

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

177025

Bejelentés napja: 1976. III. 12. (PI-509)

Franciaországi elsőbbsége:
1975. III. 14. (75.08642)

Közzététel napja: 1980. XII. 27.

Megjelent: 1982. V. 31.

Nemzetközi osztályozás:

A 01 N 9/36,
C 07 F 9/201

Feltalálók:

André Pierre vegyész, Foy les Lyon, Lacroix Guy vegyész, Lyon, Debourge
Jean-Claude mérnök, Courbevoie, Franciaország

Szabadalmas:

PHILAGRO S. A., Lyon,
Franciaország

Tiofoszforossav-származékokat tartalmazó fungicid kompozíciók

1

A találmány tiofoszforossav-származékokat, pontosabban tiofoszforossav-sókat, tiofoszforossav-monoésztereket vagy tiofoszforossav-monoészter-sókat tartalmazó fungicid kompozíciókra vonatkozik.

Azt tapasztaltuk, hogy a hatóanyagként valamely (I) általános képletű tiofoszforossav-származékot, — amelynek képletében

X jelentése O^- vagy $-O-R$,

y értéke $n/2$, ha X jelentése O^- vagy n, ha X jelentése $-O-R$,

n értéke azonos az M kation vegyértékével,

M jelentése alkáli- vagy alkáliföldfémion, alumíniumion, ammóniumion, di(1–4 szénatomot)alkil-ammóniumion vagy piridiniumion, és

R jelentése hidrogénatom vagy adott esetben egy vagy két 1–4 szénatomos alkil- és/vagy egy hidroxilcsoporttal helyettesített, 1–5 szénatomos alkilcsoport —

tartalmazó kompozíciók igen előnyösen alkalmazhatók a növényeken elősködő gombák irtására.

Különösen előnyösnek bizonyultak azok az (I) általános képletű vegyületek, amelyekben X $-OR$ csoportot jelent, R 1–5 szénatomos alkil-csoportot vagy adott esetben 1–4 szénatomos alkil-szubsztituenst hordozó, összesen 2–5 szénatomos β -hidroxietil- vagy α -hidroxipropil-csoportot jelent, M jelentése hidrogénatom, alkálifém-ion, alkáliföldfém-ion, adott esetben 1–2 metil- vagy etil-szubsztituenst

2

hordozó ammónium-ion vagy piridinium-csoport, y jelentése azonos n jelentésével és n értéke azonos az M kation vegyértékével.

Az (I) általános képletű vegyületek egy része ismert. Az ammónium- és kálium-tiofoszfít, valamint az etil- és butil-tiofoszfít és a megfelelő nátriumsók előállítását a Chemical Abstracts 48, 3243e referátum közli. Az (I) általános képletű vegyületek túlnyomó többsége azonban új, az irodalomban eddig még le nem írt anyag. A szakirodalom arra vonatkozólag sem tartalmaz semmiféle utalást, hogy ezek a vegyületek fungicid hatással rendelkezzenek.

A találmány szerinti kompozíciók hatóanyagaiként felhasznált tiofoszfít-sók három tautomer formában létezhetnek; e tautomer módosulatok az (A), (B) és (C) általános képletnek felelnek meg. Az áttekinthetőség érdekében a vegyületeket egységesen a (B) általános képletnek megfelelően nevezzük el, megjegyezzük azonban, hogy a találmány oltalmi köre az (A), illetve a (C) általános képletű tautomereket tartalmazó kompozíciókra, illetve a megfelelő hatóanyagok előállítására egyaránt kiterjed.

Az (I) általános képletű vegyületeket a megfelelő szekunder tiofoszfítok hidrolízisével vagy elszappanosításával állíthatjuk elő. Amennyiben az eljárás során szekunder tiofoszfítokként gyűrűs diésztereket használunk fel, a hidrolízis első lépésben a (II) általános képletű vegyületek körébe tartozó hidroxialkil-tiofoszfítokat szolgáltat. E vegyületek további

hidrolízisével alakíthatjuk ki az (III) általános képletű tiofoszfítokat. Ezt a műveletsort az 1. reakcióvázlaton mutatjuk be.

Az 1. reakcióvázlaton bemutatott eljárással például a következőképpen állíthatunk elő nátrium-tiofoszfítot:

640 ml 1 n vizes nátriumhidroxid-oldatba keverés közben 47 g 2-tio-2H-4-metil-1,3,2-dioxafoszfólant csepegtetünk, és a reakcióelegyet további 2 órán át keverjük. A vizet vákuumban lepároljuk, a kapott szilárd maradékot acetonnal mossuk, majd szárítjuk. Fehér, szilárd anyagként 63%-os hozammal nátrium-tiofoszfítot kapunk. A kénre emlékeztető szagú termék 9% vízzel kristályosodik, op.: $>300^{\circ}\text{C}$.

Elemzés a HPO_2SNa_2 képlet alapján:

számított:	H = 1,65%,	Na = 29,5%,
	P = 19,9%,	S = 20,48%,
talált:	H = 2,48%,	Na = 29,36%,
	P = 19,8%,	S = 20,55%.

A fenti eljárással állíthatjuk elő 68%-os hozammal a fehér, porszerű, 300°C -nál magasabb hőmérsékleten olvadó kalcium-tiofoszfítot.

Elemzés a $\text{HPO}_2\text{SCa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ képlet alapján:

számított:	H = 3,24%,	Ca = 22,28%,
	P = 18,05%,	S = 18,58%,
talált:	H = 3,46%,	Ca = 22,23%,
	P = 17,69%,	S = 18,21%.

A fenti eljárással a következőképpen állíthatunk elő bárium-tiofoszfítot: 107 g báriumhidroxidot 400 ml vízben szuszpendálunk, és a szuszpenzióba 47 g 2-tio-2H-4-metil-1,3,2-dioxafoszfólant csepegtetünk. 2 órás keverés után a kivált csapadékot leszűrjük, kevés jeges vízzel és acetonnal mossuk, majd szárítjuk. 82%-os hozammal fehér, porszerű, vízben rosszul oldódó bárium-tiofoszfítot kapunk: op.: $>300^{\circ}\text{C}$.

Elemzés a $\text{HPO}_2\text{SBa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ képlet alapján:

számított:	H = 1,85%,	Ba = 51,1%,
	P = 11,52%,	S = 11,88%,
talált:	H = 2,26%,	Ba = 50,75%,
	P = 11,47%,	S = 11,80%.

A fenti módon előállított bárium-tiofoszfítból a 2. reakcióvázlaton bemutatott cserebomlási reakcióval egyéb új, szervetlen tiofoszfítokat állíthatunk elő. Így például bárium-tiofoszfítból és alumínium-szulfátból állítható elő 89%-os hozammal az alumínium-tiofoszfít.

Elemzés a $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_6\text{S}_3\text{Al}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ képlet alapján:

számított:	H = 3,34%,	Al = 12,0%,
	P = 20,7%,	S = 21,3%,
talált:	H = 3,16%,	Al = 12,26%,
	P = 20,32%,	S = 21,19%.

A 2-hidroxi-etil-, illetve 3-hidroxi-propil-tiofoszfítokat a 3. reakcióvázlaton bemutatott eljárással, 2-tio-2H-1,3,2-dioxa-foszfólán- vagy -dioxa-foszfori-

nán-származékok részleges hidrolízisével vagy elszappanosításával állíthatjuk elő. A terméket jó (sok esetben kvantitatív) hozammal kapjuk.

A fenti eljárással például a következőképpen állíthatunk elő magnézium-(3-hidroxi-propil)-tiofoszfítot:

6,9 g 2-tio-2H-1,3,2-dioxa-foszfórán és 1 g izzított magnéziumoxid 100 ml vízzel készített szuszpenzióját 2 órán át keverjük. A szilárd anyag teljes mértékben feloldódik. Az oldat szárazra párlásával fehér, higroszkópos anyag formájában 8,5 g (közel 100%) magnézium-(3-hidroxi-propil)-tiofoszfítot különítünk el.

Elemzés a $\text{C}_3\text{H}_8\text{MgO}_3\text{PS}$ képlet alapján:

számított:	C = 21,54%,	H = 4,79%,
	Mg = 7,27%,	P = 18,55%,
	S = 19,14%,	
talált:	C = 21,60%,	H = 5,09%,
	Mg = 7,18%,	P = 18,29%,
	S = 18,99%.	

A termék NV14 Varian spektrofotométeren, 60 MHz/s mágneses térerővel, deuterometanolos oldatban, hexametilén-disziloxán (HMDS) belső standard felhasználásával felvett NMR-spektrumában a következő jellemző sáv észlelhető: $\delta = 7,90$ ppm ($J_{\text{P-H}} = 590$ c/s).

Hasonló eljárással állítjuk elő az 1. táblázatban felsorolt (II) általános képletű vegyületeket az ott feltüntetett kiindulási anyagokból.

Amennyiben a korábbiakban ismertetett eljárásban reagensként ammóniát vagy valamely primer, szekunder vagy tercier amint használunk fel, végtermékként a megfelelő ammónium-(2-hidroxi-etil)- vagy (3-hidroxi-propil)-tiofoszfítokat kapjuk.

Ezzel az eljárással például a következőképpen állíthatunk elő dietil-ammónium-(2,2-dimetil-3-hidroxi-propil)-tiofoszfítot:

8,3 g 2-tio-2H-5,5-dimetil-1,3,2-dioxafoszfórán 50 ml acetonitrillel készített oldatához szobahőmérsékleten, gyors ütemben 2 g víz, 4 g dietilamin és 50 ml acetonitril elegyét adjuk. A reakcióelegyet 1 órán át visszafolyatás közben forraljuk, majd az acetonitrilt csökkentett nyomáson lepároljuk. Szintelen olaj formájában, közel 100%-os hozammal dietilammónium-(2,2-dimetil-3-hidroxi-propil)-tiofoszfítot kapunk, $n_D^{20} = 1,500$.

Elemzés a $\text{C}_9\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{PS}$ képlet alapján:

számított:	C = 42,02%,	H = 9,34%,
	N = 5,45%,	P = 12,06%,
	S = 12,45%,	
talált:	C = 41,99%,	H = 9,20%,
	N = 5,30%,	P = 11,98%,
	S = 12,40%.	

A termék NMR-spektrumában a következő jellemző sáv észlelhető: $\delta = 7,93$ ppm ($J_{\text{P-H}} = 574$ c/s).

Hasonlóan állítjuk elő a 2. táblázatban felsorolt (II) általános képletű vegyületeket.

1. táblázat

(II) általános képletű vegyület

RO-	M ⁿ⁺	Tapasztalati képlet	Mól-súly	Anyagi jellemzők	Hozam %	Elemzés, talált, %				J _{P-H} NMR δ
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HOCH}_2-\text{CH}-\text{O}- \\ + \\ \text{HOCH}-\text{CH}_2-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Na ⁺	C ₃ H ₈ NaO ₃ PS	178	Fehér, igen higroszkópos, szilárd anyag	kb. 100	C	H	Na	P	
						20,33	4,50	12,93	17,42	
						20,33	4,60	13,10	17,26	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HOCH}_2-\text{CH}-\text{O}- \\ + \\ \text{HOCH}-\text{CH}_2-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ca ²⁺	C ₆ H ₁₀ O ₆ P ₂ S ₂ Ca	350	Fehér, higroszkópos, szilárd anyag	kb. 100	C	H	Ca	P	S
						20,57	4,57	11,43	18,29	17,71
						20,29	5,20	11,70	18,20	17,64
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{HO}-\text{CH}-\text{CH}-\text{O}- \end{array}$	Ca ²⁺	C ₈ H ₂₀ CaO ₆ P ₂ S ₂	378	Fehér higroszkópos, szilárd anyag	95	C	H	Ca	P	S
						25,40	5,29	10,58	16,40	16,93
						25,39	5,10	10,73	16,33	16,89
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{HO}-\text{CH}-\text{CH}-\text{O}- \end{array}$	Mg ²⁺	C ₈ H ₂₀ MgO ₆ P ₂ S ₂	362	Fehér por	kb. 100	C	H	Mg	P	S
						26,50	5,52	6,71	17,11	17,66
						26,59	6,07	6,66	16,89	17,44

5

177025

6

1. táblázat folytatása

RO—	M ⁿ⁺	Tapasztalati képlet	Mól-súly	Anyagi jellemzők	Hozam %	Elemzés, talált, %		NMR J _{p-H} δ
HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ O—	Ca ²⁺	C ₆ H ₁₆ CaO ₆ P ₂ S ₂	350	Fehér, szilárd anyag	100	C	H	S
						20,57	4,57	18,29
						20,70	4,90	18,02
								587 c/s
								7,91 ppm
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HOCH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Na ⁺	C ₅ H ₁₂ NaO ₃ PS	206	Mézga	100	C	H	P
						29,13	5,83	15,05
						28,80	6,08	13,41
								579 c/s
								7,95 ppm
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HOCH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ca ²⁺	C ₁₀ H ₂₄ CaO ₆ P ₂ S ₂	406	Fehér, erősen higroszkópos anyag	100	C	H	P
						29,56	5,91	15,27
						29,30	5,90	13,84
								589 c/s
								7,91 ppm
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HOCH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Mg ²⁺	C ₁₀ H ₂₄ MgO ₆ P ₂ S ₂	390	Fehér, szilárd anyag	100	C	H	P
						30,75	6,15	15,80
						29,46	6,36	15,19
								592 c/s
								7,90 ppm
								16,40
								15,60

2. táblázat (II) általános képletű vegyület

RO—	M ⁿ⁺	Tapasztalati képlet	Mól-súly	Anyagi jellemzők	Hozam %	Elemzés, számított %				J _P —H NMR _δ
HOCH ₂ CH ₂ O—	NH ₄ ⁺	C ₂ H ₁₀ NO ₃ P	159	olaj n _D ²⁰ = 1,546	kb. 100	C	H	N	P	S
CH ₃ HOCH ₂ —CH—O—						15,09	6,29	8,80	19,50	572 c/s
HOCH—CH ₂ —O— CH ₃	NH ₄ ⁺	C ₃ H ₁₂ NO ₃ PS	173	n _D ²⁰ = 1,535	kb. 100	15,13	6,30	8,88	19,36	7,91 ppm
CH ₃ CH ₃ HOCH—CH—O—						20,8	6,94	8,10	17,93	
CH ₃ HO—CH ₂ —CH—O—	NH ₄ ⁺	C ₄ H ₁₄ NO ₃ PS	187	színtelen mézga	kb. 100	20,88	7,08	7,98	17,85	
CH ₃ HOCH—CH ₂ —O—	NH ₂ ⁺ (C ₂ H ₅) ₂	C ₇ H ₂₀ NO ₃ PS	229	átlátszó, sárga olaj n _D ²⁰ = 1,502	kb. 100	25,67	7,49	7,38	16,52	17,11
CH ₃ HOCH—CH ₂ —O—						25,89	7,12	7,38	16,76	17,12
HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ O—	NH ₄ ⁺	C ₃ H ₁₂ NO ₃ PS	173	sárga olaj n _D ²⁰ = 1,547	100	C	H	N	P	S
HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ O—	NH ₂ ⁺ (C ₂ H ₅) ₂	C ₇ H ₂₀ NO ₃ PS	229	színtelen olaj n _D ²⁰ = 1,5125	100	36,68	8,73	6,11	13,5	577 c/s
CH ₃ HOCH ₂ —C—CH ₂ O—						36,59	8,64	6,19	13,5	7,95 ppm
CH ₃ HOCH ₂ —C—CH ₂ O—						23,31	6,94	8,09	17,92	18,50
CH ₃ HOCH ₂ —C—CH ₂ O—						23,43	7,04	7,81	17,29	17,70
CH ₃ HOCH ₂ —C—CH ₂ O—						36,68	8,73	6,11	13,54	574 c/s
CH ₃ HOCH ₂ —C—CH ₂ O—						36,66	8,88	6,05	13,49	7,95 ppm
CH ₃ HOCH ₂ —C—CH ₂ O—	NH ₄ ⁺	C ₃ H ₁₆ NO ₃ PS	201	igen visz- kózus, szín- telen olaj	100	C	H	N	P	S
CH ₃ HOCH ₂ —C—CH ₂ O—						29,85	7,96	6,97	15,42	579 c/s
CH ₃ HOCH ₂ —C—CH ₂ O—						29,85	8,03	6,88	15,42	7,95 ppm
CH ₃ HOCH ₂ —C—CH ₂ O—	piri- dini- um	C ₁₀ H ₁₈ NO ₃ PS	263	n _D ²⁰ = 1,5425	75	C	H	N	P	S
						45,63	6,84	5,32	11,79	599 c/s
						42,89	7,04	5,39	12,40	7,95 ppm

A tioszoforossav-monoészterek sóit önmagában ismert módon (Houben—Weyl: „Phosphorverbindungen”, 82. oldal, Chem. Abstr. 48, 3243 /1954/), a megfelelő észterek részleges hidrolízisével vagy elszappanosításával állíthatjuk elő. Ezt a módszert a 5
4. reakcióvázlaton mutatjuk be.

A 4. reakcióvázlaton bemutatott módon például a következőképpen állíthatunk elő nátrium-etil-tiofoszfítot:

20 ml etanol és 100 ml víz elegyében 7,7 g di-
etil-tiofoszfítot oldunk és az oldatba keverés
közben 20 ml 10%-os, vizes nátriumhidroxid-olda-
tot öntünk. Az elegyet 1 órán át keverjük, majd az
oldószert lepároljuk. A kivált kristályos, szürkés
anyagot kevés acetonnal oldjuk, és a terméket pet-
roléterrel kicsapjuk az oldatból. A csapadékot le-
szűrjük és vákuumban szárítjuk. Fehér, porszerű
anyagként 60%-os hozammal nátrium-etil-tiofoszfi-
tot kapunk, op.: 100 °C.

Elemzés a $C_2H_6NaO_2PS$ képlet alapján:

számított:	C = 16,2%,	H = 4,05%,
	Na = 15,5%,	P = 20,90%,
talált:	C = 16,2%,	H = 4,16%,
	Na = 15,5%,	P = 20,95%

A termék NMR-spektrumában a következő jel-
lemző sáv észlelhető: $\delta = 7,96$ ppm (J_{P-H} : 574 c/s).

A fent ismertetett eljárással a következőképpen
állítunk elő dietilammónium-izopropil-tiofoszfítot:

9,1 g diizopropil-tiofoszfít, 5 g (főlegben vett)
dietilamin és 1 g víz 80 ml acetonitrillel készített
oldatát 5 órán át visszafolyatás közben forraljuk,
majd az oldószert csökkentett nyomáson lepárol-
juk. Maradékként 10,5 g szintelen olajat kapunk,
amely hűtés hatására fehér, rendkívül higroszkópos,
szilárd, kristályos terméket képez. Hozam: 100%.

Elemzés a $C_7H_{20}NO_2PS$ képlet alapján:

számított:	C = 39,44%,	H = 8,39%,
	N = 6,57%,	S = 15,02%,
	P = 14,55%,	
talált:	C = 39,49%,	H = 8,96%,
	N = 6,73%,	P = 14,55%,
	S = 15,06%,	

A termék NMR-spektrumában a következő jel-
lemző sáv észlelhető: $\delta = 7,91$ ppm (J_{P-H} : 570 c/s).

Hasonlóan állítjuk elő a 3. táblázatban felsorolt
(II) általános képletű vegyületeket.

Miként már közöltük, az (I) általános képletű
vegyületek kiváló fungicid hatással rendelkeznek. A
vegyületek fungicid hatásának vizsgálatát és a viz-
sgálatok eredményeit a következő példákban ismer-
tetjük. A példákban a vegyületeket a következő
számokkal jelöljük:

1. nátrium-tiofoszfít,
2. kalcium-tiofoszfít,
3. bárium-tiofoszfít,
4. nátrium-(1-metil-2-hidroxi-etil)-
-tiofoszfít,
5. nátrium-(2-metil-2-hidroxi-etil)-
-tiofoszfít,

6. kalcium-(1-metil-2-hidroxi-etil)-
-tiofoszfít,
7. kalcium-(2-metil-2-hidroxi-etil)-tiofoszfít,
8. kalcium-(1-metil-2-metil-2-hidroxi-etil)-
-tiofoszfít,
9. magnézium-(1-metil-2-metil-2-hidroxi-etil)-
-tiofoszfít,
10. kalcium-(3-hidroxi-propil)-tiofoszfít,
11. magnézium-(3-hidroxi-propil)-tiofoszfít,
12. nátrium-(2,2-dimetil-3-hidroxi-propil)-
-tiofoszfít,
13. kalcium-(2,2-dimetil-3-hidroxi-propil)-
-tiofoszfít,
14. magnézium-(2,2-dimetil-3-hidroxi-propil)-
-tiofoszfít,
15. ammónium-(2-hidroxi-etil)-tiofoszfít,
16. ammónium-(1-metil-2-hidroxi-etil)-
-tiofoszfít,
17. ammónium-(2-metil-2-hidroxi-etil)-tiofoszfít,
18. ammónium-(1-metil-2-metil-2-hidroxi-etil)-
-tiofoszfít,
19. dietilammónium-(1-metil-2-hidroxi-etil)-
-tiofoszfít,
20. dietilammónium-(2-metil-2-hidroxi-etil)-
-tiofoszfít,
21. ammónium-(3-hidroxi-propil)-tiofoszfít,
22. dietilammónium-(3-hidroxi-propil)-
-tiofoszfít,
23. ammónium-(2,2-dimetil-3-hidroxi-
-propil)-tiofoszfít,
24. dietilammónium-(2,2-dimetil-3-hidroxi-
-propil)-tiofoszfít,
25. piridinium-(2,2-dimetil-3-hidroxi-propil)-
-tiofoszfít,
26. nátrium-etil-tiofoszfít,
27. kalcium-etil-tiofoszfít,
28. bárium-etil-tiofoszfít,
29. magnézium-etil-tiofoszfít,
30. nátrium-izopropil-tiofoszfít,
31. kalcium-izopropil-tiofoszfít,
32. ammónium-etil-tiofoszfít,
33. dietilammónium-etil-tiofoszfít,
34. dietilammónium-izopropil-tiofoszfít és
35. kalcium-n-propil-tiofoszfít.

1. példa

In vitro körülmények között végzett vizsgálatok

A felsorolt vegyületek hatását a következő gom-
bafajokon vizsgáltuk: Colletotrichum lagenarium (az
Ascomycetes családba tartozó gombafajta, a diny-
nye-anthrachnózis kórokozója) és Piricularia oryzae
(a Fungi Imperfecti családba tartozó gombafajta, a
rizsüszög kórokozója).

A vizsgálatokat a következőképpen végeztük:

Kémcsövekbe 5–5 ml „Malt–Agar Merck” aga-
ros táptalajt töltöttünk. A kémcsöveket ledugaszol-
tuk, sterilizáltuk, majd az agaros táptalajt 60 °C-on
elfolyósítottuk, és hozzáadtuk a vizsgálandó ható-
anyag acetonos oldatát. 50 ml táptalajra vonatkoz-
tatva 100 ppm hatóanyagot használtunk fel. A
kémcsövek tartalmát összekevertük, majd a tápta-
lajt hűtéssel megszilárdítottuk.

(II) általános képletű vegyület

RO—	M ⁿ⁺	Tapasztalati képlet	Mól-súly	Anyagi jellemzők	Hozam %	Elemzés, számított % talált, %					J _{P-H} NMR δ
C ₂ H ₅ O—	Ca ²⁺	C ₄ H ₁₂ CaO ₄ P ₂ S ₂	290	Fehér, szilárd anyag op.: 114 °C	46	C	H	Ca	P	S	586 c/s 7,95 ppm
C ₂ H ₅ O—	Mg ²⁺	C ₄ H ₁₂ MgO ₄ P ₂ S ₂	274	Fehér, szilárd anyag	73	C	H	Mg	P	S	587 c/s 7,91 ppm
i-C ₃ H ₇ O—	Na ⁺	C ₃ H ₈ NaO ₂ PS	162	op.: 90 °C	73	C	H	Na	P	S	583 c/s 7,89 ppm
i-C ₃ H ₇ O—	Ca ²⁺	C ₆ H ₁₆ CaO ₄ P ₂ S ₂	318	Fehér, higroszkópos, szilárd anyag	92	C	H	Ca	P	S	583 c/s 7,89 ppm
C ₂ H ₅ O—	NH ₄ ⁺	C ₂ H ₁₀ NO ₂ PS	143	Igen higroszkópos, fehér anyag	84	C	H	N	P	S	576 c/s 7,95
C ₂ H ₅ O—	NH ₄ ⁺ (C ₂ H ₅) ₂	C ₆ H ₁₈ NO ₂ PS	199	Átlátszó, sárga olaj n _D ²⁰ = 1,489	80	C	H	N	P	S	16,08 15,98

Másnap a táptalajokat a fent említett gombákkal fertőztük meg. A megfertőzéshez 0,5 ml, 100 000 spóra/ml koncentrációjú gombaspóra-szuspenziót vagy 8 mm átmérőjű micélium-korongot használtunk fel. A kémcsöveket 9 napon át fénytől védve 26 °C-on tartottuk, majd értékeltük az eredményeket.

A fenti kísérlet körülményei között a 9., 12., 27., 29., 33. és 35. sz. vegyület 200 ppm dózisban, a 8., 18., 21. és 31. sz. vegyület 100 ppm dózisban, míg a 6., 7. és 15. sz. vegyület 50 ppm dózisban teljes mértékben meggátolja a *Colletotrichum lagenarium* kifejlődését. A 2. és 19. sz. vegyület *Piricularia oryzae*-val szemben 50 ppm dózisban fejt ki teljes mértékű gátló hatást.

Az ezután ismertetésre kerülő, in vivo körülmények között végzett vizsgálatok esetén a permettőfogat mindig 500 liter/hektár és a kísérleti növények fajtáinként száma 10.

2. példa

Phytophthora infestans-on (paradicsom-lisztharmat), in vivo körülmények között végzett vizsgálatok

A *Phytophthora infestans* a phycmycetes családba tartozó, paradicsom-leveleken élősködő gombafajta.

A kísérleteket a következőképpen végeztük:

Körülbelül 60 napos, Marmande-fajú paradicsom-növényeket a hatóanyag acetonos oldatával vagy a hatóanyagot tartalmazó nedvesíthető porkészítmény vizes hígításával készített szuszpenzióval permetezzünk be. A nedvesíthető porkészítmény összetétele a következő volt:

hatóanyag	20 súly%
flokkulációgátló (kalcium-lignin-szulfonát)	5 súly%
nedvesítőszert (nátrium-alkil-aril-szulfonát)	1 súly%
töltőanyag (alumínium-szilikát)	74 súly%

Minden egyes kísérletet kétszer ismételtünk meg.

48 órával a permetezés után a növények leveleit levágtuk, és a leveleket nedves szűrőpapírral bélelt Petri-csészékbe helyeztük. A levelekre 80 000 spóra/ml koncentrációjú spóraszuspenzióba merített szűrőpapír-korongokat helyeztünk, és a rendszert 8 napon át 16 °C-on tartottuk. Az eredmények értékelésekor összehasonlítottuk a kezelt növények levelein levő, gombával fertőzött terület nagyságát a kezeletlen növények levelein észlelttel.

A fenti kísérleti körülmények között a 34. sz. vegyület 2 g/liter dózisban teljes mértékben megakadályozza a gomba kifejlődését.

3. példa

Uromyces phaseoli (babüszög) ellen kifejtett hatás vizsgálata in vivo körülmények között

Az *Uromyces phaseoli* a basidiomycetes családba tartozó, babnövényeken élősködő gombafajta.

A kísérletekhez körülbelül 10 napos, Contender-fajú babnövényeket használtunk fel. A növények leveleinek alsó felére permetezőpisztoly segítségével a vizsgálandó vegyület acetonos oldatát, vagy a 2. példában ismertetett összetételű nedvesíthető porkészítmény vizes hígításával készített szuszpenziót vittük fel, 48 óra elteltével a levelek alsó felére körülbelül 80 000 spóra/ml koncentrációjú *Uromyces phaseoli*-spóraszuspenziót permetezzünk, majd a cserepeket 48 órára 20 °C-ra felfűtött, 100% relatív páratartalmú inkubátorba helyeztük.

Az eredményeket körülbelül 10 nappal a fertőzés után értékeltük. Ekor a kezeletlen növényeken legalább 75%-os fertőzés észlelhető.

A fenti kísérletben a 34. sz. vegyület 2 g/liter koncentrációban teljes mértékű védőhatást biztosít.

4. példa

Plasmopara viticola ellen kifejtett hatás vizsgálata szőlőn, in vivo körülmények között

a) Megelőző kezelés

Cserépben termesztett, Gamay-fajú szőlőpalánták leveleinek alsó felét nedvesíthető porkészítmény vizes szuszpenziójával permetezzük be. A nedvesíthető porkészítmény az alábbi anyagokat tartalmazta:

vizsgálandó hatóanyag	20 súly%
flokkulációgátló (kalcium-ligninszulfonát)	5 súly%
nedvesítőszert (nátrium-alkil-aril-szulfonát)	1 súly%
töltőanyag (alumínium-szilikát)	74 súly%

Minden egyes kísérletet háromszor ismételtünk meg.

48 óra elteltével körülbelül 80 000 egység/ml koncentrációjú vizes gombaspóra-szuspenziót permetezzünk a levelek alsó felére. A cserepeket ezután 48 órára 20 °C-ra felfűtött, 100% relatív páratartalmú inkubátorban tartottuk.

9 nappal a megfertőzés után megvizsgáltuk a növényeket. Az észlelt eredmények szerint az 1–3., 8–11., 18–21. és 24–31. sz. vegyület 0,5 g/liter dózisban teljes mértékű, a 4–6., 16., 17. és 33. sz. vegyület 0,5 g/liter dózisban jó, míg a 12., 14., 15., 22., 23. és 32. sz. vegyület 0,1 g/liter dózisban jó védelmet biztosít. Fitotoxikus tüneteket egyetlen esetben sem észleltünk.

b) Megfertőzés után végzett kezelés

A 4. példa a) pontjában közölt módon jártunk el, azzal a különbséggel, hogy a növényeket megfertőzés után kezeltük a vizsgálandó hatóanyagokkal. Az eredményeket 9 nappal a megfertőzés után értékeltük.

A fenti kísérleti körülmények között a 16., 17., 19. és 20. sz. vegyület 1 g/liter dózisban teljes mértékben meggátolja a lisztharmat kifejlődését.

c) Szisztémikus hatás vizsgálata gyökér kezelése esetén

Vermikulitot és tápoldatot tartalmazó cserepekbe ültetett, Gamay-fajú szőlőpalántákat 40 ml, 0,5 g/liter hatóanyagtartalmú oldattal öntöztünk meg. Két nap elteltével a növényeket 100 000 spóra/ml koncentrációjú vizes *Plasmopara viticola*-spóraszuszpenzióval fertőztük meg, majd a növényeket 48 órán át 20 °C-on, 100%-os relatív páratartalmú térben tartottuk. 9 nap elteltével megvizsgáltuk a fertőzés mértékét egy 40 ml desztillált vízzel öntözött, megfertőzött kontrollal összehasonlítva.

E vizsgálatok szerint az 1–34. sz. vegyület 0,5 g/liter dózisban, gyökéren át felszívódva teljes védelmet biztosít a szőlőlevelek számára. Ez a tény a vegyületek szisztémikus aktivitását bizonyítja.

5. példa

Dohánynövényen végzett vizsgálatok

A vizsgálatokat szabadföldi parcellákba ültetett, PB 91 fajú dohánynövényeken végeztük. Minden egyes kísérletben 5–5 növényt vizsgáltunk. Az egyik parcellában a növényeket 80% manebet tartalmazó nedvesíthető porkészítmény 160 g/liter koncentrációjú vizes szuszpenziójával, a másik parcellában a növényeket 50% nátrium-etil-tiofoszfittal tartalmazó nedvesíthető porkészítmény 300 g/liter koncentrációjú vizes szuszpenziójával, míg a harmadik parcellában a növényeket 50% magnézium-etil-tiofoszfittal tartalmazó nedvesíthető porkészítmény 300 g/liter koncentrációjú vizes szuszpenziójával permeteztük be. A negyedik parcella kontrollként szolgált. A kezelést június 15-én végeztük.

48 óra elteltével a növényeket *Peronospora tabacina*-val mesterségesen megfertőztük, majd füstöltük. A kezelést ezután hetenként egyszer megismételtük.

Az eredményeket augusztus 12-én értékeltük. Az észlelt eredményeket a 4. táblázatban közöljük.

4. táblázat

Vegyület	Lisztharmat-foltok parcellánkénti száma
Kontroll	48
Maneb	4
Nátrium-etil-tiofoszfit	2
Magnézium-etil-tiofoszfit	1

További kísérletekben megállapítottuk, hogy a nátrium-etil-tiofoszfit és a magnézium-etil-tiofoszfit a növény megfertőzése után felvive is megfelelő hatást fejt ki, továbbá a két vegyület szisztémikus aktivitással rendelkezik.

6. példa

Alligátorkörtefákon végzett kísérletek

Persea indica fajú, fiatal alligátorkörtefa-csemetéket *Phytophthora cinnamoni*-val fertőzött talajba ültettünk, majd a talajt 3 g/liter ammónium-etil-tiofoszfittal tartalmazó permetlével öntöztük meg.

20 nap elteltével megállapítottuk, hogy a kontroll-növények gyökerei teljes mértékben elkorhadtak, míg a kezelt növények gyökereinek 86%-a ép maradt.

7. példa

Ananászfákon végzett kísérletek

Fiatal ananászfá-csemetéket *Phytophthora parasitica*-val fertőztünk meg, majd a facsemetéket 48 óra múlva 0,5 g/liter kalcium-etil-tiofoszfittal tartalmazó permetlével permeteztük be. A 30 napos megfigyelési periódus elteltével megállapítottuk, hogy a kezelt növényeken a gombák nem szaporodtak el, míg a kontroll-növények gombával súlyosan fertőzöttek voltak.

8. példa

Szamócanövényen végzett kísérletek

A kísérletekhez Surprise des Halles fajú szamócanövényeket használtunk fel. 10 növényt 1 órára 0,2%-os, vizes kalcium-izopropil-tiofoszfit-oldatba merítettünk, majd a növényeket megszáritottuk. A növényeket június 14-én *Phytophthora cactorum*-mal mesterségesen megfertőzött talajba ültettük, és a talajt közvetlenül az ültetés után a fentivel azonos összetételű oldattal permeteztük be. A permetezést július 18-ig 8 naponként megismételtük, így minden egyes növényre 0,5 g hatóanyagot vittünk fel. Kontrollként vízben áztatott és tiszta vízzel öntözött növényeket alkalmaztunk.

Az eredményeket július 24-én értékeltük. A táblamány szerinti kompozícióval kezelt növények teljesen épek maradtak, míg a kontroll-növények 76%-a elpusztult.

9. példa

Szegefűbors-növényen végzett kísérletek

10 db Yolo Wonder fajú szegefűbors-palántát június 27-én *Phytophthora capsici*-vel mesterségesen megfertőzött talajba ültettünk át, és a talajt közvet-

lenül az átültetés után kalcium-(1-metil-2-hidroxietil)-tiofoszfát vizes oldatával permetezzük be. A permetezést július 18-ig 8 naponként megismételjük, így minden egyes növényre összesen 0,5 g hatóanyagot vittünk fel. A kontroll-növényeket tiszta vízzel öntöztük.

A tíz kezelt növény még augusztus végén is ép volt, míg a kontroll-növények július 25-éig teljes mértékben kipusztultak.

A példák adatai egyértelműen bizonyítják, hogy az (I), illetve (II) általános képletű vegyületek igen sokféle gombafajjal (például az ascomycetes, basidiomycetes, fungi imperfecti és phycomycetes családba tartozó gombafajokkal) szemben erős fungicid hatást fejtenek ki. A vegyületek különösen előnyösen alkalmazhatók a lisztharmat-fertőzés, továbbá bizonyos phytophthora-fertőzések megelőzésére és kezelésére. A vegyületek különös előnye, hogy szisztémikus aktivitással rendelkeznek.

Az (I) általános képletű vegyületek egyéb élőskörmők, például a szőlőn élősködő Guignardia bidwellii, továbbá a mérsékelt égövi vagy trópusi növényeken (például szamócán, szegfűborson, hagymán, borson, paradicsomon, babon, dísnövényeken, ananászon, szőjababon, citruson, kakaón, kókuszpálmán és heveán) élősködő gombafajok, így Pseudoperonospora humuli, Bremia lactucae, Phytophthora infestans, Peronospora sp., Phytophthora palmivora, Phytophthora phaseoli, Phytophthora megasperma, Phytophthora drechsteri és egyéb Phytophthora-fajok irtására is alkalmasak.

Az (I) általános képletű vegyületek tehát igen előnyösen alkalmazhatók növények gombás fertőzéseinek megelőzésére és kezelésére. E vegyületek különösen jó hatást fejtenek ki a phycomycetes, ascomycetes, basidiomycetes és fungi imperfecti családba tartozó gombafajokkal szemben.

Az (I) általános képletű vegyületeket egyéb ismert lisztharmat-ellenes foszforvegyületekkel együtt is felhasználhatjuk. E vegyületek közül példaként a következőket soroljuk fel: 2-hidroxil-1,3,2-dioxafoszfolánok, β -hidroxietil-foszfitok, foszfonsav-diészterek, két foszforatomot tartalmazó gyűrűs vegyületek, aminoszulfonok, 2-hidroxil-1,3,2-dioxafoszforinánok, γ -hidroxil-propil-foszfitok, foszfortartalmú trialkil-imidek és 2H-2-tio-1,3,2-dioxafoszfolánok és -foszforinánok (e vegyületeket a 2 213 735, 2 257 227, 2 252 056, 2 254 276, 2 269 862, 2 264 805, 2 267 044, 2 287 174, 2 287 175 és 2 299 810 sz. francia szabadalmi leírás ismerteti).

Az (I) általános képletű vegyületek szükséges dózisa több tényezőtől, köztük az irtandó gombafaj, virulenciájától és az éghajlati körülményektől függően széles határok között változhat, 0,01–5 g/liter hatóanyagtartalmú kompozíciók alkalmazásával általában jó eredményeket érhetünk el.

Az (I) általános képletű vegyületeket a mezőgazdaságban rendszerint fungicid kompozíciók formájában használjuk fel. Ezek a kompozíciók a hatóanyagon vagy hatóanyagokon kívül hordozóanyagokat és/vagy felületaktív anyagokat tartalmazhatnak.

A „hordozóanyag” megjelölésen a hatóanyag felvitelét, kezelését vagy szállítását megkönnyítő, szerves vagy szervetlen, természetes eredetű vagy szintetikus anyagokat értünk. Hordozóanyagként szilárd anyagokat (így agyagokat, természetes vagy szintetikus szilikátokat, gyantákat, viaszokat, szilárd műtrágyákat vagy hasonlókat) és folyadékokat (így vizet, alkoholokat, ketonokat, petróleumfrakciókat, klórozott szénhidrogéneket és cseppfolyósított gázokat) egyaránt felhasználhatunk.

Felületaktív anyagként ionos vagy nem-ionos emulgeálószerkeket, nedvesítőszereket vagy diszpergálószerkeket alkalmazhatunk. A felületaktív anyagok közül példaként a poliakrilsav-sókat, a ligninszulfonsav-sókat, továbbá a zsíralkoholok, zsírsavak és zsíraminok etilénoxiddal képezett kondenzációs termékeit említjük meg.

A találmány szerinti fungicid kompozíciók például nedvesíthető porok, beporzásra alkalmas porkészítmények, granulátumok, oldatok, emulgeálható koncentrátumok, emulziók, szuszpenziós koncentrátumok vagy aeroszolok lehetnek.

A nedvesíthető porkészítmények rendszerint 20–95 súly% hatóanyagot, továbbá szilárd hordozóanyagot, valamint 0–5 súly% nedvesítőszert, 3–10 súly% diszpergálószeret és 0–10 súly% egyéb adalékanyagot, például stabilizálószeret, a hatóanyag behatolását elősegítő szert, tapadásfokozó szert, a készítmény csomósodását gátló anyagot, színezéket és hasonlókat tartalmazhatnak. Egy tipikus nedvesíthető porkészítmény összetételét az alábbiakban ismertetjük:

hatóanyag (2. vagy 6. sz. vegyület)	50 súly%
kalcium-ligninszulfonát (flokulációgátló szer)	5 súly%
anionos nedvesítőszer	1 súly%
szilikát (csomósodást gátló szer)	5 súly%
kaolin (töltőanyag)	39 súly%

Vízben oldódó porkészítményeket például úgy állíthatunk elő, hogy 20–95 súly% hatóanyagot 0–10 súly% csomósodást gátló szerrel, 0–1 súly% nedvesítőszerrel, továbbá valamely vízben oldódó töltőanyaggal (előnyösen egy sóval) keverünk össze. Egy tipikus vízben oldódó porkészítmény összetételét az alábbiakban ismertetjük:

hatóanyag (20. sz. vegyület)	70 súly%
anionos nedvesítőszer	0,5 súly%
szilikát (csomósodást gátló szer)	5 súly%
nátriumszulfát (vízben oldódó töltőanyag)	24,5 súly%

A kompozíciók továbbá vizes diszperziók és emulziók lehetnek. A vizes diszperziókat vagy emulziókat például a nedvesíthető porkészítmények vagy emulgeálható koncentrátumok vizes hígításával alakíthatjuk ki. Az emulziók olaj-a-vízben vagy víz-az-olajban típusú kolloid rendszerek lehetnek, és

egyes esetekben sűrűnfolyó, krémszerű konziszten-
ciájú készítmények lehetnek.

A találmány szerinti fungicid kompozíciók a fel-
soroltakon kívül egyéb adalékanyagokat, például
védőkolloidokat, tapadásfokozó anyagokat, sűrítő-
ket, tixotróp anyagokat, stabilizálószereket is tar-
talmazhatnak.

A következőkben egy további nedvesíthető por-
készítmény összetételét ismertetjük:

hatóanyag (1. vagy 13. sz. vegyület)	20 súly%
nátrium-alkilnaftalin-szulfonát	4 súly%
nátrium-lignin-szulfonát	4 súly%
kisviszkózítású metil-cellulóz	3 súly%
kaolin	69 súly%

A permetezéssel történő kihordáshoz használatos
emulgeálható koncentrátumok a hatóanyagot rend-
szerint egy oldószerben (szükséges esetben egy
ko-oldószer jelenlétében) oldva tartalmazzák, a
készítmény összsúlyára vonatkoztatva 10–50 súly%
mennyiségben. Az emulgeálható koncentrátumok
tartalmazzák továbbá 2–20 vegyes% mennyiségben
legalább egy emulgeálószer és 2–20 vegyes%
mennyiségben egyéb alkalmas adalékanyagot,
például stabilizátort, penetrálószer, korróziógátlót,
színezéket és/vagy tapadásfokozót. Előállításuk
rendszerint úgy történik, hogy a szilárd komponen-
seket összeőröljük homokmalomban 5 mikron alatti
szemcseméretre, majd az így kapott keveréket
vízben emulgeáljuk. Egy tipikus emulgeálható kon-
centrátum összetétele a következő:

hatóanyag (6. vagy 19. sz. vegyület)	400 g/liter
dodecylbenzol-szulfonát	24 g/liter
10 mól etilén-oxiddal etoxilált nonilfenol	16 g/liter
ciklohexanon	200 g/liter
aromás oldószer (0,888 g/cm ³ sűrűségű, 170–195 °C forrás- pontú, több mint 95 súly% aromás komponenst tartalmaz)	1 literhez szükséges mennyiség

A következőkben egy további nedvesíthető por-
készítmény összetételét ismertetjük:

hatóanyag (3. vagy 21. sz. vegyület)	95 súly%
dioktil-szulfoszukcinát	0,1 súly%
szintetikus szilícium-dioxid	4,9 súly%

Szabadalmi igénypontok:

1. Fungicid kompozíció, azzal jellemezve, hogy
hatóanyagként 15–95 súly% mennyiségben valamely
(I) általános képletű vegyületet – amelynek képle-
tében

X jelentése O^- vagy $-O-R$,
y értéke $n/2$, ha X jelentése O^- vagy n, ha X je-
lentése $-O-R$,
n értéke azonos az M kation vegyértékével,
M jelentése alkáli- vagy alkáliföldfémion, alumí-
niumion, ammóniumion, di(1–4 szénatomos)al-
kil-ammóniumion vagy piridiniumion, és
R jelentése hidrogénatom vagy adott esetben egy
vagy két 1–4 szénatomos alkil- és/vagy egy
hidroxilcsoporttal helyettesített, 1–5 szénatomos
alkilcsoport –
tartalmaz szilárd vagy folyékony közömbös hordo-
zóanyag, előnyösen kaolin, nátriumszulfát, szintetikus
szilícium-dioxid vagy ciklohexanon és adott
esetben ionos vagy nem-ionos felületaktív anyag
és/vagy egyéb segédanyag, célszerűen flokkuláció-
gátló vagy csomósodást gátló szer mellett.

2. Az 1. igénypont szerinti kompozíció kiviteli
alakja, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként olyan
(I) általános képletű vegyületet tartalmaz, ahol M
és y jelentése az 1. igénypontban megadott, X
 $-O-R$ csoportot jelent és R jelentése az 1. igény-
pontban megadott.

3. A 2. igénypont szerinti kompozíció kiviteli
alakja, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként olyan
(I) általános képletű vegyületet tartalmaz, ahol M,
y és X jelentése a 2. igénypontban megadott, és R
1–5 szénatomos alkil-csoportot jelent.

4. A 2. igénypont szerinti kompozíció kiviteli
alakja, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként olyan
(I) általános képletű vegyületet tartalmaz, ahol M,
y és X jelentése a 2. igénypontban megadott, és R
adott esetben egy vagy két 1–4 szénatomos alkil-
csoporttal szubsztituált 2-hidroxi-etil- vagy 3-hidr-
oxi-propil-csoportot jelent.

5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti
kompozíció kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy
hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyü-
letet tartalmaz, ahol X jelentése $-O-R$ csoport, R
jelentése az 1–4. igénypontok bármelyikében meg-
adott, M ammónium-iont, 1 vagy 2, egyenként
1–4 szénatomos alkil-szubsztituenst hordozó am-
mónium-iont, piridinium-iont jelent, és y értéke
azonos n értékével, míg n értéke az M ion vegyér-
tékével egyező egész szám.

6. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti
kompozíció kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy
hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyü-
letet tartalmaz, ahol X jelentése $-O-R$ csoport, R
jelentése az 1–4. igénypontok bármelyikében meg-
adott, M alkálifém- vagy alkáliföldfém-iont jelent,
és y értéke azonos n értékével, míg n értéke az M
ion vegyértékével egyező egész szám.

7. Az 1. igénypont szerinti kompozíció kiviteli
alakja azzal jellemezve, hogy hatóanyagként semle-
ges nátrium-tiofoszfátot tartalmaz.

8. Az 1. igénypont szerinti kompozíció kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként semleges kalcium-tiofoszfítot tartalmaz.

9. A 3. vagy 6. igénypont szerinti kompozíció kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként kalcium-etiltiofoszfítot tartalmaz.

10. A 3. vagy 6. igénypont szerinti kompozíció kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként magnézium-etil-tiofoszfítot tartalmaz.

11. A 3. vagy 6. igénypont szerinti kompozíció kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként nátrium-izopropil-tiofoszfítot tartalmaz.

12. A 3. vagy 6. igénypont szerinti kompozíció kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként kalcium-izopropil-tiofoszfítot tartalmaz.

13. A 4. vagy 6. igénypont szerinti kompozíció kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként kalcium-(1-metil-2-hidroxi-etil)-tiofoszfítot tartalmaz.

14. A 4. vagy 6. igénypont szerinti kompozíció kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként kalcium-(1,2-dimetil-2-hidroxi-etil)-tiofoszfítot tartalmaz.

15. A 4. vagy 6. igénypont szerinti kompozíció kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként magnézium-(1,2-dimetil-2-hidroxi-etil)-tiofoszfítot tartalmaz.

16. A 4. vagy 6. igénypont szerinti kompozíció kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként kalcium-(3-hidroxi-propil)-tiofoszfítot tartalmaz.

17. A 4. vagy 6. igénypont szerinti kompozíció kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként magnézium-(3-hidroxi-propil)-tiofoszfítot tartalmaz.

18. A 4. vagy 5. igénypont szerinti kompozíció kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként dietilammónium-(1-metil-2-hidroxi-etil)-tiofoszfítot tartalmaz.

19. A 4. vagy 5. igénypont szerinti kompozíció kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként ammónium-(1,2-dimetil-2-hidroxi-etil)-tiofoszfítot tartalmaz.

20. A 4. vagy 5. igénypont szerinti kompozíció kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként ammónium-(3-hidroxi-propil)-tiofoszfítot tartalmaz.

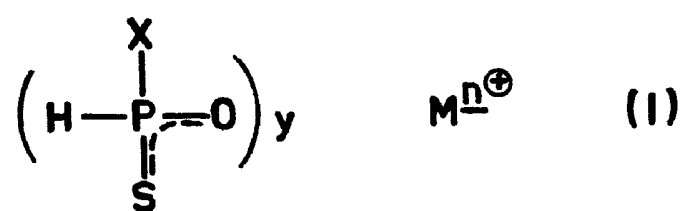
21. A 4. vagy 5. igénypont szerinti kompozíció kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként dietil-ammónium-(2,2-dimetil-3-hidroxi-propil)-tiofoszfítot tartalmaz.

22. A 4. vagy 5. igénypont szerinti kompozíció kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként piridinium-(2,2-dimetil-3-hidroxi-propil)-tiofoszfítot tartalmaz.

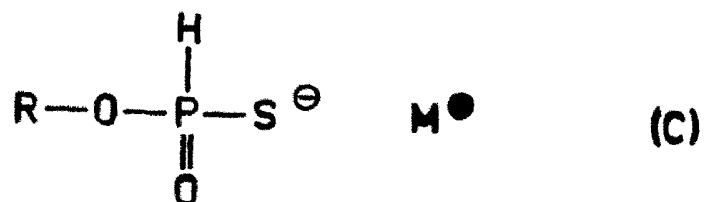
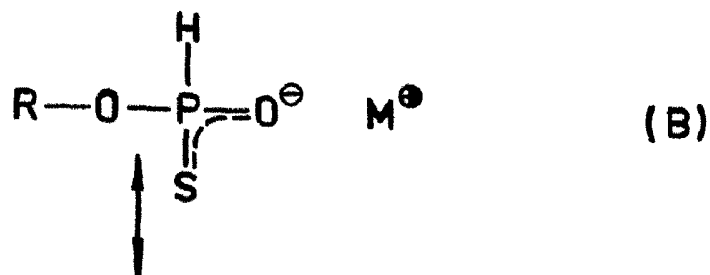
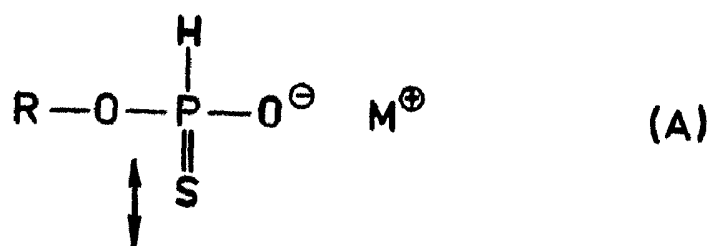
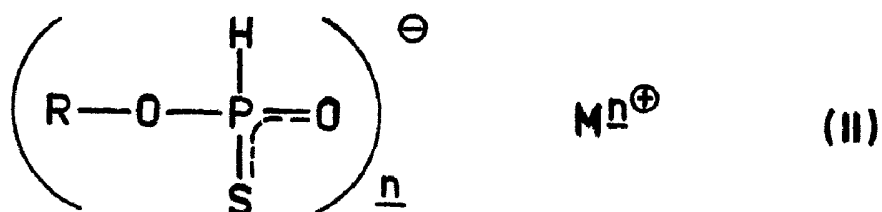
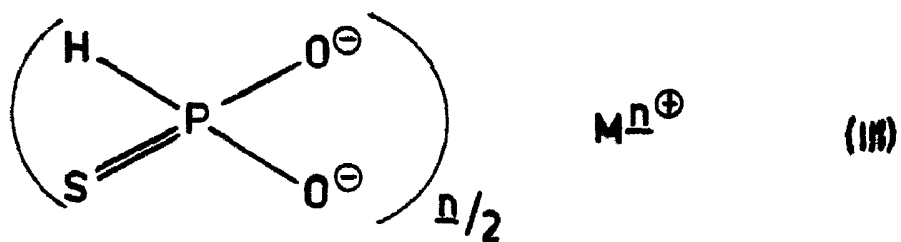
4 rajz

177025
Nemzetközi osztályozás:
A 01 N 9/36,
C 07 F 9/201,

4'
14

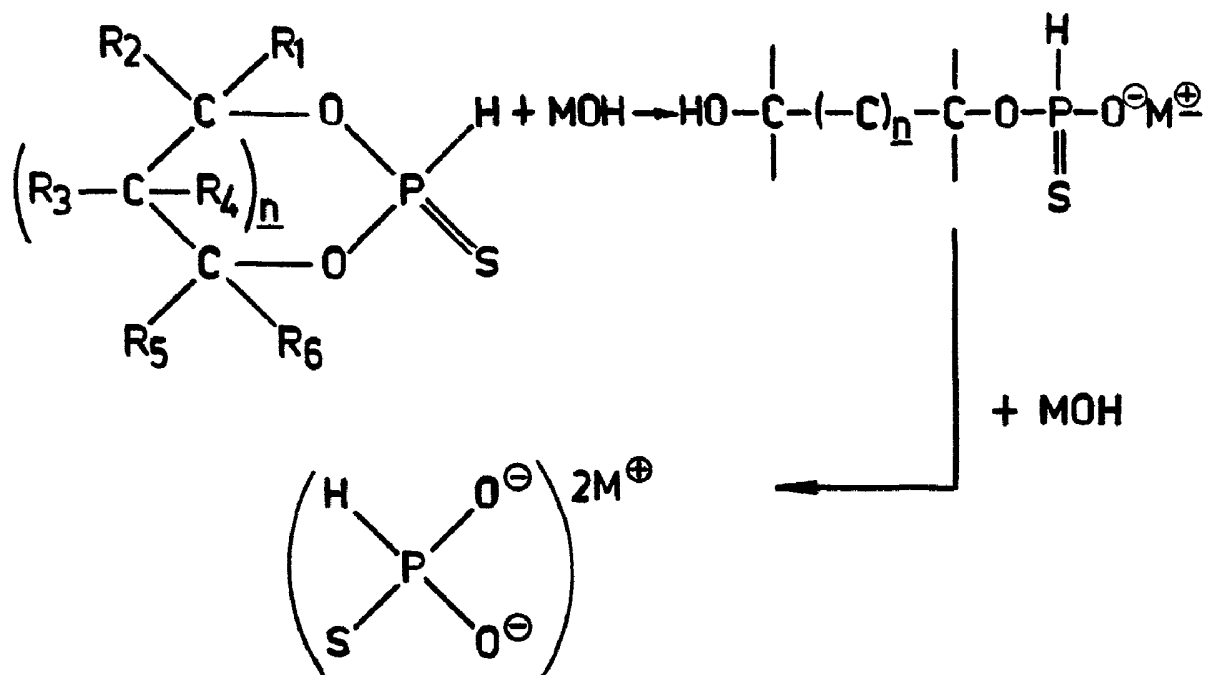


$\frac{4}{2}$

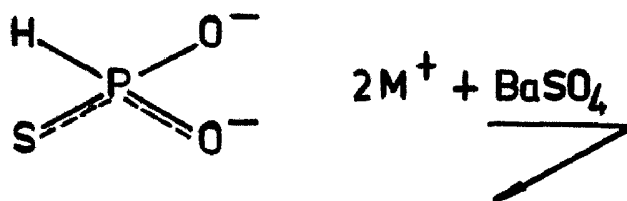
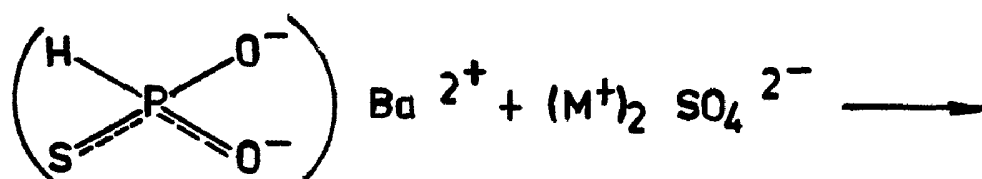


4/
3

1. reakcióvázlat

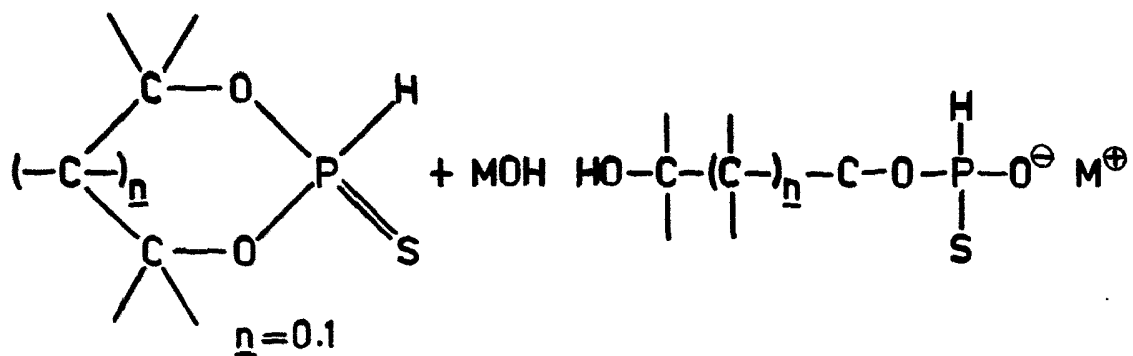


2. reakcióvázlat



3. reakcióvázlat

44



4. reakcióvázlat

