolueenia, sekoitet-
 tiin perusteellisesti.

Esimerkki 24

Emulgoituva ruiskuteseos, jonka tehoaineena oli okta-
 20 desyyliammoniummetyylifosfonaatti (yhdiste 45) ja
 joka sisälsi 10 % tehoainetta, 20 % Atlox 4857 B:tä (anioni-
 aktiivisten ja ei-ionisten tensidien seos) ja 70 % monokloo-
 ribentseeniä, sekoitettiin perusteellisesti.

Esimerkki 25

Emulgoituva ruiskuteseos, jonka tehoaineena oli bis-
 25 (2-etyyliheksyyliammoniummetyylifosfonaatti (yhdiste 52)
 ja joka sisälsi 40 % tehoainetta, 10 % Emulsogen NO
 6:ta ja 50 % isoforonia, sekoitettiin perusteellisesti.

Keksinnön mukaisten yhdisteiden fungisidinen vaikutus
 30 testattiin sienillä Botrytis cinerea ja Fusarium oxysporum
 "osaksi myrkytetty agarmalja" menetelmän mukaan.

Tässä menetelmässä vaihtelevina konsentraatioina tes-
 tattavia tehoyhdisteitä sisältäviin suspensioihin tai liuok-
 siin lisätään koesienien itiösuspensioita tilavuussuhtees-
 35 sa 1:1. Saatu seos sisältää tehoainetta haluttuna konsentraa-

tiona. Jos fungisidisesti vaikuttavaa yhdistettä aiotaan testata konsentraationa esim. 1600 ppm, 1 ml:aan liuosta, joka sisältää 3200 ppm mainittua fungisidia, lisätään 1 ml itiösuspensiota.

5 Valmistettiin peruna-dekstroosielatusalusta tavalliseen tapaan. Kun oli jäädytetty 60°C:seen sekoitettiin yllä kuvatulla tavalla 40 ml:n annoksia elatusalustaa ja koeyhdisteliuoksia. Saadut liuokset kaadettiin petrimaljoihin, joiden halkaisija oli 10 cm.

10 Botrytis cinerean ja Fusarium oxysporumin viikon vanhoista viljelmistä leikattiin kiekkoja, joiden halkaisija oli 5 mm. Neljä kiekkoa asetettiin petrimaljoihin yksi kiekko maljaa kohti. Petrimaljoja inkuboitiin 25°C:ssa kuusi vuorokautta. Arviointi suoritettiin mittaamalla pesäkkeiden halkaisijat hetkellä, jolloin pesäkkeet kontrollimaljoissa melkein koskettavat toisiaan. Kokeet toistettiin neljästi. Saadut tulokset ilmenevät seuraavista taulukoista II ja III.

Taulukko II

20 Tulokset Botrytis cinerea-sienellä suoritetuista "myrkytetty agarmalja" kokeista

	Koeyhdiste	Pesäkkeen halkaisija (mm) koetehoyhdisteen konsentraation ollessa			
		1600 ppm	800 ppm	400 ppm	100 ppm
25	Metaxanin				
	0,1-N-(2,6-dime- tyylifenyyli)-N- (2'-metoksiaset- yyli)-alaniini- metyyliesteri	16,6	16,6	16,8	17,2
	Efosite-AL				
30	Alumiini-tris- etyylifosfo- naatti	m	m	11,5	14,3
	Yhdiste 1	0	0	0	1,5
35	Yhdiste 2	11,7	11,7	11,7	12,7

		1600 ppm	800 ppm	400 ppm	100 ppm
	yhdiste 3	11,3	11,3	11,5	12,5
5	yhdiste 4	m	m	2,7	5,3
	yhdiste 5	m	m	m	2,1
	yhdiste 6	0	0	0	0
10	yhdiste 7	0	0	0	0
	yhdiste 8	m	m	m	m
	yhdiste 9	5,6	9,0	9,0	12,3
15	yhdiste 10	m	m	8,7	10,5
	yhdiste 11	0	9,3	9,7	10,5
	yhdiste 12	5,3	5,8	5,8	10,2
20	yhdiste 13	m	m	8,7	8,9
	yhdiste 14	m	m	10,2	12,3
	yhdiste 15	m	8,7	8,9	10,5
25	yhdiste 16	8,7	9,2	10,5	13,2
	yhdiste 17	5,8	8,5	8,7	8,9
	yhdiste 18	10,2	10,7	10,7	10,7
30	yhdiste 22	m	m	m	m
	yhdiste 25	m	6,5	7,2	8,5
	yhdiste 26	m	m	2,7	8,5
35	yhdiste 42	m	6,5	6,7	8,5

		1600 ppm	800 ppm	400 ppm	100 ppm
	yhdiste 46	m	2,3	3,5	4,2
5	yhdiste 47	m	2,0	2,5	3,7
	yhdiste 48	m	6,5	6,7	8,2
	yhdiste 49	m	5,3	6,5	7,8
10	yhdiste 50	m	3	3,5	4
	yhdiste 54	m	m	3,0	5,1
	yhdiste 55	0	0	0	2,7
15	yhdiste 62	2	5,2	5,7	6,5
	yhdiste 66	0	0	m	1,5
	yhdiste 67	0	0	m	1,5
20	yhdiste 70	0	m	m	1,7
	Käsittelemätön kontrolli		16,5		
	m = kasvu alkoi, mutta loppui hyvin lyhyen ajan kuluttua.				

Taulukko III

25

Tulokset *Fusarium oxysporum*-sienellä suoritetuista
"myrkytetty agarmalja" kokeista

	Koeyhdiste	Pesäkkeen halkaisija (mm) koetehoyhdisteen konsentraation ollessa			
30		1600 ppm	800 ppm	400 ppm	100 ppm
	Metaxanin				
	0,1-N-(2,6-dime- tyylifenyyli)-N- 2'-metoksi-aset- yyli)-alaniini- metyyliesteri	16,6	16,5	17,4	21,2

35

	1600 ppm	800 ppm	400 ppm	100 ppm
Efosite-AL				
Alumiinitrisetyyli-				
fosfonaatti				
	12,5	12,5	13,0	18,5
5				
yhdiste 1	0	0	0	0
yhdiste 2	14,6	14,6	15,8	15,8
yhdiste 3	13,9	13,8	15,3	15,3
10				
yhdiste 4	m	m	m	m
yhdiste 5	m	m	m	m
yhdiste 6	m	m	m	m
15				
yhdiste 7	0	0	m	m
yhdiste 8	m	m	m	m
yhdiste 10	m	m	m	m
20				
yhdiste 19	10,2	10,2	12,5	12,5
yhdiste 20	8,7	9,2	9,8	10,2
yhdiste 21	5,3	5,8	6,2	7,8
25				
yhdiste 22	m	m	m	m
yhdiste 23	m	m	5,7	8,2
yhdiste 24	5,7	8,2	9,4	12,1
30				
yhdiste 25	3,5	4,2	5,2	5,4
yhdiste 26	m	m	2,7	8,8
yhdiste 27	m	5,2	5,7	9,8
35				
yhdiste 28	5,7	8,5	8,5	8,7

		1600 ppm	800 ppm	400 ppm	100 ppm
	yhdiste 29	5.3	7.5	8.7	8.5
5	yhdiste 30	5.5	6.7	7.7	9.5
	yhdiste 31	5.8	8.7	9.1	9.1
	yhdiste 32	4.5	5.2	6.2	6.2
10	yhdiste 33	10.5	10.7	10.7	11.2
	yhdiste 34	2.9	5.7	8.5	8.5
15	yhdiste 35	4.2	4.8	5.2	6.7
	yhdiste 36	4.5	5.7	6.8	7.1
	yhdiste 38	5.7	6.1	6.1	7.2
20	yhdiste 39	5.0	6.1	6.7	6.9
	yhdiste 40	2.1	3.5	3.7	4.1
25	yhdiste 41	3.2	3.5	3.7	3.7
	yhdiste 42	1.5	3.0	3.6	4.2
	yhdiste 43	3.0	5.2	5.8	5.9
30	yhdiste 44	5.0	5.7	6.2	7.5
	yndiste 45	6.1	6.7	6.9	7.3
35	yhdiste 46	2.9	3.5	3.9	4.5

		1600 ppm	800 ppm	400 ppm	100 ppm
5	yhdiste 47	m	2.2	3.5	4.1
	yhdiste 50	m	3.0	3.5	4.1
10	yhdiste 51	5.1	6.5	6.7	8.2
	yhdiste 55	5.6	6.7	7.8	8.0
	yhdiste 53	5.7	6.5	6.9	7.1
15	yhdiste 52	0	0	0	5.7
	yhdiste 56	2.3	2.7	3.1	3.5
20	yhdiste 57	5.5	6.7	8.3	8.5
	yhdiste 58	3.5	3.7	3.9	4.5
	yhdiste 59	3.7	3.9	5.7	5.9
25	yhdiste 60	2.7	4.8	4.9	4.9
	yhdiste 61	2.6	3.1	3.5	4.5
30	yhdiste 62	2	2.7	2.9	5.7
	yhdiste 63	0	0	5.2	6.5
	yhdiste 64	2.7	3.8	4.2	5.3
35	yhdiste 65	m	m	2.5	3.7

		1600 ppm	800 ppm	400 ppm	100 ppm
	yhdiste 66	0	m	m	2.7
	yhdiste 67	0	m	m	m
5	yhdiste 68	0	m	1.5	3.2
	yhdiste 69	2.7	3.8	4.2	4.7
10	yhdiste 70	m	m	2.8	6.5
	yhdiste 71	2.5	4.1	5.0	5.7
	yhdiste 72	2.8	5.6	4.2	4.8
15	yhdiste 73	2.0	4.1	4.5	5.1
	yhdiste 74	2.0	2.5	3.5	3.7
20	yhdiste 75	3.5	4.2	5.3	8.1
	yhdiste 76	3.7	4.1	4.7	5.2
	yhdiste 77	2.5	8.1	8.7	8.8
25	yhdiste 78	4.5	5.7	8.2	10.5
	yhdiste 79	2.3	4.1	4.5	5.7
30	yhdiste 80	2.5	2.8	2.9	10.1
	Käsittelemätön kontrolli		12.5		
	m = kasvu alkoi, mutta loppui hyvin lyhyen ajan kuluttua				

Biologisten kokeiden antamat tulokset osoittavat aivan selvästi, että keksinnön mukaisilla yhdisteillä on fungisidinen teho, joka yleensä ylittää tunnettujen, rakenteellisesti läheisten yhdisteiden fungisidisen tehon.

5 Phytophthora infestans-koe

Kasvihuoneessa kasvaneiden 4-6-lehtisten tomaatintaimien 2-3 lehden kärkiosasta leikattiin halkaisijaltaan 15-18 mm olevia kiekkoja. Lehtikiekot asetettiin suodatinpaperille ja lehtien pintaa käsiteltiin fungisidilla ja kuivumisen jälkeen lehtien ruodista poispäin olevaa pintaa käsiteltiin ruis-

10 kutteella.

Petrimaljojen pohjalle asetettiin kaksinkertainen suodatinpaperikiekko ja sen päälle ristiin objektilasi ja steriloidtiin 100°C:ssa.

15 Jäähdytymisen jälkeen suodatinpaperia kostutettiin tislattulla vedellä. Lehtikiekot asetettiin objektilasille ja taudinaiheuttajasuspensiota sumutettiin lehtikiekoille.

Petrimaljoja inkuboitiin 10 °C:ssa 48 tuntia ja sitten 20-22°C:ssa oireiden ilmestymiseen saakka.

20 Arvostelu tapahtui neljäntenä päivänä käsittelyn jälkeen.

Arvosteluasteikko oli seuraava:

0 = ei infektiota

1 = infektoidunut pinta-ala 1-30 %

25 2 = infektoidunut pinta-ala 31-60 %

3 = infektoidunut pinta-ala 61-90 %

4 = infektoidunut pinta-ala 91-100 %

Taulukko IV

30 Koetulokset - Phytophthora infestans

Tehoaine Arvostelu tehoaineen konsentraation ollessa

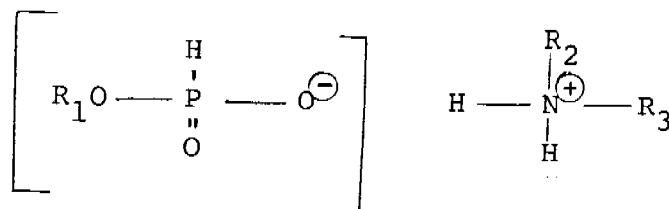
		2000 ppm	1000 ppm	500 ppm	100 ppm
	yhdiste 1	0	0	0,4	1,0
	yhdiste 7	0	0,4	0,4	1,4
35	yhdiste 8	1,6	2,0	3,2	3,2

		2000 ppm	1000 ppm	500 ppm	100 ppm
5	yhdiste 20	0	0	1	2
	yhdiste 21	0	0	0,4	0,8
	yhdiste 60	0	0	0,4	1
	yhdiste 67	0	0	0,4	1
	yhdiste 52	0	0	0	0,7
	Metaxanin				
10	0,1-N-(2,6-dimetyyli- fenyyli)-N(2'-metoksi- asetyyli)-alaniini- metyyliesteri	0,6	1	1	1,2
	Efosite-AL				
	Alumiinitrisetyyli- fosfonaatti	1,2	1,2	2,6	2,6
	Injektoitu kontrolli	4			

Patenttivaatimukset

1. Fosforihappomonoesterisuoloja, t u n n e t u t
siitä, että niiden yleinen kaava on (I)

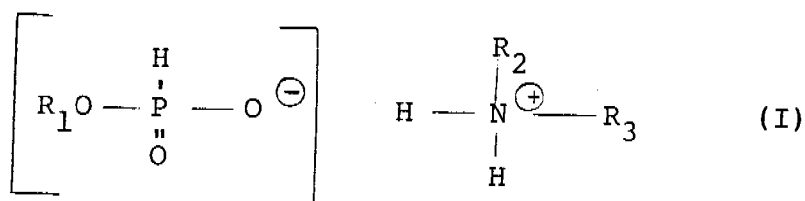
5



10 jossa R_1 on suoraketjuinen tai haarautunut C_{1-13} -alkyyli,
 R_2 on C_{1-16} -alkoksi- C_{1-14} -alkyyli, fenoksi- C_{1-4} -alkyyli,
furfuryyli, tiatsolyyli, triatsolyyli, tiatsolinyyli, pyri-
dinyyli, pikolyyli, bentsimidatsolyyli, piperonyyli, pyr-
imidinyyli, fenyyliryhmä, joka voi olla substituoitu kloo-
15 rilla ja/tai aminolla, amino- C_{1-6} -alkyyli, C_{1-4} -alkyyli-
amino- C_{1-4} -alkyyli ja R_3 on vety, C_{1-4} -alkoksi- C_{1-4} -alkyyli.

2. Fungisidikoostumuksia, t u n n e t u t siitä, että
ne tehoaineena sisältävät yhdistettä, jonka yleinen kaava on
(I)

20



25 jossa R_1 , R_2 ja R_3 tarkoittavat samaa kuin patenttivaatimuk-
sessa 1.

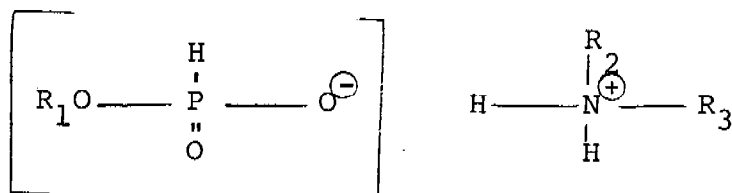
3. Patenttivaatimuksen 2 mukaisia fungisidikoostumuk-
sia, t u n n e t u t siitä, että ne sisältävät 1-95 paino-%
tehoainetta.

30 4. Patenttivaatimuksen 2 tai 3 mukaisia fungisidikoos-
tumuksia, t u n n e t u t siitä, että ne sisältävät tehoai-
netta sekä tavanomaisia, inerttejä kantajia ja mahdollisesti
pinta-aktiivisia aineita.

Patentkrav

1. Fosforsyramonoestersalter, k ä n n e t e c k n a -
d e därav, att de har den allmänna formeln (I)

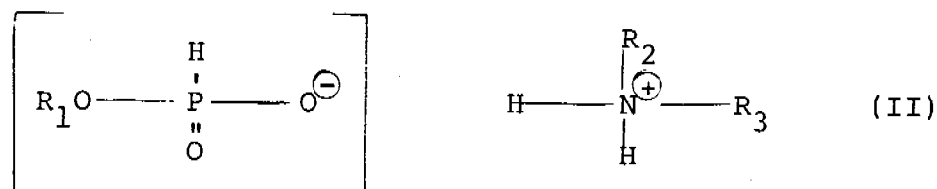
5



10 vari R_1 är C_{1-13} -alkyl med rak eller förgrenad kedja, R_2 är
 C_{1-16} -alkoxi- C_{1-4} -alkyl, fenoxi- C_{1-4} -alkyl, furfuryl, tiazol-
15 C_{1-4} -alkyl, triazolyl, tiazolinyll, pyridinyll, pikolyll, bensimidazo-
lyll, piperonyll, pyrimidinyll, en fenylgrupp, vilken kan vara
substituerad med klor och/eller amino, amino- C_{1-6} -alkyl,
20 C_{1-4} -alkylamino- C_{1-4} -alkyl, R_3 är väte, C_{1-4} -alkoxi- C_{1-4} -
alkyl.

2. Fungicidsammansättningar, k ä n n e t e c k n a -
d e därav, att de som aktiv ämne innehåller en förening
med den allmänna formeln (I)

20



25 vari R_1 , R_2 och R_3 har samma betydelse som i patentkravet 1.

3. Fungicidsammansättningar enligt patentkravet 2,
k ä n n e t e c k n a d e därav, att de innehåller 1-95 vikt-%
aktivämne.

30 4. Fungicidsammansättningar enligt patentkravet 2, eller
3, k ä n n e t e c k n a d e därav, att de innehåller ett
aktivämne samt konventionella inerta bärare och eventuellt
ytaktiva ämne.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:

FI

CH

DE

H 2456 627 (A 01 N 9/36)

DK

FR

GB

P 1302 894 (C 07 F 9/08)

NO

SE

US

Merkitse hakemusjulkaisu (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron
eteen H ja vastaa-asti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

14.10.1986

Vilho Haataja

Allekirjoitus