



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 67557
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty 10.04.1985
Patent meddelat
(51) Kv.Kl./Int.Cl.³ C 07 F 9/18, A 01 N 57/14

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	793127
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	09.10.79
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag	09.10.79
(41) Tulkittu julkiseksi — Blivt offentlig	19.04.80
(44) Nähtävölkäpänön ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.12.84
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	18.10.78

Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE) P 2845329.4

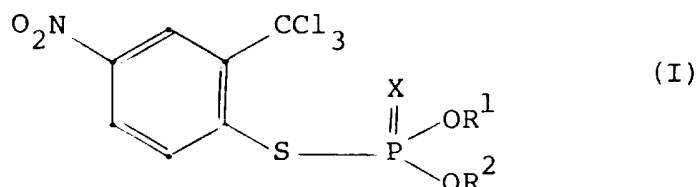
- (71) BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (72) Helmut Hagen, Frankenthal, Ernst-Heinrich Pommer, Limburgerhof, Wolfgang Reuther, Heidelberg, Hans Ziegler, Frankenthal, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Fungisideina käyttökelpoisia tiolifosforihappo-S-4-nitro-2-trikloorimetyylifenyyliestereitä - Såsom fungicider användbara tiolfosforsyra-S-4-nitro-2-triklormetylfenylestrar

Tämä keksintö koskee uusia, arvokkaita tiolifosforihappo-S-4-nitro-2-trikloorimetyylifenyyliestereitä, jotka ovat käyttökelpoisia fungisideina.

On tunnettua, että tiolifosforihappo, O,O-di-isopropyyli-S-bentsyyliestereitä (W.T. Thomson, Agricultural Chemicals IV, Fungizides, Indianapolis, Indiana 1973) tai ditiolifosforihappo-O-butyyl-S-bentsyyli-S-etyyliestereitä (US-patentti 3 825 633) käytetään sienimyrkkyinä.

Nyt on keksitty yhdisteitä, joiden tehokkuus tuhosiemiä vastaan on hyvä ja joiden vaikutusspektri on entistä parempi.

Keksinnön kohteena ovat tarkemmin sanottuna uudet tiolifosforihappo-S-4-nitro-2-trikloorimetyylifenyyliesterit, joiden kaava I on



jossa

X on happi tai rikki ja

R^1 ja R^2 , jotka voivat olla samoja tai erilaisia, tarkoittavat 1-18 hiiliatomia sisältävää alkyyli ryhmää tai 5-18 hiiliatomia sisältävää sykloalkyyli ryhmää.

R^1 ja R^2 tarkoittavat esimerkiksi metyyliä, etyyliä, isopropyyliä, n-propyyliä, butyyliä, n-heksyyliä, n-oktyyliä, n-dodekyyliä.

Kaavan I mukaisia yhdisteitä voidaan valmistaa siten, että

a) 4-nitro-2-trikloorimetyyllibentseenisulfeenihappokloridi saatetaan reagoimaan fosforihapoke dialkyyliesterin kanssa, jonka kaava on II



jossa R^1 , R^2 ja X tarkoittavat samaa kuin kaavassa I, inertissä liuottimessa lämpötilassa välillä -40 ja $+120^{\circ}\text{C}$ tai

b) jos X tarkoittaa happea ja R^1 ja R^2 ovat samoja saatetaan 4-nitro-2-trikloorimetyyllibentseenisulfeenihappoklo-

ridi reagoimaan fosfiitin kanssa, jonka kaava III on



jossa R^1 tarkoittaa samaa kuin edellä, inertissa liuottimes-
sa lämpötilassa välillä -20 ja $+120^\circ\text{C}$.

Reaktiossa tulevat inertteinä liuottimina kysymykseen
tarkoituksenmukaisimmin halogenoidut hiilivedyt, kuten tetra-
kloorimetaani, kloroformi, metyleenikloridi ja aromaattiset
hiilivedyt kuten tolueni, bentseeni. Edullisin lämpötila-alue
reaktion kannalta on $0-100^\circ\text{C}$. Lähtöaineena käytettävää 4-nitro-
2-trikloorimetyyli-bentseenisulfeenihappokloridia valmistetaan
tarkoituksenmukaisesti DE-kuulutusjulkaisussa 24 60 783 selos-
tetulla menetelmällä klooraamalla 5-nitrobentso-1,2-ditio-3-
tionia inertissä liuottimessa, kuten tetrakloorimetaanissa,
kloroformissa tai dikloorietaanissa lämpötilassa välillä -20
ja $+100^\circ\text{C}$, edullisesti välillä $+20$ ja $+50^\circ\text{C}$.

Uusien vaikutusaineiden valmistusta selvennetään seu-
raavissa esimerkeissä.

Esimerkkejä

1. 22 g fosforihapoke dimetyyli-esteriä liuotetaan sekoi-
tuslaitteessa 10°C :ssa 200 ml:aan tetrakloorimetaania ja tähän
lisätään liuos, jossa on 61,4 g 4-nitro-2-trikloorimetyyli-
bentseenisulfeenihappokloridia 200 ml:ssa tetrakloorimetaania.
Sen jälkeen reaktion annetaan jatkua edelleen 5 tuntia huoneen
lämpötilassa ja sen jälkeen lämmitetään tunnin ajan 70°C :ssa.

Jäähdyttämisen jälkeen erä lisätään 500 grammaan jäitä,
orgaaninen faasi erotetaan ja pestään vedellä neutraaliksi.

Kun tetrakloorimetaani on poistettu vakuuissa saadaan
70 g tiolifosforihapto-O,O-dimetyyli-S-4-nitro-2-trikloori-
metyylifenyyli-esteriä keltaisena jauheena, sp.: 68°C .

Saanto: 92 % teoreettisesta.

Analyysi

	C	H	N	S	Cl	O	P
saatu	28,2	2,5	3,7	8,4	28,2	20,9	8,3
laskettu	28,4	2,4	3,7	8,4	28,0	21,0	8,2

Samaa yhdistettä valmistettiin myös 61,4 grammasta nitro-2-trikloorimetyyli-bentseenisulfeenihappokloridia ja 23,6 grammasta trimetyylifosfiittia tolueenissa.

Saanto: 90 % teoreettisesta.

2. 61,4 g 4-nitro-2-trikloorimetyyli-bentseenisulfeeniheppokloridia liuotetaan 200 ml:aan tolueenia ja tämä tiputetaan 10°C:ssa liuokseen, jossa on 24,2 g tiofosforihapokedimetyyli-esteriä 200 ml:ssa tolueenia. 4-tuntisen huoneen lämpötilassa tapahtuneen sekoittamisen jälkeen lämmitetään tunnin ajan 70°C:ssa.

Jäähdyttämisen jälkeen erä kaadetaan jäihin, orgaaninen faasi eroitetaan ja pestään vedellä neutraaliksi. Kun tolueeni on imetty pois vakuuissa, saadaan 74 g ditiofosforihappo-0,0-dimetyyli-S-4-nitro-2-trikloorimetyyli-fenyli-esteriä vaaleana öljynä.

Saanto: 93 % teoreettisesta.

Analyysi

	C	H	N	S	Cl	O	P
Saatu	27,2	2,5	3,5	16,0	26,8	16,2	7,9
laskettu	27,2	2,3	3,5	16,1	26,9	16,1	7,8

3. Liuokseen, jossa on 61,4 g 4-nitro-2-trikloorimetyyli-bentseenisulfeenihappokloridia liuotettuna 300 ml:aan tolueenia, tiputetaan 10°C:ssa 33,2 g fosforihapokedietyyli-esteriä. 6-tuntisen huoneen lämpötilassa tapahtuneen reaktion jälkeen tolueeni poistetaan vakuuissa. Saadaan 65 g tiolifosforihappo-0,0-dietyyli-S-4-nitro-2-trikloorimetyylifenyli-esteriä vaaleana öljynä.

Saanto: 80 % vaaleana öljynä.

Saanto: 80 % teoreettisesta.

Samaa yhdistettä saadaan myös esimerkin 1 mukaisesti 61,4 grammasta 4-nitro-2-trikloorimetyylifenyylisulfeenihappokloridia ja 27,2 grammasta dietyylifosfiittia.

Saanto: 95 % teoreettisesta.

Analyysi

	C	H	N	S	Cl	O	P
saatu	32,3	3,3	3,4	8,0	26,0	19,5	7,5
laskettu	32,3	3,2	3,4	7,8	26,1	19,6	7,6

4. 30,8 g tiofosforihappodiettyliesteriä lisätään, 100 ml:aan bentseeniä liuotettuna, 10°C:ssa seokseen, jossa on 61,4 g 4-nitro-2-trikloorimetyyli-bentseenisulfeenihappokloridia 300 ml:ssa bentseeniä. Sen jälkeen lämmitetään hitaasti 70°C:seen ja tässä lämpötilassa sekoitetaan tunnin ajan. Eräs jatkokäisstely tapahtuu esimerkiksi 2 mukaisesti. Saadaan 83 g ditiofosforihappo-0,0-dietyyli-S-4-nitro-2-trikloorimetyylifenyyli-esteriä vaaleana öljynä.

Saanto: 98 % teoreettisesta.

Analyysi

	C	H	N	S	Cl	O	P
saatu	31,0	3,0	3,4	15,0	25,3	15,2	7,4
laskettu	31,1	3,1	3,3	15,1	25,1	15,1	7,3

Esimerkin 1 mukaisesti saadaan yhdisteitä:

5. Tiolifosforihappo-0,0-dipropyli-S-4-nitro-2-trikloorimetyylifenyyli-esteri, vaaleata öljyä.

Saanto: 97 % teoreettisesta.

Analyysi

saatu	35,6	4,0	3,3	7,4	24,1	18,2	7,2
laskettu	35,7	3,9	3,2	7,3	24,4	18,3	7,1

6. Tiolofosforihappo-0,0-di-isopropyli-S-4-nitro-2-trikloorimetyylifenyyli-esteri, vaaleata jauhetta, sp.:65°C

Saanto: 97 % teoreettisesta.

Analyysi

	C	H	N	S	Cl	O	P
saatu	35,7	3,8	3,1	7,1	24,4	18,5	7,2
laskettu	35,7	3,9	3,2	7,3	24,4	18,3	7,1

7. Tiolifosforihappo-0-metyyli-0-sykloheksyyli-S-4-nitro-2-trikloorimetyylifenyyli-esteri, vaaleata öljyä.

Saanto: 95 % teoreettisesta.

Analyysi

	C	H	N	S	Cl	O	P
saatu	37,6	3,7	3,0	7,2	23,9	17,9	6,7
laskettu	37,5	3,8	3,1	7,1	23,8	17,8	6,9

8. Tiolifosforihappo-0,0-di-n-butylyli-S-4-nitro-2-trikloorimetyylifenyyli-esteri, vaaleata öljyä.

Saanto: 97 % teoreettisesta.

Analyysi

	C	H	N	S	Cl	O	P
saatu	38,7	4,4	3,1	7,0	22,9	17,2	6,6
laskettu	38,8	4,5	3,0	6,9	22,9	17,2	6,7

9. Tiolifosforihappo-0,0-didodekyyli-S-4-nitro-trikloorimetyylifenyyli-esteri, vaaleata öljyä.

Saanto: 91 % teoreettisesta.

Analyysi

	C	H	N	S	Cl	O	P
saatu	54,0	7,7	1,8	4,6	15,6	11,7	4,4
laskettu	54,0	7,7	2,0	4,6	15,5	11,6	4,5.

10. Tiolifosforihappo-0-metyyli-0-etyyli-S-4-nitro-2-trikloorimetyylifenyyli-esteri, vaaleata öljyä.

11. Tiolifosforihappo-0-metyyli-0-isopropyli-S-4-nitro-2-trikloorimetyylifenyyli-esteri, vaaleata öljyä.

12. Tiolifosforihappo-0-metyyli-0-butyli-S-4-nitro-2-trikloorimetyylifenyyli-esteri, vaaleata öljyä.

13. Tiolifosforihappo-0,0-disykloheksyyli-S-4-nitro-2-trikloorimetyylifenyyli-esteri, vaaleata öljyä.

14. Tiolifosforihappo-0,0-distearyyli-S-4-nitro-2-trikloorimetyylifenyyli-esteri, vaaleata öljyä.

Samalla tavalla kuin esimerkissä 4 valmistettiin yhdisteitä:

15. Ditiofosforihappo-0,0-dibutyli-S-4-nitro-2-trikloorimetyylifenyyli-esteri, vaaleata öljyä.

16. Ditiofosforihappo-0-metyyli-0-butyli-S-4-nitro-2-trikloorimetyylifenyyli-esteri, vaaleata öljyä.

17. Ditiofosforihappo-0,0-didodekyyli-S-4-nitro-2-trikloorimetyylifenyyli-esteri, vaaleata öljyä.

18. Ditiofosforihappo-0-etyyli-2-iopropyli-S-4-nitro-2-trikloorimetyylifenyyli-esteri, vaaleata öljyä.

19. Ditiofosforihappo-0-disykloheksyyli-S-4-nitro-2-trikloorimetyylifenyyli-esteri, vaaleata öljyä.

Uusilla yhdisteillä on hyvä sienenmyrkkyyvaikutus ja kasvit sietävät niitä hyvin. Ne soveltuvat kasvitauteja aiheuttavien maaperän sienien, esimerkiksi *Pythium*-, *Aphanomyces*- ja *Fusarium*-lajien torjuntaan, jotka voivat aiheuttaa taimi- ja kasviaihetauteja palkokasveissa, salaattissa, juurikkaissa, puuvillassa ja muissa viljelyskasveissa. Tämän lisäksi uusia yhdisteitä voidaan käyttää tuhosienien torjuntaan, jotka vaivaat ja tuhoavat kasvien maanpäällisiä osia; ne soveltuvat erityisesti riisissä esiintyvän *Pyricularia oryzae*-sienen torjuntaan.

Keksinnön mukaiset aineet voivat ehkäistä samanaikaisesti kahden tai useamman edellä mainitun sienien kasvua. Kasvitauteja aiheuttavien sienien torjuntaan tarvittavat käyttömäärät ovat välillä 0,05 - 5 kg vaikutusainetta viljelysalan hehtaaria kohden. Uudet vaikutusaineet soveltuvat edelleen varastoidun puun ja rakennuspuun suojaamiseksi tuhoavalta tai hajoittavalta vaikutukselta, jota aiheuttavat puuta hävittävät kantasienien luokkaan kuuluvat sienet, kuten esimerkiksi *Coniophora puteana*, *Serpula lacrymans*, *Poria monticola*, *Lenzites trabea*, *Trametes versicolor*, *Armillaria mellea*, *Fomes annosus*.

Keksinnön mukaisista vaikutusaineista voidaan valmistaa tavallisia seoksia kuten liuoksia, emulsioita, suspensioita, jauheita, pastoja ja rakeita. Näitä valmistetaan tunnetulla tavalla, esim. sekoittamalla vaikutusainetta liuottimien ja/tai kantaja-aineiden kanssa, mahdollisesti käyttämällä emulgaattoreita ja dispergointiaineita, jolloin käytettäessä laimennusaineena vettä, apuliuottimina voidaan käyttää myös orgaanisia liuottimia. Tähän tarkoitukseen apuaineina tulevat pääasiallisesti kysymykseen: liuottimet kuten aromaattiset liuottimet (esim. ksyleeni, bentseeni), klooratut aromaattiset liuottimet (esim. klooribentseenit), paraffiinit (esim. maaöljyfraktiot), alkoholit (esim. metanoli, butanoli), amiinit (esim. etanoliamiini, dimetyyliformamidi) ja vesi; kantaja-aineet kuten luonnon mineraalijauheet (esim. kaoliinit, savimaat, talkki, liitu) ja synteettiset mineraalijauheet (esim. erittäin hienojakoiset piihappo-silikaatit); emulgaattorit kuten ionittomat ja anioniset emulgaattorit (esim. polyoksietyleni-rasva-alkoholi-eetterit, alkyylisulfonaatti ja aryylisulfonaatti) ja dispergointiaineet, kuten ligniini, sulfiittijätelipeät ja metyyliiselluloosa. Sienenmyrkkyyaineet sisältävät 0,1 - 95 % (painoprosenttia) vaikutusainetta

lähinnä 0,5 - 70 %. Käyttömäärät ovat halutun vaikutuksen laadusta riippuen välillä 0,05 - 5 kg vaikutusainetta hehtaaria kohden.

Reseptiseoksia, tai niistä valmistettuja käyttövalmiita valmisteita kuten liuoksia, emulsioita, suspensioita, jauheita, pastoja tai rakeita käytetään tunnetulla tavalla, esimerkiksi sinkoamalla, smuttamalla, pölyttämällä, sirottelemalla, peittaamalla tai kastelemalla.

Esimerkkejä selllaisten reseptiseosten valmistuksesta:

- I. 90 paino-osaa esimerkin 1 yhdistettä sekoitetaan 10 paino-osan kanssa N-metyyli- γ -pyrrolidonia ja saadaan liuos, joka soveltuu käytettäväksi hyvin pieninä pisaroina.
- II. 20 paino-osaa esimerkin 2 yhdistettä liuotetaan seokseen, jossa on 80 paino-osaa ksyleeniä, 10 paino-osaa 8-10:n etyleenioksidimoolin ja yhden öljyhappo-N-monoetanoliamidimoolin liittymistuotetta, 5 paino-osaa dodekyylibentseenisulfonihapon kalsiumsuolaa ja 5 paino-osaa 40:n etyleenioksidimoolin ja yhden risiiniöljymoolin liittymistuotetta. Valuttamalla ja hajoittamalla liuos hienojakoiseksi 10 000 paino-osaan vettä saadaan vesidispersio, joka sisältää 0,02 painoprosenttia vaikutusainetta.
- III. 20 paino-osaa esimerkin 1 yhdistettä liuotetaan seokseen, jossa on 40 paino-osaa sykloheksanonia, 30 paino-osaa isobutanolia, 20 paino-osaa 40:n etyleenioksidimoolin ja yhden risiiniöljymoolin liittymistuotetta. Kaatamalla ja hajoittamalla liuos 100 000 paino-osaan vettä saadaan vesidispersio, joka sisältää 0,02 painoprosenttia vaikutusainetta.
- IV. 20 paino-osaa esimerkin 3 yhdistettä liuotetaan seokseen, jossa on 25 paino-osaa sykloheksanolia, 65 paino-osaa mineraaliöljyfraktiota, jonka kiehumispiste on 210-280°C ja 10 paino-osaa 40:n etyleenioksidimoolin ja yhden risiiniöljymoolin liittymistuotetta. Kaatamalla ja hajoittamalla liuos hienojakoiseksi 100 000 paino-osaa vettä saadaan vesidispersio, joka sisältää 0,02 painoprosenttia vaikutusainetta.
- V. 20 paino-osaa esimerkin 6 yhdistettä sekoitetaan hyvin 3 paino-osan kanssa di-isobutyylinaftaliini- α -sulfonihapon natriumsuolaa, 17 paino-osan kanssa ligniinisulfonihapon natriumsuolaa, jota on saatu sulfiittijätelipeästä ja 60 paino-osan kanssa jauhemaista piihappogeeliä ja jauhetaan vasramyllyssä. Hajoittamalla seos hienojakoisesti 20 000 paino-osaa vettä saadaan suihkutettavaa liemiutetta, joka sisältää 0,1 painoprosenttia vaikutusainetta.

VI. 3 paino-osaa esimerkin 9 yhdistettä sekoitetaan perusteellisesti 97 paino-osan kanssa hienojakoista kaoliinia. Tällä tavalla saadaan pölytettä, joka sisältää 3 painoprosenttia vaikutusainetta.

VII. 30 paino-osaa esimerkin 7 yhdistettä sekoitetaan perusteellisesti seoksen kanssa, jossa on 92 paino-osaa jauhemaista piihappogeeliä ja 8 paino-osaa paraffiiniöljyä, jota ruiskutetaan piihappogeelille. Tällä tavalla saadaan vaikutusainevalmistetta, jonka tarttumiskyky on hyvä.

VIII. 40 paino-osaa esimerkin 3 vaikutusainetta sekoitetaan perusteellisesti 10 osan kanssa fenolisulfonihappo-virtsa-aine-formaldehydi-kondensaatin natriumsuolaa, kahden osan kanssa piigeeliä ja 48:n osan kanssa vettä. Saadaan stabiilia vesidispersiota. Laimentamalla 100 000 paino-osalla vettä saadaan vesidispersiota, joka sisältää 0,04 painoprosenttia vaikutusainetta.

IX. 20 osaa esimerkin 4 yhdistettä sekoitetaan perusteellisesti 2 osan kanssa dodekyylibentseenisulfonihapon kalsiumsuolaa, 8 osan kanssa rasva-alkoholi-polyglykolieetteriä, 2 osan kanssa fenolisulfonihappovirtsa-aine-formaldehydi-kondensaatin natriumsuolaa ja 68 osan kanssa parafiinista mineraaliöljyä. Saadaan stabiilia öljymäistä dispersiota.

X. Öljymäinen puunsuoja-aineen valmistamiseksi, jossa on 1 % vaikutusainetta yksi osa esimerkin 1 yhdistettä sekoitetaan 15 osan kanssa alkydihartsia, jonka joukossa on keskinkertainen määrä öljyä (20 % kiinteätä hartsia). Tämän jälkeen lisätään 45 osaa aro-maatteja sisältävää bensiinifraktiota, suodatetaan haluttaessa epäpuhtauksien poistamiseksi ja lisätään alifaattispitoista bensiinifraktiota kunnes kokonaismääräksi tulee 100 osaa.

Vastaavalla tavalla valmistetaan öljymäistä puunsuoja-ainetta, jossa on 2 % vaikutusainetta.

Tässä käyttömuodossa keksinnön mukaiset aineet voivat olla myös yhdessä muiden vaikutusaineiden, esim. rikkaruohomyrkköjen, hyönteismyrkköjen, kasvua säätelevien aineiden ja sienemyrkköjen kanssa tai sekoitettavissa myöskin lannoitteiden kanssa. Sienemyrkköjen kanssa sekoitettaessa vaikutusainespektri saadaan tällöin useissa tapauksissa suuremmaksi. Useilla tällaisilla sienemyrkköseoksilla esiintyy myös synergistisiä vaikutuksia, so. yhdistelmätuotteen sienemyrkkövaikutus on suurempi kuin yksittäisten aineosien yhteenlaskettu vaikutus.

Sienenmyrkkyjä, joita voidaan yhdistellä keksinnön mukaisten yhdisteiden kanssa, ovat esimerkiksi:

ferridimetyyliditiokarbamaatti (Ferbam),
sinkkidimetyyliditiokarbamaatti (Ziram),
mangaanietyleenidisditiokarbamaatti (Maneb)
mangaani-sinkki-etyleenidiamiini-bis-ditiokarbamaatti (Mancoceb)
sinkkietyleenibisditiokarbamaatti (Zineb),
tetrametyyllitiuramidisulfidi (Thiram),
3,5-dimetyyli-1,3,5-2H-tetrahydrotiadiatsiini-2-tioni,
sinkki-(N,N'-etyleni)-bis-ditiokarbamaatin ja N,N'-polyetyleni-
bis-(tiokarbamoyyli)-disulfidin ammoniakki-kompleksi (Metiram),
sinkki-(N,N'-propyleeni)-bis-ditiokarbamaatti (Propineb),
ainkki-(N,N'-propyleeni-bis-ditiokarbamaatin) ja N,N'-polypropylee-
nibis-(tiokarbamoyyli)-disulfidin ammoniakki-kompleksi (Methyl-Metiram);
dinitro-(1-metyyliheptyyli)-fenyylim-krotonaatti (Dinocap),
2-sek.-butyyli-4,6-dinitrofenyyli-3,3-dimetyyliakrylaatti (Binapacryl),
2-sek.-butyyli-4,6-dinitrofenyyli-isopropyylikarbonaatti,
2,4,5-trikloorifenoli,
pentakloorifenoli (PCP),
pentakloorifenolin bariumsuola (5B),
pentakloorifenyyli-asettaatti,
pentaklooribentyylialkoholi,
di-(5-kloori-2-hydroksifenyyli)-metaani (Dichlorophen),
fenyyli-(5-kloori-2-hydroksifenyyli)-metaani,
N-trikloorimetyyllitio-tetrahydroftaalihamidi (Captan),
N-trikloorimetyyllitio-ftaali-imidi (Folpet),
N-fluoridikloorimetyyllitio-ftaali-imidi,
N-(1,1,2,2-tetrakloorietyyllitio)-tetrahydroftaali-imidi (Captafol),
2-heptadekyyli-2-imidatsolinasettaatti (Glyodin),
2,4-dikloori-6-(o-kloorianiliini)-s-triatsiini (Anilazin),
dietyyliftaali-imidofosforitionaatti (Plondrel),
5-amino-1-bis-(dimetyyliamino)-fosfinyyli-3-fenyylim-1,2-triatsoli,
5-etoksi-3-trikloorimetyyli-1,2,24-tiadiatsoli,
2,3-disyaano-1,4-ditia-antrakini (Dithianon),
kinoksaliini-2,3-sykl.-tritiokarbonaatti (Thioquinox),
1-(butyylikarbamoyyli)-2-bentsimidatsoli-karbamiinihappometyyliesteri
(Benomyl),
2-metoksikarbonyyliamino-bentsimidatsoli,
2-rodaanimetyyllitio-bentstiatsoli (Busan),

4-(2-kloorifenyylihydratsoni)-3-metyyli-5-isoksatsoloni,
 1-(1,2,4-triatsolyyli-1')-1-(4'-klooridenoksi)-3,3-dimetyyli-butan-
 2-oni (Triadimefon),
 1-(1-imidstsolyyli)-2-allyylioksi-2-(2,4-dikloorifenyyli)-etaani
 (Imazalil),
 2-(0,0-dietyyli-tionofosforyyli)-5-metyyli-6-keretoksi-pyratsolo-
 (1,5a)-pyrimidiini (pyrazophos),
 pyridiini-2-tioli-1-oksidi,
 8-hydroksikinoliini tai tämän kuparisuola,
 5,5-dimetyyli-3-(3,5-dikloorifenyyli)-2,4-diokso-1,3-oksatsolidiini,
 5-metyyli-5-vinyyli-3-(3,5-dikloorifenyyli)-2,4-diokso-1,3-oksatsolidiini,
 2- $\bar{f}$ uryyli-(2) $\bar{7}$ -bentsimidatsoli,
 piperatsiini-1,4-diiyli-bis-1-(2,2,2-trikloori-etyyli)-formamidi
 (Triforine),
 2- $\bar{t}$ iatsolyyli-(4) $\bar{7}$ -bentsimidatsoli,
 5-butyli-2-dimetyyliamino-4-hydroksi-6-metyyli-pyrimidiini
 (Dimethirimol),
 bis-(p-kloorifenyyli)-3-pyridiinimetanoli
 1,2-bis-(3-etoksikarbonyyli-2-tioureido)-bentseeni (Thiophanat),
 1,2-bis-(3-metoksikarbonyyli-1-tioureido)-bentseeni (Thiophanat),
 1,2-bis-(3-metoksikarbonyyli-1-tioureido)-bentseeni (Thiophanat M),
 didejyyliguanidiiniasetaatti (Dodine),
 3- $\bar{2}$ -(3,5-dimetyyli-2-oksisykloheksyyli)-2-hydroksietyyli $\bar{7}$ -glutaari-
 imidi (Cycloheximide),
 heksaklooribentseeni,
 N-dikloorifluorimetyyllitio-NN",N"-dimetyyli-N-fenyyli-rikkihappodia-
 mididi (Dichlorfluanid),
 N-dikloorifluorimetyyllitio-N-metyyli-N'-metyyli-N'-fenyyli-rikki-
 happodiamidi,
 2,4,5,6-tetrakloori-isoftaalinitriili (Daconil),
 1-(3,4-dikloorianiliino)-1-formyyliamino-2,2,2-trikloorietaani
 (Chloraniformethan),
 2,6-dimetyyli-N-tridekyyli-morfoliini tai tämän suolat,
 2,6-dimetyyli-N-syklododekyyli-morfoliini tai tämän suolat,
 2,3-dikloori-1,4-naftokinoni,
 1,4-dikloori-2,5-dimetoksibentseeni,
 p-dimetyyliaminobentseeni-diatsonatriumsulfonaatti,
 2-kloori-1-nitro-propaani,

-plykloorinitrobentseenit kuten pentakloorinitrobentseeni,
 metyyli-isotiosyanaatti,
 trifenyyli-tina-asetatti (Fentin-acetat),
 sienenmyrkkyy-antibiootit kuten Griseofulvin tai Kasugamycin,
 metyyli-N-(2,6-dimetyyli)-N-(2-furoyyli)-alaminaatti,
 metyyli-N-(2,6-dimetyyli)-N-(2-metoksiasetyyli)-alaminaatti,
 merkaptobentstiatsoli,
 2-syaano-N- γ -(etyyliamino)karbonyyli γ -2-(metoksi-imino)-asetamidi,
 β -(4-kloorifenoksi)- α -(1,1-dimetyyli)-1H-1,2,4-triatsoli-1-etanoli,
 bentsisotiatsoloni,
 tetrafluoridiklooriasetoni,
 1-fenyyliitiosesemikarbatsidi,
 N-nitroso-sykloheksyylihydroksyyliamiini ja alumiini-suolat (Fungol),
 Bordeaux-seos,
 nikkelipitoiset yhdisteet ja rikki,

Näitä aineita voidaan sekoittaa keksinnön mukaisten sienenmyrkkyyjen joukkoon painosuhteessa 1:10 - 10:1. Haluttaessa ne voidaan lisätä myös välittömästi ennen käyttöä (säiliösekoitus).

Seuraavista esimerkeistä A-C ilmenee uusien aineiden biologisen vaikutus. Vertailuaineina olivat tällöin cis-N- γ -(trikloorimetyyli)-tio γ -4-syklohekseeni-1,2-dikarboksi-imidi (Y) (Chem.Werk, June 21, 1972, s. 46) ja tiolifosforihappo-0,0-dietyyli-S-bentsyyliesteri (Z) (US-PS 3 274 051).

A. 100 g kylvöhernenäytettä, lajiketta "Senator" peitataan huolellisesti lasipulloissa noin 5 minuutin ajan 300 mg:lla (=0,3 paino-%) peittäusainevalmisteita, joiden kuiva-aineesta 40 % on vaikutusainetta. Sen jälkeen 100 hennettä kylvetään kylvölaatikoihin 3 cm:n syvyyteen 3-5 cm:n välein kompostimaahan, joka on luonnollisella tavalla Pythium-lajin sienien, Aphanomyces-lajin sienien ja Fusarium oxysporum-sienien vahvasti saastuttamaa. Laatikot sijoitetaan kasvihuoneeseen 17-20°C:n lämpötiloihin. Kokeen kestänyt 21 päivää määritetään terveiden hernekasvien lukumäärä.

Yhdiste	..% terveitä kasveja 21 päivää
esimerkissä no	kompostimaassa olon jälkeen

2	96
8	92
9	85
Y	70
Kontrolli (käsittelemätön)	18
Kontrolli (käsittelemätön)	94
steriloitu kompostimaa	

B. Ruukuissa kasvaneiden riisinalkioiden lehdet saastutetaan keinotekoisesti sienien *Pyricularis oryzae* vesipitoisella konidio-
lietteellä. Saastuttamisen jälkeen kasveja pidetään 24 tunnin ajan
kammiossa 22-25°C:n lämpötiloissa ja ilman kosteuden ollessa suuri
(kyllästetty vesihöyryllä), ja tämän ajan kuluttua ne ruiskutetaan
tippuvan märiksi 0,1-%:sella (paino-%) vesiemulsioilla, jonka
kuiva-aineesta 80 % on vaikutusainetta ja 20 % dispergointiainetta.
Ruukut kasveineen pannaan sitten takaisin kosteaan kammioon. 5 päivän
kuluttua käsittelemättömien kontrollikasvien sairausoireet ovat
kehittyneet niin voimakkaasti, että muodostuneet lehtilaikut peittä-
vät pääosan kokonaispinta-alasta. Sienien aiheuttaman saastumisen
arviointi tapahtuu seuraavan kaavan mukaisesti: 0 = lehdissä ei saas-
tumista, porrastettuna 5:een = lehdet vahvasti saastuneet.

Yhdiste	Lehtien saastuminen sen jälkeen
esimerkissä no	kun ne on ruiskutettu 0,1-%:sella vaikutusaineella
4	1
7	1
9	0
Z	2
kontrolli (käsittelemätön)	5

C. Sienenmyrkkyvaikutuksen tutkimiseksi puuta tuhoavien sienien
Coniophora puteana ja *Trametes versicolor* osalta, nojautuen esityk-
seen DIN-Vorschrift 52 176, Blatt 1, "Prüfung von Holzschutzmitteln,
Mykologische Kurzprüfung (Klötzchenverfahren)" mäntymantopölkyille,
mitoiltaa 50 x 15 mm, siveltiin kussakin tapauksessa puun pinnan m²:ä

kohden 200 g öljymäisiä puunsuoja-ainevalmisteita, jotka sisälsivät 1 ja 2 % vaikutusainetta. Neliviikkoisen varastoinnin jälkeen käsiteltyt pölkyt pantiin yhdessä käsittelemättömien kanssa lasikaukaloihin, joissa oli koeksientä *Coniophora puteana* tai *Trametes versicolor* ravintoaagarissa. Kaukaloita haudottiin sen jälkeen ilmastoindussa tilassa 22°C:n lämpötilassa ja ilman suhteellisen kosteuden ollessa 70 %. Kolmikuukautisen koeajan jälkeen pölkyistä poistettiin niihin tarttunut sienirihmasto ja kuivattiin. Tämän jälkeen todettiin puun vaurioitumisen määrä.

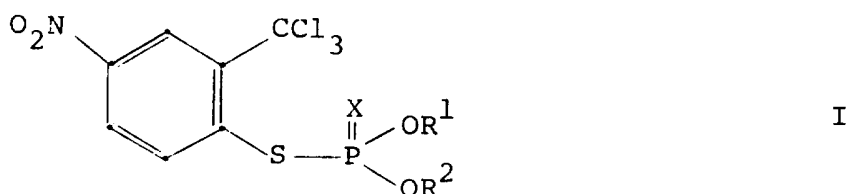
Yhdiste esimerkissä no	% yhdistettä valmisteessa	Sienivaurion määrä kolmikuukauti- sen koeajan jälkeen	
		<i>Coniophora puteana</i>	<i>Trametes versicolor</i>
1	1	1	1
2	2	1	1
3	1	1	1
	2	1	1
5	1	1	1
	2	1	1
Kontrolli (vain liuotinta ilman vaikutusainetta)	-	3a/4b	3b

Arviointikaava:

1 vahingoittumaton, 2a paikoitellen vähäistä vaurioitumista, 2b kaikkialla vähäistä vaurioitumista, 3a paikoitelleen voimakasta vaurioitumista, 3b kaikkialla voimakasta vaurioitumista, 4a paikoitellen täydellistä tuhoutumista, 4b kaikkialla tuhoutuminen täydellistä.

Patenttivaatimukset

1. Fungisideina käyttökelpoiset tiolifosforihappo-S-4-nitro-2-trikloorimetyylifenyyliesterit, joiden kaava on I



jossa X on happi- tai rikkiatomi ja R^1 ja R^2 , jotka voivat olla samoja tai erilaisia, tarkoittavat 1-18 hiiliatomia sisältävää alkyyliryhmää tai 5-18 hiiliatomia sisältävää sykloalkyyliryhmää.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tiolifosforihappo-O,O-dimetyyli-S-4-nitro-2-trikloorimetyylifenyyliesteri.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen ditiofosforihappo-O,O-dimetyyli-S-4-nitro-2-trikloorimetyylifenyyliesteri.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tiolifosforihappo-O,O-dietyyli-S-4-nitro-2-trikloorimetyylifenyyliesteri.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen ditiofosforihappo-O,O-dietyyli-S-4-nitro-2-trikloorimetyylifenyyliesteri.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tiolifosforihappo-O,O-dipropyyli-S-4-nitro-2-trikloorimetyylifenyyliesteri.

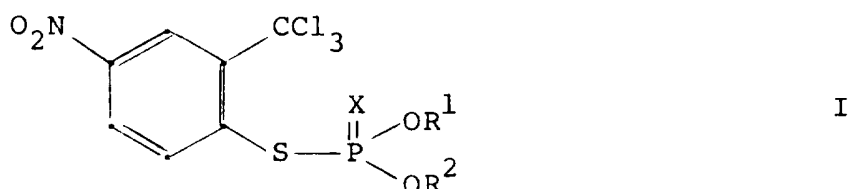
7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tiolifosforihappo-O-metyyli-O-sykloheksyyli-S-4-nitro-2-trikloorimetyylifenyyliesteri.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tiolifosforihappo-O,O-di-n-butyyli-S-4-nitro-2-trikloorimetyylifenyyliesteri.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tiolifosforihappo-O,O-didodekyyli-S-4-nitro-2-trikloorimetyylifenyyliesteri.

Patentkrav

1. Såsom fungicider användbara tiolfosforsyra-S-4-nitro-2-triklormetylfenylestrar med formeln I



vari X är en syre- eller svavelatom och R^1 och R^2 , vilka kan vara lika eller olika, betecknar en alkylgrupp med 1-18 kolatomer eller en cykloalkylgrupp med 5-18 kolatomer.

2. Tiolfosforsyra-O,O-dimetyl-S-4-nitro-2-triklormetylfenylester enligt patentkravet 1.

3. Ditiofosforsyra-O,O-dimetyl-S-4-nitro-2-triklormetylfenylester enligt patentkravet 1.

4. Tiolfosforsyra-O,O-dietyl-S-4-nitro-2-triklormetylfenylester enligt patentkravet 1.

5. Ditiofosforsyra-O,O-dietyl-S-4-nitro-2-triklormetylfenylester enligt patentkravet 1.

6. Tiolfosforsyra-O,O-dipropyl-S-4-nitro-2-triklormetylfenylester enligt patentkravet 1.

7. Tiolfosforsyra-O-metyl-O-cyklohexyl-S-4-nitro-2-triklormetylfenylester enligt patentkravet 1.

8. Tiolfosforsyra-O,O-di-n-butyl-S-4-nitro-2-triklormetylfenylester enligt patentkravet 1.

9. Tiolfosforsyra-O,O-didodecyl-S-4-nitro-2-triklormetylfenylester enligt patentkravet 1.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

—