



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

①9

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

①1 CH 649 076 A5

⑤1 Int. Cl.4: C 07 C 87/00  
C 07 C 93/02  
C 07 F 9/141  
A 01 N 57/10

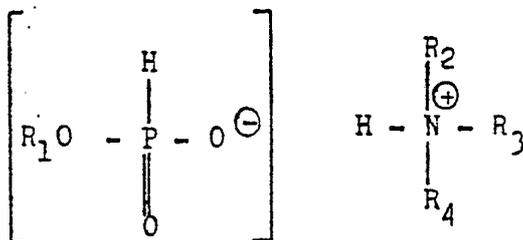
// (A 01 N 57/10, 33:02, 43:00)

①2 PATENTSCHRIFT A5

②1 Gesuchsnummer: 5510/81	⑦3 Inhaber: Borsodi Vegyi Kombinat, Kazincbarcika (HU)
②2 Anmeldungsdatum: 26.08.1981	⑦2 Erfinder: Görög, Katalin (-Privitzer), Dipl.-Chem., Budapest (HU) Bodnar, Laszlo, Dipl.-Ing.-Chem., Budaörs (HU) Dudar, Erzsebet, Prof., Budapest (HU) Kocsis, Maria (-Bagi), Dipl.-Ing.-Chem., Budapest (HU) Gaal, Sandor, Dipl.-Ing.-Chem., Szigethalom (HU) Tasnadi, Marta, Budapest (HU) Egyhazi, Eva (-Csizmadia), Budapest (HU) Varga, Valeria M., Budapest (HU) Kajati, Istvan, Budapest (HU) Kis, György, Hatvan (HU) Molnar, Janos, Budapest (HU) Toth, Bertalan, Budapest (HU) Cserhati, Ilona (-Botka), Balassagyarmat (HU) Kaptas, Tibor, Dr., Eger (HU) Csete, Sandor, Dr., Miskolc (HU)
③0 Priorität(en): 27.08.1980 HU 2119/80	
②4 Patent erteilt: 30.04.1985	
④5 Patentschrift veröffentlicht: 30.04.1985	⑦4 Vertreter: E. Blum & Co., Zürich

⑤4 Phosphonsäuremonoestersalze, diese Verbindungen enthaltendes Fungizid sowie Verfahren zur Herstellung derselben.

⑤7 Phosphonsäuremonoestersalze weisen die folgende Formel auf



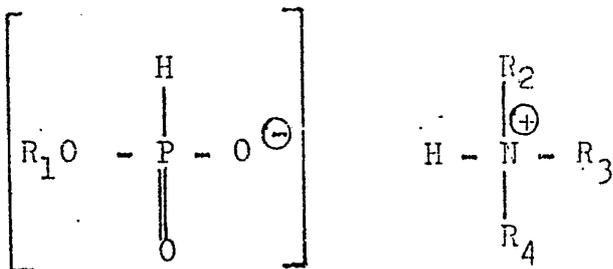
worin die Substituenten in Anspruch 1 definiert sind.

Fungizide Mittel enthalten als Wirkstoffkomponente eine Verbindung der Formel I.

Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I sind beschrieben.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Phosphonsäuremonoestersalze der allgemeinen Formel I



worin

R<sub>1</sub> eine gegebenenfalls halogensubstituierte geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-13 Kohlenstoffatomen, eine C<sub>1-5</sub> Alkoxy-C<sub>1-4</sub>-alkylgruppe oder eine Phenylgruppe bedeutet;

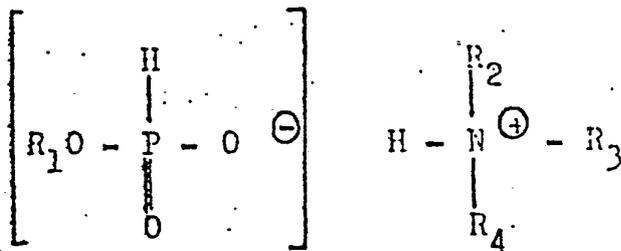
R<sub>2</sub> eine C<sub>6-20</sub> Alkylgruppe, eine Alkoxyalkylgruppe, eine Phenoxyalkylgruppe, eine Furfuryl-, Cyclopropylalkyl-, Cyclopentyl-, Cycloheptyl-, Thiazolyl-, Triazolyl-, Thiazolinyll-, Pyridinyl-, Picolyl-, Benzimidazolyl-, Piperonyl-, Pyrimidinyl-, Chlorbenzothiazolyl-, oder Benzylgruppe, eine Chlor- und/oder aminosubstituierte Phenylgruppe, eine amino- und alkylsubstituierte Phenylgruppe oder amino- und nitrosubstituierte Phenylgruppe oder eine Alkenyl-, Alkinyl-, Aminoalkyl-, Monoalkylaminoalkyl-, Dialkylaminoalkyl-, Alkylphosphonatammoniumalkyl- oder 3,5-Dichlor-phenylhydantoinylgruppe oder eine gegebenenfalls alkylsubstituierte Thiadiazolylgruppe ist;

R<sub>3</sub> ein Wasserstoffatom, eine Phenyl-, Benzyl-, Alkenyl-, Alkyl-, Hydroxy-, Alkoxy- oder Alkoxyalkylgruppe bedeutet; oder

R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> zusammen eine 3,5-Dichlor-phenyl-hydantoinylidengruppe bilden und

R<sub>4</sub> ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls hydroxysubstituierte Alkylgruppe darstellt.

2. Fungizides Mittel dadurch gekennzeichnet, dass es als Wirkstoffkomponente 1 bis 95 Gew.-% einer Verbindung der allgemeinen Formel I



worin

R<sub>1</sub> eine gegebenenfalls halogensubstituierte geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-13 Kohlenstoffatomen, eine C<sub>1-5</sub> Alkoxy-C<sub>1-4</sub>-alkylgruppe oder eine Phenylgruppe bedeutet;

R<sub>2</sub> eine C<sub>6-20</sub> Alkylgruppe, eine Alkoxyalkylgruppe, eine Phenoxyalkylgruppe, eine Furfuryl-, Cyclopropylalkyl-, Cyclopentyl-, Cycloheptyl-, Thiazolyl-, Triazolyl-, Thiazolinyll-, Pyridinyl-, Picolyl-, Benzimidazolyl-, Piperonyl-, Pyrimidinyl-, Chlorbenzothiazolyl-, oder Benzylgruppe, eine Chlor- und/oder aminosubstituierte Phenylgruppe, eine amino- und alkylsubstituierte Phenylgruppe oder amino- und nitrosubstituierte Phenylgruppe oder eine Alkenyl-, Alkinyl-, Aminoalkyl-, Monoalkylaminoalkyl-, Dialkylaminoalkyl-, Alkylphosphonatammoniumalkyl- oder 3,5-Dichlor-phenylhydantoinylgruppe oder eine gegebenenfalls alkylsubstituierte Thiadiazolylgruppe ist;

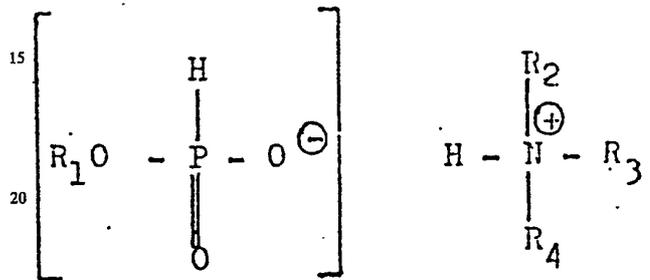
R<sub>3</sub> ein Wasserstoffatom, eine Phenyl-, Benzyl-, Alkenyl-, Alkyl-, Hydroxy-, Alkoxy- oder Alkoxyalkylgruppe bedeutet; oder

R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> zusammen eine 3,5-Dichlor-phenylhydantoinylidengruppe bilden und

R<sub>4</sub> ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls hydroxysubstituierte Alkylgruppe darstellt, enthält.

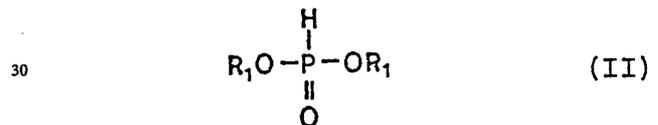
3. Fungizides Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es inerte feste oder flüssige Trägerstoffe und weitere Zusatzstoffe enthält.

4. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I

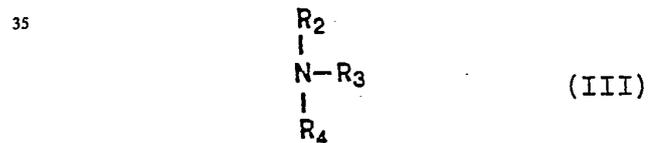


worin die Substituenten in Anspruch 1 definiert sind, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) eine Verbindung der allgemeinen Formel II

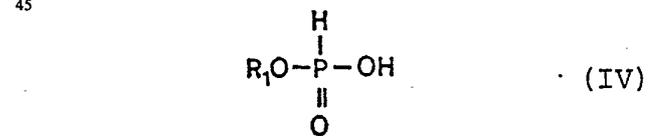


mit einer Verbindung der allgemeinen Formel III

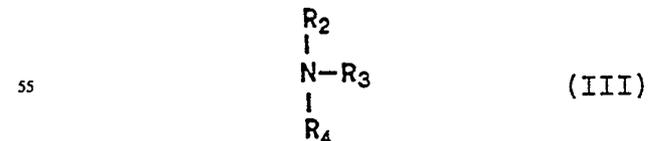


in welchen Formeln die Substituenten R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> in Anspruch 1 definiert sind, oder einem Hydrochlorid oder Hydrobromid davon, umgesetzt, oder

b) eine Verbindung der allgemeinen Formel IV

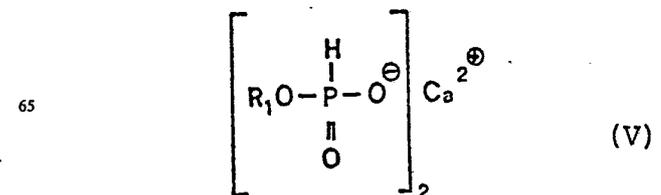


mit einer Verbindung der allgemeinen Formel III

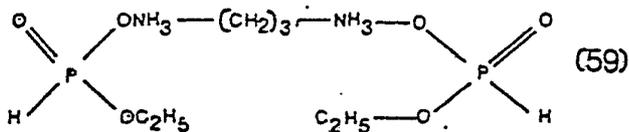


in welchen Formeln R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> in Anspruch 1 definiert sind, umgesetzt, oder

c) eine Verbindung der allgemeinen Formel V



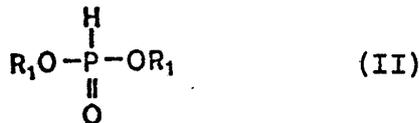




Die Erfindung bezieht sich ebenfalls auf die weiter oben erwähnten fungiziden Mittel, die bevorzugt 1–95 Gew.-% einer Verbindung der Formel I sowie inerte feste oder flüssige Trägermaterialien und/oder Verdünnungsmittel und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe enthalten.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der neuen Verbindungen der Formel I, das dadurch gekennzeichnet, dass man

a) eine Verbindung der allgemeinen Formel II

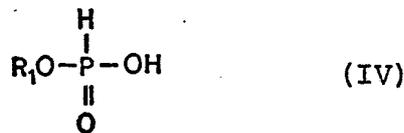


mit einer Verbindung der allgemeinen Formel III



in welchen Formeln die Substituenten  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  in Anspruch 1 definiert sind, oder einem Hydrochlorid oder Hydrobromid davon, umgesetzt, oder

b) eine Verbindung der allgemeinen Formel IV

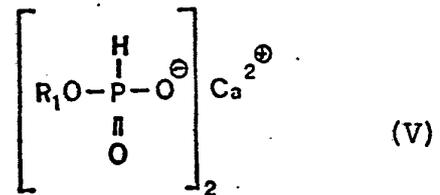


mit einer Verbindung der allgemeinen Formel III

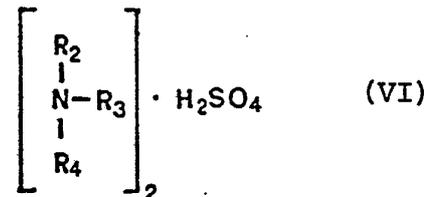


in welchen Formeln  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  in Anspruch 1 definiert sind, umgesetzt, oder

c) eine Verbindung der allgemeinen Formel V



mit einer Verbindung der allgemeinen Formel VI



in welchen Formeln  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  in Anspruch 1 definiert sind, umgesetzt.

Die Variante a) des erfindungsgemässen Verfahrens wird zweckmässig in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel oder in einem Gemisch aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel durchgeführt. Die Reaktionstemperatur kann in Abhängigkeit von den angewendeten Ausgangsstoffen in breiten Grenzen variieren und man kann vorteilhaft zwischen 0 und 150 °C, insbesondere bei 20–110 °C, arbeiten.

Die Variante b) des erfindungsgemässen Verfahrens wird vorteilhaft in einem inerten Lösungsmittel durchgeführt. Als Reaktionsmedium kann z. B. Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform, Trichloräthylen, usw. dienen. Die Reaktionstemperatur kann in Abhängigkeit von den verwendeten Ausgangsstoffen innerhalb von breiten Grenzen variieren; man kann zweckmässig bei 0–120 °C arbeiten.

Die Variante c) des erfindungsgemässen Verfahrens kann in einem wässrigen Medium durchgeführt werden. Man kann vorteilhaft zwischen 0 und 100 °C, insbesondere bei 5–35 °C arbeiten.

Bevorzugte Vertreter der fungiziden Wirkstoffe der allgemeinen Formel I sind in der Tabelle I aufgezählt. In der Tabelle I sind auch die Art und Weise des Herstellungsverfahrens, die Ausbeute und die physikalischen Konstanten der neuen Verbindungen angegeben.

Tabelle I

Verbindung Nr.	Chemischer Name	Verfahrensvariante	Ausbeute (%)	Phys. Konstant (Brechungsindex, Schmelzpunkt)	Analyse			
					P% ber.	P% gef.	N% ber.	N% gef.
1	3-Isononyloxypropyl-ammonium-methyl-phosphonat	a)	94,8	$n_D^{29} = 1,4482$	10,42	10,30	4,71	4,57
2	3-Äthoxypropyl-ammonium-methyl-phosphonat	a)	98,9	$n_D^{27} = 1,4427$	15,56	15,37	7,03	6,94
3	3-Methoxypropyl-ammonium-methyl-phosphonat	a)	99,9	$n_D^{30} = 1,4449$	16,73	16,45	7,56	7,14
4	3-Butyloxypropyl-ammonium-methyl-phosphonat	a)	99,4	$n_D^{30} = 1,4420$	13,64	13,63	6,16	6,06
5	3-Äthoxypropyl-ammonium-äthyl-phosphonat	a)	99,9	$n_D^{22} = 1,4445$	14,53	14,05	6,56	6,69

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	Chemischer Name	Verfahrens- variante	Ausbeute (%)	Phys. Konstant (Brechungsindex, Schmelzpunkt)	Analyse			
					ber.	P% gef.	ber.	N% gef.
6	3-Methoxypropyl-ammonium- äthyl-phosphonat	a)	94,3	$n_D^{30} = 1,4440$	15,56	15,48	7,03	7,17
7	3-Isononyloxypropyl-ammonium-äthyl- phosphonat	a)	97,9	$n_D^{30} = 1,4485$	9,95	9,73	4,49	4,28
8	3-Butyloxypropyl-ammonium-äthyl- phosphonat	a)	95,7	$n_D^{30} = 1,4438$	12,84	12,05	5,80	5,27
9	Furfuryl-ammonium-methyl- phosphonat	a)	90,5	schmilzt bei 112–115°C	16,04	15,97	7,25	7,14
10	Cyclopentyl-ammonium-methyl- phosphonat	a)	99	$n_D^{30} = 1,4463$	17,10	16,93	7,73	7,35
11	1-Methyl-2-phenoxyäthyl-ammonium- äthyl-phosphonat	a)	81,9	schmilzt bei 95–96°C	11,86	11,27	5,36	5,29
12	Diallyl-ammonium-äthyl-phosphonat	a)	93,4	$n_D^{30} = 1,4562$	14,95	15,02	6,75	6,05
13	Allyl-ammonium-äthyl-phosphonat	a)	73,0	$n_D^{25} = 1,4517$	18,54	18,40	8,37	8,52
14	1-Propinyl-3-dimethyl-ammonium- äthyl-phosphonat	a)	60,5	$n_D^{30} = 1,4481$				
15	Methyl-diallyl-ammonium-äthyl- phosphonat	a)	66,4	$n_D^{30} = 1,4462$				
16	Thiazolyl-2-ammonium-äthyl- phosphonat	a)	95,1	$n_D^{25} = 1,5068$	14,76	14,57	13,32	13,20
17	Pyridinyl-2-ammonium-äthyl- phosphonat	a)	95,5	$n_D^{25} = 1,5092$	15,18	15,05	13,72	13,60
18	Pyridinyl-4-ammonium-äthyl- phosphonat	a)	84	$n_D^{25} = 1,5312$	15,18	15,02	13,72	13,60
19	Pyridinyl-3-ammonium-äthyl- phosphonat	a)	98,9	$n_D^{25} = 1,5213$	15,18	15,03	13,72	13,60
20	3-Pikolyl-ammonium-äthyl- phosphonat	a)	98,9	$n_D^{27} = 1,5130$	14,20	14,03	12,83	12,34
21	Thiazolinyll-2-ammonium-äthyl- phosphonat	a)	97,0	$n_D^{25} = 1,5202$	14,60	14,22	13,20	13,07
22	Cyclopentyl-ammonium-äthyl- phosphonat	a)	91,7	$n_D^{30} = 1,4622$	15,87	15,69	7,17	7,19
23	3,4-Dichlor-phenyl-ammonium-äthyl- phosphonat	a)	72,5	schmilzt bei 64–66°C	11,39	11,12	5,14	5,11
		b)	52,8	schmilzt bei 66–67°C	11,39	11,07	5,14	5,11
24	3'-(3,5-Dichlor-phenyl)-hydantoinyl- äthyl-phosphonat	a)	62,0					
25	2-Benzimidazolyl-ammonium-äthyl- phosphonat	a)	95,0	schmilzt bei 155–160°C	12,74	12,25	17,27	16,90
26	2-Methoxy-äthyl-ammonium-äthyl- phosphonat	a)	84,5	$n_D^{30} = 1,4425$	16,73	16,38	7,56	7,42
27	1,2,4-triazolyl-3-ammonium-äthyl- phosphonat	a)	89,6		15,96	15,07	28,85	29,30
28	Furfuryl-ammonium-oktyl- phosphonat	b)			10,64		4,81	
29	Furfuryl-ammonium-tridecyl- phosphonat	b)						
30	Furfuryl-ammonium-isopropyl- phosphonat	a)	95,4	$n^{30} = 1,4648$	14,01	14,27		
31	Furfuryl-ammonium-1-methoxy- 2-propyl-phosphonat	b)						
32	Furfuryl-ammonium-phenyl- phosphonat	b)						
33	2-Amino-phenyl-ammonium-oktyl- phosphonat	c)						
34	3-Amino-phenyl-ammonium-oktyl- phosphonat							
35	3-Nitro-2-amino-phenyl-ammonium- oktyl-phosphonat							
36	2,6-Dichlor-4-amino-phenyl-ammonium- oktyl-phosphonat							

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbin- dung Nr.	Chemischer Name	Verfah- rens- variante	Ausbeute (%)	Phys. Konstant (Brechungsindex, Schmelzpunkt)	Analyse			
					ber.	P% gef.	ber.	N% gef.
37	2,4-Methyl-6-amino-phenyl-ammonium- octyl-phosphonat							
38	3-Aminopropyl-ammonium-äthyl- phosphonat	a)	95,5	$n_D^{26} = 1,4688$	16,82	16,70	15,20	14,90
39	2-Aminopropyl-ammonium-äthyl- phosphonat	a)	95,1	$n_D^{26} = 1,4642$	16,82	16,90	15,20	
40	6-Aminohexyl-ammonium-äthyl- phosphonat	a)	98,9	$n_D^{26} = 1,4678$	13,69	13,11	12,38	12,10
41	3-Dimethylamino-propyl-ammonium- äthyl-phosphonat	a)	94,6	$n_D^{26} = 1,4536$	14,60	14,78	13,19	12,90
42	Nonyl-ammonium-äthylphosphonat	a)	97,5	$n_D^{29} = 1,443$	12,24	12,10	5,53	
43	Tetradecyl-ammonium-äthyl- phosphonat	a)	99,8	schmilzt bei 45–46°C	9,58	10,12	4,33	4,50
44	Hexadecyl-ammonium-äthyl- phosphonat	a)	97,0	schmilzt bei 50–52°C	8,82	8,92	3,98	4,10
45	Oktadecyl-ammonium-äthyl- phosphonat	a)	93,2	schmilzt bei 54–56°C	8,17	8,69	3,69	3,68
46	Pentadecyl-ammonium-äthyl- phosphonat	a)	99,5	schmilzt bei 48–52°C	9,18	9,04	4,15	11
47	Decyl-ammonium-äthyl-phosphonat	a)	98,7	$n_D^{23} = 1,4472$	11,59	11,55	5,23	4,99
48	Piperonyl-ammonium-äthyl- phosphonat	a)	97,6	schmilzt bei 57–59°C	11,87	11,60	5,36	5,26
49	Bis-(2-Methoxy-äthyl)-ammonium- äthyl-phosphonat	a)	92,0	$n_D^{25} = 1,4460$	12,74	12,73	5,76	5,86
50	Cycloheptyl-ammonium-äthyl- phosphonat	a)	99,0	$n_D^{23} = 1,4736$	13,86	13,81	6,27	6,20
51	2-Äthyl-1-hexyl-ammonium-äthyl- phosphonat	a)	98,3	$n_D^{25} = 1,4472$	12,95	12,81	5,85	5,92
52	Bis-(2-Äthylhexyl)-ammonium-äthyl- phosphonat	a)	89,2	$n_D^{25} = 1,4530$	8,82	8,86	3,98	3,92
53	4-Amino-phenyl-ammonium-äthyl- phosphonat	a)	94,0	schmilzt bei 190–194°C	14,21	14,00	12,84	12,80
54	2-Amino-phenyl-ammonium-tridecyl- phosphonat	b)	53,7	schmilzt bei 87–91°C	8,32	8,28	7,52	7,44
55	Pyrimidinyl-2-ammonium-äthyl- phosphonat	a)	96,0		15,10	14,90	20,48	20,30
56	4-Amino-phenyl-ammonium-tridecyl- phosphonat	c)		schmilzt bei 98–102°C	8,32	8,22	7,52	7,20
57	Hexamethylen-di-(ammonium-äthyl- phosphonat	a)	96,3		18,43	18,20	8,32	8,10
58	1,2-Propan-di-(ammonium-äthyl- phosphonat)	a)	99,8	$n^{30} = 1,4619$	21,06	20,90	9,52	
59	1,3-Propan-di-(ammonium-äthyl- phosphonat	a)	98,9	$n^{30} = 1,4655$	21,06	20,40	9,52	
60	N,N-Diallyl-sek. butyl-ammonium- äthyl-phosphonat	m)	80,7		11,77	12,06	5,31	
61	N,N-Diallyl-2-äthyl-hexyl- ammonium-äthyl-phosphonat	a)	85,7		9,70	9,20	4,38	
62	Furfuryl-ammonium-äthyl-phosphonat	a)						
63	6-Chlor-benzotiazolyl-2-ammonium- äthyl-phosphonat	a)	99,3					
64	4-Chlor-benzothiazolyl-2-ammonium- äthyl-phosphonat	a)						
65	N,N-Diallyl-äthanol-ammonium- äthyl-phosphonat	a)	98,7	$n_D^{30} = 1,4726$	12,33	12,05	5,57	
66	Tridecyl-ammonium-äthyl-phosphonat	a)	99,0	schmilzt bei 40–41°C	10,02	9,98	4,53	4,37
67	Dodecyl-ammonium-äthyl-phosphonat	a)	95,0		10,49	10,30	4,74	4,38
68	Cyclopropyl-methan-ammonium-äthyl- phosphonat	a)	96,1	$n_D^{27,5} = 1,4532$	17,11	17,07	7,73	7,60
69	2-Äthyl-1,3,4-thiadiazolyl-5- ammonium-äthyl-phosphonat	b)	98,0	$n_D^{25} = 1,5031$	12,96	12,80	17,56	17,48

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	Chemischer Name	Verfahrens- variante	Ausbeute (%)	Phys. Konstant (Brechungsindex, Schmelzpunkt)	Analyse			
					ber.	P% gef.	ber.	N% gef.
70	N-Benzyl-isopropyl-ammonium-äthyl- phosphonat	a)	94,5	$n^{23} = 1,5035$	11,95	11,87	5,40	5,67
71	Di-benzyl-ammonium-äthyl-phosphonat	a)	91,7	82–88 °C	10,08	9,96	4,55	4,58
72	Benzyl-ammonium-äthyl-phosphonat	a)	95,7	$n_D^{23} = 1,5145$	14,27	14,12	6,44	6,34
73	Diphenyl-ammonium-äthyl-phosphonat	a)	97,4	46–47 °C	11,09	11,07	5,01	4,99
74	N-Methyl-N,N-di-tridecyl-ammonium- äthyl-phosphonat	a)	97,2	$n_D^{27,5} = 1,4598$	6,13	6,05	2,77	2,85
75	N,N-Dimethyl-2-äthyl-hexyl- ammonium-äthyl-phosphonat	a)	71,9	$n_D^{27,5} = 1,4465$	11,59	11,40	5,24	5,20
76	Di-Tridecyl-ammonium-äthyl- phosphonat	a)	96,7	$n_D^{27,5} = 1,4585$	6,30	6,20	2,85	2,80
77	3-Stearoxy-propyl-ammonium-äthyl- phosphonat	a)	98,2	49–52 °C	7,08	7,05	3,20	3,25
78	3-Tridecyloxy-propyl-ammonium-äthyl- phosphonat	a)	98,9	$n^{26,5} = 1,4555$	8,43	8,47	3,81	3,92
79	Tri-hexyl-ammonium-äthyl-phosphonat	a)	99,5	$n_D^{26,5} = 1,4505$	8,17	8,10	3,69	3,85
80	Di-hexyl-ammonium-äthyl-phosphonat	a)	99,5	$n_D^{25} = 1,4450$	10,49	10,57	4,74	4,65

Weitere Einzelheiten der vorliegenden Erfindung sind den nachstehenden Beispielen zu entnehmen, ohne den Schutzzumfang auf diese Beispiele einzuschränken.

#### Beispiele

In den nachstehenden Beispielen wird die Herstellung der Wirkstoffe illustriert.

#### Beispiel 1

##### 3-Isononyloxypropyl-ammonium-methyl-phosphonat (Verbindung der Formel 1)

Einem Gemisch von 11 g (0,1 Mol) Dimethylphosphit, 20 ml Wasser und 20 ml Methanol wird bei Raumtemperatur innerhalb von 15 Minuten eine Lösung von 20,13 g (0,1 Mol) 3-Isononyloxypropylamin und 30 ml Methanol tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 4 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt, worauf das Lösungsmittel und das gebildete Äthylen unter verminderten Druck abdestilliert werden. Es werden 28,2 g der öligen Titelverbindung erhalten; Ausbeute 94,8%.

Analyse:

Berechnet:

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

Gefunden:

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

Nach Dünnschichtchromatographie ist das Produkt einheitlich. Das IR Spektrum stimmt mit der festgestellten Strukturformel überein. Die charakteristischen Banden sind die folgenden:

2900 (breites Band)	$NH_3^+$	1210 $cm^{-1}$	P = O
2320 $cm^{-1}$ PH		1115	C–C–C
1630		1055	$asP-O-C$
1540	$NH_3^+$	990	P–O
1460		770	$sP-O-C$
1380	$CH_2$	$CH_3$	
1365			

#### Beispiel 2

##### 3-Äthoxypropyl-ammonium-methyl-phosphonat (Verbindung der Formel 2)

Ein Gemisch aus 11 g (0,1 Mol) Dimethylphosphit, 20 ml Wasser und 20 ml Methanol wird mit einer Mischung aus 10,30 g (0,1 Mol) 3-Äthoxypropylamin und 30 ml Methanol

auf die im Beispiel 1 angegebene Weise umgesetzt. Es werden 19,7 g der im Titel genannten Verbindung erhalten; Ausbeute 98,9%; der  $n_D^{30}$ -Wert der Flüssigkeit beträgt 1,4425.

Analyse:

30 Berechnet:

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

Gefunden:

C 35,20 H 9,05 N 6,94 P 15,37%

Nach Dünnschichtchromatographie ist das Produkt einheitlich.

#### Beispiel 3

##### 3-Methoxypropyl-ammonium-methyl-phosphonat (Verbindung der Formel 3)

Ein Gemisch aus 11 g (0,1 Mol) Dimethylphosphit, 20 ml Wasser und 20 ml Methanol wird mit einer Mischung aus 0,81 g (0,1 Mol) 3-Methoxypropylamin und 30 ml Methanol auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise umgesetzt. Es werden 18,5 g der Titelverbindung erhalten, Ausbeute: 99,9%. Der  $n_D^{30}$ -Wert der erhaltenen Flüssigkeit beträgt 1,4449.

45 Analyse:

Berechnet:

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

Gefunden:

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

Nach Dünnschichtchromatographie ist das Produkt einheitlich. Das IR-Spektrum stimmt mit der festgelegten Strukturformel überein.

Charakteristische Banden:

55 2900 (breites Band)	$NH_3^+$	1210 $cm^{-1}$	P = O
2320 $cm^{-1}$ PH		1115	C–O–C
1630	$NH_3^+$	1055	$asP-O-C$
1540		990	P–O
1460		770	$sP-O-C$
60 1380	$CH_2$	$CH_3$	
1365			

#### Beispiel 4

##### 3-Butyloxypropyl-ammonium-methyl-phosphonat (Verbindung der Formel 4)

Ein Gemisch aus 11 g (0,1 Mol) Dimethylphosphit, 20 ml Wasser und 20 ml Methanol wird mit einer Mischung aus 13,12 g (0,1 Mol) 3-Butyloxypropylamin und 30 ml Metha-

nol auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise umgesetzt. Es werden 22,6 g der im Titel genannten Verbindung erhalten; Ausbeute 99,4%.  $n_D^{30} = 1,4420$ .

Analyse:

Berechnet:

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

Gefunden:

C 41,30 H 9,54 N 6,06 P 13,63%

Nach Dünnschichtchromatographie ist das Produkt einheitlich. Das IR-Spektrum entspricht der festgelegten Strukturformel.

Charakteristische Banden:

2900 (breites Band)	$\text{NH}_3^+$	1210 $\text{cm}^{-1}$	P = O
2320 $\text{cm}^{-1}$	PH	1115	C-O-C
1630		1055	$_{\text{as}}\text{P-O-C}$
1540	$\text{NH}_3^+$	990	
1460		770	$_{\text{s}}\text{P-O-C}$
1380	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_3$	
1365			

#### Beispiel 5

##### 3-Äthoxypropyl-ammonium-äthyl-phosphonat (Verbindung der Formel 5)

Ein Gemisch aus 13,81 g (0,1 Mol) Diäthylphosphit, 20 ml Wasser und 20 ml Äthanol wird auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise mit einer Mischung aus 10,31 g (0,1 Mol) 3-Äthoxypropylamin und 30 ml Äthanol umgesetzt. Es werden 21,3 g der Titelverbindung erhalten; Ausbeute: 99,9%.  $n_D^{32} = 1,4445$ .

Analyse:

Berechnet:

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

Gefunden:

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

Nach Dünnschichtchromatographie ist das Produkt einheitlich.

#### Beispiel 6

##### 3-Methoxypropyl-ammonium-äthyl-phosphonat (Verbindung der Formel 6)

Ein Gemisch aus 13,81 g (0,1 Mol) Diäthylphosphit, 20 ml Wasser und 20 ml Äthanol wird mit einer Mischung aus 8,91 g (0,1 Mol) 3-Methoxypropylamin und 30 ml Äthanol auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise umgesetzt. Es werden 18,8 g der Titelverbindung erhalten; Ausbeute: 94,3%.  $n_D^{30} = 1,4440$ .

Analyse:

Berechnet:

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

Gefunden:

C 35,97 H 9,28 N 7,17 P 15,48%

Nach Dünnschichtchromatographie ist das Produkt einheitlich.

#### Beispiel 7

##### 3-Isononyloxypropyl-ammonium-äthyl-phosphonat (Verbindung der Formel 7)

Ein Gemisch aus 13,81 g (0,1 Mol) Diäthylphosphit, 20 ml Wasser und 20 ml Äthanol wird mit einer Mischung aus 20,13 g (0,1 Mol) 3-Isononyloxypropylamin und 30 ml Äthanol auf die im Beispiel 1 angegebene Weise umgesetzt. Die Titelverbindung wird mit einer Ausbeute von 97,9% erhalten;  $n_D^{30} = 1,4485$ .

Analyse:

Berechnet:

C 53,99 H 11,00 N 4,49 P 9,95%

Gefunden:

C 53,80 H 10,97 N 4,28 P 9,73%

8

Nach Dünnschichtchromatographie ist das Produkt einheitlich.

#### Beispiel 8

##### 3-Butyloxypropyl-ammonium-äthyl-phosphonat (Verbindung der Formel 8)

Ein Gemisch aus 13,81 g (0,1 Mol) Diäthylphosphit, 20 ml Wasser und 20 ml Äthanol wird mit einer Mischung aus 13,12 g (0,1 Mol) 3-Butyloxypropylamin und 30 ml Äthanol auf die im Beispiel 1 angegebene Weise umgesetzt. Es werden 23,1 g der Titelverbindung erhalten; Ausbeute: 95,7%,  $n_D^{30} = 1,4438$ .

Analyse:

Berechnet:

C 44,79 H 10,02 N 5,80 P 12,84%

Gefunden:

C 43,87 H 9,72 N 5,27 P 12,85%

Nach Dünnschichtchromatographie ist das Produkt einheitlich.

20

#### Beispiel 9

##### Furfuryl-ammonium-methyl-phosphonat (Verbindung der Formel 9)

Ein Gemisch aus 11 g (0,1 Mol) Dimethylphosphit, 20 ml Wasser und 20 ml Methanol wird mit einer Mischung aus 9,71 g (0,1 Mol) Furfurylamin und 30 ml Methanol auf die Beispiel 1 angegebene Weise umgesetzt. Es werden 17,3 g der Titelverbindung erhalten; Ausbeute 90,5%. Das Produkt schmilzt bei 112–115°C.

Analyse:

Berechnet:

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

Gefunden:

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

Nach Dünnschichtchromatographie ist das Produkt einheitlich.

35

#### Beispiel 10

##### Cyclopentyl-ammonium-methyl-phosphonat (Verbindung der Formel 10)

Ein Gemisch aus 11 g (0,1 Mol) Dimethylphosphit, 20 ml Wasser und 20 ml Methanol wird mit einer Mischung aus 8,51 g (0,1 Mol) Cyclopentylamin und 30 ml Methanol auf die im Beispiel 1 angegebene Weise umgesetzt. Es werden 18,0 g der Titelverbindung erhalten; Ausbeute 99%,  $n_D^{30} = 1,4463$ .

Analyse:

Berechnet:

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

Gefunden:

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

Nach Dünnschichtchromatographie ist das Produkt einheitlich.

50

#### Beispiel 11

##### 1-Methyl-2-phenoxy-äthyl-ammonium-äthyl-phosphonat (Verbindung der Formel 11)

Ein Gemisch aus 13,81 g (0,1 Mol) Diäthylphosphit, 20 ml Wasser und 20 ml Äthanol wird mit einer Mischung aus 15,12 g (0,1 Mol) 1-Methyl-2-phenoxy-äthylamin und 30 ml Äthanol auf die im Beispiel 1 angegebene Weise umgesetzt. Es werden 21,4 g der Titelverbindung; Ausbeute 81,9%, F.: 95–96°C.

Analyse:

Berechnet:

C 50,56 H 7,71 N 5,36 P 11,86%

Gefunden:

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

65

Nach Dünnschichtchromatographie ist das Produkt einheitlich.

#### Beispiel 12

##### 3,4-Dichlor-phenylammonium-äthyl-phosphonat (Verbindung der Formel 23)

12,00 g (0,05 Mol) 3,4-Dichlor-anilin-hydrobromid werden mit 21,0 g (0,15 Mol) Diäthylphosphit in 50 ml Toluol bei einer inneren Temperatur von 108 °C umgesetzt. Das entstandene Äthylbromid wird abdestilliert. Nach Entfernung des Lösungsmittels und des überschüssigen Diäthylphosphits unter vermindertem Druck bleibt ein viskoses Öl zurück, welches nach Zugabe von Äther kristallisiert. Die Titelverbindung wird mit einer Ausbeute von 72,5% erhalten. F.: 64–66 °C.

Analyse:

Berechnet:

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

Gefunden:

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

Nach Dünnschichtchromatographie ist das Produkt einheitlich.

#### Beispiel 13

##### 3,4-Dichlor-phenylammonium-äthyl-phosphonat (Verbindung der Formel 23)

Ein Gemisch aus 6,08 g (0,044 Mol) Diäthylphosphit und 1,56 g (0,019 Mol) Phosphonsäure wird 3 Minuten lang bei 150 °C gerührt, wonach eine Lösung aus 4,86 g (0,003 Mol) 3,4-Dichlor-anilin in 50 ml wasserfreiem Toluol zugegeben wird. Das Reaktionsgemisch wird anderthalb Stunden lang unter vermindertem Druck bei 60 °C erwärmt und einer Vakuumdestillation unterworfen. Der ölige Rückstand wird mit ein wenig Äther verrieben.

Die ausgeschiedenen Kristalle werden filtriert und unter vermindertem Druck getrocknet. Die Titelverbindung wird mit einer Ausbeute von 52,8% erhalten. F.: 66–67 °C.

Analyse:

Berechnet:

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

Gefunden:

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

Nach Dünnschichtchromatographie ist das Produkt einheitlich.

#### Beispiel 14

##### 2-Benzimidazolyl-ammonium-äthyl-phosphonat (Verbindung der Formel 25)

Einem Gemisch aus 27,62 g (0,2 Mol) Diäthylphosphit und 20 ml Wasser werden 13,31 g (0,1 Mol) 2-Aminobenzimidazol und 150 ml Äthanol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 5 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel und das überschüssige Diäthylphosphit werden unter vermindertem Druck entfernt. Der kristalline Rückstand wird über Phosphorperoxyd getrocknet. Die Titelverbindung wird mit einer Ausbeute von 95% erhalten. F.: 155–160 °C.

Analyse:

Berechnet: P 12,74 N 17,27%

Gefunden: P 12,25 N 16,90%

Nach Dünnschichtchromatographie ist das Produkt einheitlich.

#### Beispiel 15

##### Cyclopentyl-ammonium-äthyl-phosphonat (Verbindung der Formel 22)

Ein Gemisch aus 13,81 g (0,1 Mol) Diäthylphosphit, 20 ml Wasser und 20 ml Äthanol wird mit einer Mischung von 8,51 g (0,1 Mol) Cyclopentylamin und 30 ml Äthanol auf die

im Beispiel 1 angegebene Weise umgesetzt. Es werden 17,9 g der Titelverbindung erhalten; Ausbeute 91,7%,  $n_D^{30} = 1,4622$ .

Analyse:

5 Berechnet: P 15,87 N 7,17%

Gefunden: P 15,69 N 7,19%

Nach Dünnschichtchromatographie ist das Produkt einheitlich.

#### Beispiel 16

##### Tetradecyl-ammonium-äthyl-phosphonat (Verbindung der Formel 43)

Einem Gemisch aus 34,6 g (0,25 Mol) Diäthylphosphit, 50 ml Wasser und 50 ml Äthanol wird eine Mischung aus 53,4 g (0,24 Mol) Tetradecylamin und 70 ml Äthanol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 4 Stunden lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck werden 80,7 g der Titelverbindung erhalten; Ausbeute 99,8%, F.: 45–46 °C.

20 Analyse:

Berechnet: P 9,58 N 4,33%

Gefunden: P 10,12 N 4,50%

Nach Dünnschichtchromatographie ist das Produkt einheitlich.

#### Beispiel 17

##### Hexadecyl-ammonium-äthyl-phosphonat (Verbindung der Formel 44)

Einem Gemisch aus 34,6 g (0,25 Mol) Diäthylphosphit, 50 ml Wasser und 50 ml Äthanol wird eine Mischung von 60,4 g (0,25 Mol) Hexadecylamin und 70 ml Äthanol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 4 Stunden lang zum Lösungsmittels unter vermindertem Druck werden 85,2 g der Titelverbindung erhalten; Ausbeute 97,0%, F.: 50–52 °C.

Analyse:

Berechnet: P 8,82 N 3,98%

Gefunden: P 8,92 N 4,10%

40 Nach Dünnschichtchromatographie ist das Produkt einheitlich.

#### Beispiel 18

##### Octadecyl-ammonium-äthyl-phosphonat (Verbindung der Formel 45)

Einem Gemisch aus 34,6 g (0,25 Mol) Diäthylphosphit, 50 ml Wasser und 50 ml Äthanol wird eine Mischung aus 67,3 g (0,25 Mol) Octadecylamin und 70 ml Äthanol zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird 4 Stunden lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Es werden 88,5 g der Titelverbindung erhalten; Ausbeute 93,2%. F.: 54–56 °C.

Analyse:

55 Berechnet: P 8,17 N 3,69%

Gefunden: P 8,69 N 3,68%

Nach Dünnschichtchromatographie ist das Produkt einheitlich.

#### Beispiel 19

##### 2-Amino-phenylammonium-octyl-phosphonat (Verbindung der Formel 33)

Ein Gemisch aus 32,6 g (0,1 Mol) Calcium-octyl-phosphonat, 50 ml Wasser und 21,6 g (0,2 Mol) o-Phenylendiamin wird eine Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgeschiedene Calciumsulfat wird abfiltriert und das Filtrat liophylisiert. Die Titelverbindung wird mit einer Ausbeute von 50,2% erhalten.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können – in Abhängigkeit von der Virulenz der zu vertilgenden Fungi und der Wetterbedingungen – innerhalb von breiten Grenzen verwendet werden. In der Landwirtschaft können im allgemeinen Lösungen mit einer Konzentration von etwa 0,01–10 g Wirkstoff pro Liter eingesetzt werden.

Die erfindungsgemässen fungiziden Mittel enthalten als Wirkstoff eine Verbindung der allgemeinen Formel I und gewöhnlich inerte, feste oder flüssige Träger bzw. Verdünnungsmittel und gegebenenfalls oberflächenaktive Mittel. Als Träger können solche in der Natur vorkommende oder synthetische Substanzen organischen oder mineralischen Ursprungs verwendet werden, welche die Adsorption des Wirkstoffes der allgemeinen Formel I in der Pflanze oder im Boden fördern und/oder den Transport oder Behandlung des Mittels erleichtern. Als Träger können z. B. die folgenden Substanzen Verwendung finden: feste Träger, z. B. Tonerde, Kaolin, in der Natur vorkommende oder synthetische Silikate, Harze, Wachse, feste Kunstdünger; Flüssigkeiten, z. B. Wasser, Alkohole, Ketone, Mineralölfractionen, chlorierte Kohlenwasserstoffe, verflüssigte Gase usw.

Als oberflächenaktive Mittel können ionische oder nicht-ionische Emulgiermittel, Dispergiermittel oder Benetzungsmittel verwendet werden, z. B. Salze der Polyacrylsäuren oder der Ligninsulfonsäure, Kondensationsprodukte von Äthylenoxyd und Fettalkoholen, Fettsäuren und Fettaminen usw.

Die Wirkstoffe der allgemeinen Formel I können z. B. in den folgenden Formen formuliert werden: benetzbare Pulver, lösliche Pulver, Stäubemittel, Granulate, Lösungen, emulgierbare Konzentrate, Emulsionen, suspendierte Konzentrate, Aerosole usw.

Die erfindungsgemässen pulverförmigen Sprühmittel können z. B. die folgende Zusammensetzung haben:

Komponente	Menge, Gew. %
Wirkstoff der allgemeinen Formel I	5–95
Benetzungsmittel	0,2–3
Dispergierungsmittel	2–10
Zusatzstoff	0–92,8

Die Komposition kann gegebenenfalls ein oder mehrere Stabilisierungsmittel und/oder andere Zusatzstoffe (z. B. die Absorption fördernde Mittel, haftungsverbessernde Mittel, Zersetzungsmittel, das Zusammenklumpen hindernde Mittel usw. enthalten.

Die erfindungsgemässen benetzbaren Pulver können z. B. die folgende Zusammensetzung haben:

Komponente	Menge, Gew. %
Wirkstoff der allgemeinen Formel I	50
Calciumlignosulfonat (Dispergierungsmittel)	5
Anionisches Benetzungsmittel (Natrium-isopropyl-naphthalin-sulfonat)	1
Zusammenklumpen hinderndes Siliziumdioxid	5
Kaolin (Füllstoff)	39

Wasserlösliche Pulver können z. B. so hergestellt werden, dass man 20–95 Gew.-% Wirkstoff mit 0–10 Gew.-% das Zusammenklumpen hinderndem Mittel vermischt. Die Komposition kann als weitere Komponenten wasserlösliche Füllstoffe (vorteilhaft ein Salz) enthalten. Ein wasserlösliches Pulver kann z. B. die folgende Zusammensetzung aufweisen:

Komponente	Menge, Gew. %
Wirkstoff der allgemeinen Formel I	70
Anionisches Benetzungsmittel (Natrium-isopropyl-naphthalin-sulfonat)	0,5
Zusammenklumpen hinderndes Mittel (Siliziumdioxid)	5
Lösbarer Füllstoff (Natriumsulfat)	24,5
Eine erfindungsgemässe benetzbare Pulverkomposition kann z. B. die folgende Zusammensetzung haben:	

Komponente	Menge, Gew. %
15 Wirkstoff der allgemeinen Formel I	90
Äthoxylierte C <sub>10-16</sub> Alkohole (Netzmittel)	1
Calciumlignosulfonat (Dispergierungsmittel)	3
Inerter Füllstoff	6

20 Aus den Wirkstoffen der allgemeinen Formel I können auch wässrige Dispersionen oder Emulsionen hergestellt werden. Diese Dispersionen und Emulsionen können zweckmässig durch Verdünnung der benetzbaren Pulver oder emulgierbaren Konzentrate mit Wasser hergestellt werden.

25 Die Emulsionen können dem «Wasser-im-Öl» oder «Öl-im-Wasser» Typ entsprechen und gegebenenfalls eine dichte «majonezartige» Konsistenz aufweisen.

Die erfindungsgemässen Kompositionen können gegebenenfalls andere Zusatzstoffe (wie Schutzkolloide, Klebstoffe, Verdichtungsmittel, thioxotrope Mittel, Stabilisatoren usw.) enthalten.

Die Herstellung der erfindungsgemässen Pflanzenschutzmittel wird in den nachstehenden Beispielen illustriert.

#### Beispiel 20

3-Methoxypropyl-ammonium-äthyl-phosphonat (Verbindung der Formel 5)

enthaltendes pulverförmiges Spritzmittel

45 Gew.-% Wirkstoff, 49 Gew.-% Ultra-sil VN-3 (Silikat), 3 Gew.-% Dispergiermittel SI (Kombination eines anionaktiven Tenzids und eines Trägers) und 3 Gew.-% Tensiofix LX spec. (Sulfitablauge) werden miteinander gründlich vermischt und in einer Kolloplexmühle gut gemahlen. Es wird ein pulverförmiges Spritzmittel mit ausgezeichneten Schwebeeigenschaften erhalten.

#### Beispiel 21

3-Butoxypropyl-ammonium-äthyl-phosphonat (Verbindung der Formel 8)

enthaltendes pulverförmiges Spritzmittel

50 45 Gew.-% Wirkstoff, 49 Gew.-% Ultra-sil VN-3, 3 Gew.-% Dispergiermittel SI und 3 Gew.-% Tensiofix LX spec. werden miteinander gründlich vermischt und in einer Kolloplexmühle gut gemahlen.

#### Beispiel 22

3-Isononyloxypropyl-ammonium-methyl-phosphonat (Verbindung der Formel 1)

enthaltendes benetzbare Konzentrat

75 Gew.-% Wirkstoff und 25 Gew.-% Emulsogen NO90 60 Hilfsstoff werden miteinander sorgfältig vermischt.

#### Beispiel 23

Tetradecyl-ammonium-äthyl-phosphonat (Verbindung der Formel 43)

enthaltendes emulgierbares Spritzmittel

65 10 Gew.-% Wirkstoff, 20 Gew.-% Emulsogen NO60 (Alkyl-aryl-polyglykol-äther) und 70 Gew.-% Toluol werden gründlich vermischt.

Beispiel 24  
Octadecyl-ammonium-äthyl-phosphonat  
(Verbindung der Formel 45)  
enthaltendes emulgierbares Konzentrat  
10 Gew.-% Wirkstoff, 20 Gew.-% Atlox 4857 (Mischung  
von anionaktiven und nicht-ionischen Tenziden) und 70  
Gew.-% Monochlorbenzol werden miteinander gründlich  
vermischt.

Beispiel 25  
Bis-(2-äthyl-hexyl)-ammonium-äthyl-phosphonat  
(Verbindung der Formel 52)  
enthaltendes emulgierbares Spritzmittel  
40 Gew.-% Wirkstoff, 10 Gew.-% Emulsogen NO60 und  
50 Gew.-% Isoforon werden miteinander gründlich ver-  
mischt.

Die fungizide Aktivität der erfindungsgemässen Mittel  
wird nach der Methode von teilweise infizierten Agarplatten  
an *Botrytis cinerea* und *Fusarium oxysporum* Fungi be-  
stimmt.

Der Versuch kann wie folgt zusammengefasst werden:  
Aus der Testsubstanz werden Lösungen oder Suspensionen  
verschiedener Konzentration hergestellt; diesen Lösungen  
oder Suspensionen werden die Sporensuspensionen der ver-  
wendeten Fungi in einem Mengenverhältnis von 1 : 1 zuge-  
fügt. Die Suspensionen der Testsubstanz und der Sporen er-  
geben zusammen die gewünschten fungiziden Konzentrationen.  
So wird z. B. bei der Bestimmung der fungiziden Aktivi-  
tät in einer Konzentration von 1600 ppm 1 ml der 3200 ppm  
Lösung der Testverbindung 1 ml der Sporensuspension zu-  
gegeben.

Es wird auf übliche Weise ein Kartoffel-Dextrose-Nähr-  
boden hergestellt, welcher auf 60 °C gekühlt wird. 40 ml des  
Nährbodens werden in Erlenmeyer-Kolben mit der Lösung  
der Testverbindung vermischt. (Die Konzentration der Lö-  
sung der Testverbindung ist das Zweifache der zu bestim-  
menden Konzentration; der Versuch wurde für jede Konzen-  
tration viermal durchgeführt). Danach wurden in je 4 Petri-  
schalen (Durchmesser 10 cm) Platten gegossen.

Aus den an Agarplatten gezüchteten einwöchigen Kultu-  
ren der Fungi *Fusarium oxysporum* und *Botrytis cinerea*  
werden mit Hilfe eines Korkbohrers Scheiben mit einem  
Durchmesser von 5 mm geschnitten. In die Petrischalen wer-  
den je 4 Scheiben gelegt. Die Petrischalen werden in einem  
Thermostat bei 25 °C 6 Tage lang inkubiert. Die Auswertung  
erfolgt durch Messung der Durchmesser der Kolonnen,  
wenn im Kontrollversuch die Kolonnen beinahe zusammen-  
reichen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen II  
und III zusammengefasst.

Tabelle II  
Fungizide Wirkung an *Botrytis cinerea* (infizierte  
Agarplatte-Methode)

Testsubstanz	Durchschnittlicher Kolonnedurchmesser in mm im Falle auf Wirkstoff berechnete Konzentration			
	1600 ppm	800 ppm	400 ppm	100 ppm
<b>METAXANIN</b> 0,1-N-(2,6-dimethyl- phenyl)-N-(2'-meth- oxyacetyl)-alanin- methylester	16,6	16,6	16,8	17,2
<b>EFOSITE-AL</b> Aluminium-tris-äthyl- phosphonat	m	m	11,5	14,3
Verbindung Nr. 1	0	0	0	1,5
Verbindung Nr. 2	11,5	11,7	11,7	12,7

Tabelle II (Fortsetzung)

Testsubstanz	Durchschnittlicher Kolonnedurchmesser in mm im Falle auf Wirkstoff berechnete Konzentration			
	1600 ppm	800 ppm	400 ppm	100 ppm
Verbindung Nr. 3	11,3	11,3	11,5	12,5
Verbindung Nr. 4	m	m	2,7	5,3
10 Verbindung Nr. 5	m	m	m	2,1
Verbindung Nr. 6	0	0	0	0
Verbindung Nr. 7	0	0	0	0
Verbindung Nr. 8	m	m	m	m
Verbindung Nr. 9	5,6	9,0	9,0	12,3
15 Verbindung Nr. 10	m	m	8,7	10,5
Verbindung Nr. 11	0	9,3	9,7	10,5
Verbindung Nr. 12	5,3	5,8	5,8	10,2
Verbindung Nr. 13	m	m	8,7	8,9
Verbindung Nr. 14	m	m	10,2	12,3
20 Verbindung Nr. 15	m	8,7	8,9	10,5
Verbindung Nr. 16	8,7	9,2	10,5	13,2
Verbindung Nr. 17	5,8	8,5	8,7	8,9
Verbindung Nr. 18	10,2	10,7	10,7	10,7
Verbindung Nr. 22	m	m	m	m
25 Verbindung Nr. 25	m	6,5	7,2	8,5
Verbindung Nr. 26	m	m	2,7	8,5
Verbindung Nr. 42	m	6,5	6,7	8,5
Verbindung Nr. 46	m	2,3	3,5	4,2
Verbindung Nr. 47	m	2,0	2,5	3,7
30 Verbindung Nr. 48	m	6,5	6,7	8,2
Verbindung Nr. 49	m	5,3	6,5	7,8
Verbindung Nr. 50	m	3	3,5	4
Verbindung Nr. 54	m	m	3,0	5,1
Verbindung Nr. 55	0	0	0	2,7
35 Verbindung Nr. 62	2	5,2	5,7	6,5
Verbindung Nr. 66	0	0	m	1,5
Verbindung Nr. 67	0	0	m	1,5
Verbindung Nr. 70	0	m	m	1,7
Unbehandelte Kontrolle			16,5	

<sup>40</sup> m = Wachstum beginnt, wächst jedoch nicht weiter

Tabelle III

Fungizide Wirkung an *Fusarium oxysporum* (infizierte  
Agarplatte-Methode)

Testsubstanz	Durchschnittlicher Kolonnedurchmesser in mm im Falle auf Wirkstoff berechnete Konzentration			
	1600 ppm	800 ppm	400 ppm	100 ppm
<b>METAXANIN</b> 0,1-N-(2,6-dimethyl- phenyl)-N-(2'-meth- oxyacetyl)-alanin- methylester	16,6	16,5	17,4	21,2
<b>EFOSITE-AL</b> Aluminium-tris-äthyl- phosphonat	12,5	12,5	13,0	18,5
60 Verbindung Nr. 1	0	0	0	0
Verbindung Nr. 2	14,6	14,6	15,8	15,8
Verbindung Nr. 3	13,9	13,8	15,3	15,3
Verbindung Nr. 4	m	m	m	m
65 Verbindung Nr. 5	m	m	m	m
Verbindung Nr. 6	m	m	m	m
Verbindung Nr. 7	0	0	m	m
Verbindung Nr. 8	m	m	m	m

Tabelle III (Fortsetzung)

Testsubstanz	Durchschnittlicher Kolonnedurchmesser in mm im Falle auf Wirkstoff berechnete Konzentration			
	1600 ppm	800 ppm	400 ppm	100 ppm
Verbindung Nr. 10	m	m	m	m
Verbindung Nr. 19	10,2	10,2	12,5	12,5
Verbindung Nr. 20	8,7	9,2	9,8	10,2
Verbindung Nr. 21	5,3	5,8	6,2	7,8
Verbindung Nr. 22	m	m	m	m
Verbindung Nr. 23	m	m	5,7	8,2
Verbindung Nr. 24	5,7	8,2	9,4	12,1
Verbindung Nr. 25	3,5	4,2	5,2	5,4
Verbindung Nr. 26	m	m	2,7	8,8
Verbindung Nr. 27	m	5,2	5,7	9,8
Verbindung Nr. 28	5,7	8,5	8,5	8,7
Verbindung Nr. 29	5,3	7,5	8,7	8,5
Verbindung Nr. 30	5,5	6,7	7,7	9,5
Verbindung Nr. 31	5,8	8,7	9,1	9,1
Verbindung Nr. 32	4,5	5,2	6,2	6,2
Verbindung Nr. 33	10,5	10,7	10,7	11,2
Verbindung Nr. 34	2,9	5,7	8,5	8,5
Verbindung Nr. 35	4,2	4,8	5,2	6,7
Verbindung Nr. 36	4,5	5,7	6,8	7,1
Verbindung Nr. 38	5,7	6,1	6,1	7,2
Verbindung Nr. 39	5,0	6,1	6,7	6,9
Verbindung Nr. 40	2,1	3,5	3,7	4,1
Verbindung Nr. 41	3,2	3,5	3,7	3,7
Verbindung Nr. 42	1,5	3,0	3,6	4,2
Verbindung Nr. 43	3,0	5,2	5,8	5,9
Verbindung Nr. 44	5,0	5,7	6,2	7,5
Verbindung Nr. 45	6,1	6,7	6,9	7,3
Verbindung Nr. 46	2,9	3,5	3,9	4,5
Verbindung Nr. 47	m	2,2	3,5	4,1
Verbindung Nr. 50	m	3,0	3,5	4,1
Verbindung Nr. 51	5,1	6,5	6,7	8,2
Verbindung Nr. 55	5,6	6,7	7,8	8,0
Verbindung Nr. 53	5,7	6,5	6,9	7,1
Verbindung Nr. 52	0	0	0	5,7
Verbindung Nr. 56	2,3	2,7	3,1	3,5
Verbindung Nr. 57	5,5	6,7	8,3	8,5
Verbindung Nr. 58	3,5	3,7	3,9	4,5
Verbindung Nr. 59	3,7	3,9	5,7	5,9
Verbindung Nr. 60	2,7	4,8	4,9	4,9
Verbindung Nr. 61	2,6	3,1	3,5	4,5
Verbindung Nr. 62	2	2,7	2,9	5,7
Verbindung Nr. 63	0	0	5,2	6,5
Verbindung Nr. 64	2,7	3,8	4,2	5,3
Verbindung Nr. 65	m	m	2,5	3,7
Verbindung Nr. 66	0	m	m	2,7
Verbindung Nr. 67	0	m	m	m
Verbindung Nr. 68	0	m	1,5	3,2
Verbindung Nr. 69	2,7	3,8	4,2	4,7
Verbindung Nr. 70	m	m	2,8	6,5
Verbindung Nr. 71	2,5	4,1	5,0	5,7
Verbindung Nr. 72	2,8	5,6	4,2	4,8
Verbindung Nr. 73	2,0	4,1	4,5	5,1
Verbindung Nr. 74	2,0	2,5	3,5	3,7
Verbindung Nr. 75	3,5	4,2	5,3	8,1
Verbindung Nr. 76	3,7	4,1	4,7	5,2
Verbindung Nr. 77	2,5	8,1	8,7	8,8
Verbindung Nr. 78	4,5	5,7	8,2	10,5
Verbindung Nr. 79	2,3	4,1	4,5	5,7
Verbindung Nr. 80	2,5	2,8	2,9	10,1
Unbehandelte Kontrolle			12,5	
m = Wachstum beginnt, wächst jedoch nicht weiter				

Es geht aus den obigen Versuchsergebnissen hervor, dass die erfindungsgemässen fungiziden Mittel zur Vertilgung von Fungi-Schädlingen der Pflanzen geeignet sind und in ihrer fungiziden Wirkung den Handelsprodukten überlegen sind.

#### 5 Phytophthora-infestans Test.

Aus den Spitzenblättern, und 2 und 3 Blättern von im Treibhaus erzeugten Tomatenpflanzen mit 4–6 Laubblättern wurden Blattscheiben mit einem Durchmesser von 15–18 mm ausgeschnitten. Die Blattscheiben wurden auf 10 Filterpapier gelegt und die Blattscheiben wurden zuerst auf der Oberfläche und nach Antrocknen der Sprayflüssigkeit auf der anderen Seite mit dem Fungizid bespritzt.

In Petri-Schalen wurden doppelte Filterpapierscheiben gelegt worauf in Kreuzform der Objektträger eines Mikroskops gelegt und bei 100 °C sterilisiert wurde.

Nach Abkühlen bespritzt man das Filterpapier mit sterilem destilliertem Wasser. Die Blattscheiben wurden auf den Objektträger gelegt und mit einer Suspension des Erregers bespritzt.

Die Petrischalen wurden 48 Stunden bei 10 °C und dann bis zum Erscheinen der Symptome bei 20–22 °C inkubiert.

Am 4. Tag nach der Behandlung wird der Befall der Tomatenpflanzen bestimmt: Die erhaltenen Ergebnisse wurden mit den folgenden Boniturwerten charakterisiert:

- 25
- 0 = kein Befall
  - 1 = 1–30% Befall
  - 2 = 31–60% Befall
  - 3 = 61–90% Befall
  - 30 4 = 91–100% Befall

Tabelle IV

#### Phytophthora-Testergebnisse

Wirkstoff	Boniturwerte bei verschiedenen Wirkstoffkonzentrationen			
	2000 ppm	1000 ppm	500 ppm	100 ppm
Verbindung der Formel 1	0	0	0,4	1,0
45 Verbindung der Formel 7	0	0,4	0,4	1,4
Verbindung der Formel 8	1,6	2,0	3,2	3,2
50 Verbindung der Formel 20	0	0	1	2
Verbindung der Formel 21	0	0	0,4	0,8
Verbindung der Formel 60	0	0	0,4	1
55 Verbindung der Formel 67	0	0	0,4	1
Verbindung der Formel 52	0	0	0	0,7
METAXANIN				
60 0,1-N(2,6-dimethylphenyl)-N-(2'-methoxy-acetyl)-alanin-methyl-ester	0,6	1	1	1,2
65 EFOSITE-AL Aluminium-tris-ethyl-phosphonat	1,2	1,2	2,6	2,6
Befallene Kontrolle			4	