



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

196257

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
A 01 N 57/10

(22) Přihlášeno 13 12 74

(21) (PV 8572-74)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 14 12 73
(73 45627) a od 23 10 74 (74 40587)
Francie

(40) Zveřejněno 29 06 79

(45) Vydáno 15 12 82

(72)
Autor vynálezu

DUCRET JACQUES ing.,
LACROIX GUY, LYON a
GAULLIARD JEAN-MICHEL ing., ORLIENAS (Francie)

(73)
Majitel patentu

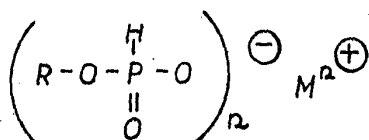
PEPRO SOCIÉTÉ POUR LE DÉVELOPPEMENT ET LA VENTE DE
SPÉCIALITÉS CHIMIQUES, LYON (Francie)

(54) Fungicidní prostředek

1

Předmětem vynálezu je fungicidní prostředek na bázi monoesterů kyseliny fosfonové (nebo fosfonátů) a jejich solí. Tyto sloučeniny se někdy též nazývají monoalkyl-(aryl-)fosforitany.

Zejména se vynález týká prostředku, který je vhodný pro použití proti parazitickým houbám na rostlinách a který obsahuje jako účinnou složku nejméně jednu sloučeninu obecného vzorce



kde

R znamená popřípadě halogenovaný alkylový zbytek s 1 až 8 atomy uhlíku, alkoxyalkylový, alkenylový nebo alkinylový zbytek se 2 až 5 atomy uhlíku, fenylový zbytek, benzylový zbytek nebo tetrahydrofurfurylový zbytek.

M znamená atom vodíku, amoniový kation, amoniový kation substituovaný 1 až 4 alkylovými nebo hydroxyalkylovými skupi-

2

nami obsahujícími 1 až 5 atomů uhlíku nebo substituovaný 1 až 2 cyklohexylovými zbytky, nebo fenylovým zbytkem, nebo kation kovů ze skupiny zahrnující alkalické kovy, s výhodou sodík a draslík, kovy alkalických zemin, s výhodou hořčík, barium, vápník a vícemocné kovy, jako jsou s výhodou zinek, mangan, dvojmocná a třímocná měď, železo, nikl, hliník a

n je celé číslo, rovné mocnosti M.

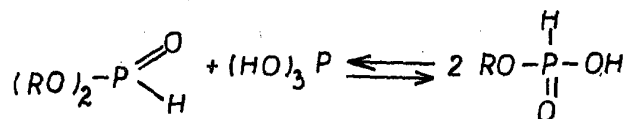
Některé z těchto sloučenin jsou již známy. V. V. Orlovski a kol. popisují v časopisu Ž. obšč. chim. sv. 42, str. 1924 (1972) přípravu četných solí monoalkylfosforitanů a zejména monoethylfosforitany s kovovými nebo ve větší či menší míře substituovanými amoniiovými kationty, ačkoliv neuvádějí okolnost, že tyto sloučeniny mají fungicidní vlastnosti.

Nyní bylo zjištěno, že sloučeniny podle vynálezu se vyznačují vynikajícími fungicidními vlastnostmi, zejména pokud jde o různé druhy padlí, jako je padlí révy vinné, padlí tabáku a padlí chmelové.

Tyto sloučeniny se mohou připravit dále uvedenými obecnými postupy (srov. Houben-Weyl, sv. XII/2).

Za prvé je možno fosfonáty připravit přesterifikováním dialkylfosfonátu kyselinou fosforitou [E. E. Nifantev, L. P. Levitan,

Chemical Abstracts 1107e [1966]] podle schématu

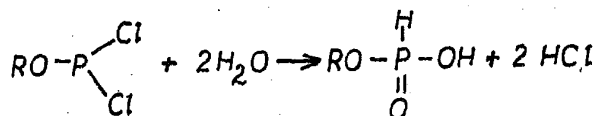


O-ethylfosfonát se připraví takto: ekvimolární směs O,O-diethylfosfonátu a kyseliny fosforité se zahřívá po 6 hodin při teplotě 150 °C. V kvantitativním výtěžku se získá kapalina o indexu $n_D^{20} = 1,4211$ a o hustotě $d = 1,0043$ (20 °C).

Tímto postupem je rovněž možno připravit tyto sloučeniny: O-methylfosfonát, O-n-hexylfosfonát, O-isooktylfosfonát, O-n-nonylfosfonát,

O-n-decylfosfonát, O-n-dodecylfosfonát, O-n-hexadecylfosfonát, O-cyklohexylfosfonát, O-fenylfosfonát a O-benzylfosfonát.

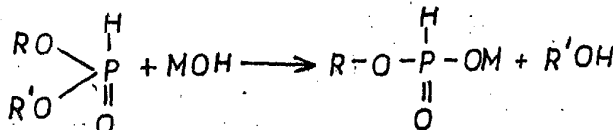
Estery podle vynálezu je rovněž možno získat (viz Houben—Weyl, sv. XII/2, str. 6) hydrolýzou dichloridu kyseliny fosforité dvěma ekvivalenty vody podle reakčního schématu



Zejména je možno tímto postupem připravit O-oktylfosfonát.

Pokud jde o soli, je možno je připravit nejméně dvěma postupy: První z těchto postu-

pů (srov. Houben—Weyl, sv. XII, str. 7) zahrnuje hydrolýzu nebo zmýdelnění O,O-di-alkylfosfonátu podle reakčního schéma



Tento postup je obzvláště vhodný pro přípravu solí alkalických kovů a amoniových solí.

I — soli alkalických kovů a amoniové soli

Zmýdelnění se provádí minerální nebo organickou zásadou ve vodném roztoku. Trvání reakce je v rozmezí 1 až 4 hodin při teplotě od teploty okolí po teplotu zpětného toku (ve vodném prostředí). Získané sloučeniny, které jsou kapalinami nebo pevnými látkami zpravidla rozpustnými ve vodě, se izolují odstraněním vody a případného rozpouštění.

O-ethylfosfonát se připraví takto: Jeden ekvivalent hydroxidu sodného ve vodněalkoholickém roztoku se přikape za míchání k vodněalkoholickému roztoku O,O-diethylfosfonátu. Po dvou hodinách stání se alkohol a voda odstraní destilací za sníženého tlaku na vodní lázni. Pevný zbytek se překrystaluje z bezvodého alkoholu.

Teplota tání: vyšší než 300 °C, výtěžek 68 procent.

Pro $C_2H_5O_3NaP$

vypočteno:

18,18 % C, 4,54 % H, 23,45 % P

nalezeno:

18,18 % C, 4,63 % H, 23,38 % P

Tímto postupem se připraví tyto soli:

O-methylfosfonát sodný t. t. 125 °C
O-n-propylfosfonát sodný t. t. 195 až 196 °C
O-isopropylfosfonát sodný t. t. 132 až 133 °C
O-n-butylfosfonát sodný t. t. 178 °C
O-n-oktylfosfonát sodný t. t. 167 °C
O-n-dodecylfosfonát sodný t. t. 100 °C
O-n-hexadecylfosfonát sodný t. t. 52 °C

Amoniové soli se připraví postupem, popsaným pro O-ethylfosfonát amonný:

0,036 molu O,O-diethylfosfonátu se roz-

pustí ve 25% vodném roztoku čpavku. Po 1 hodině stání se roztok odpaří za sníženého tlaku na vodní lázni. Zpočátku gumovitý a bezbarvý zbytek krystaluje. Krystalizací ze směsi ethanolu a acetonu se získají bezbarvé jehličkovité krystaly.

Výtěžek: 87 %, t. t. 99 až 100 %.
Pro $C_2H_{10}NO_3P$

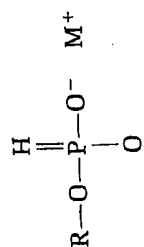
vypočteno:

18,90 % C, 7,87 % H, 11,02 % N,
24,41 % P

nalezeno:

18,93 % C, 7,90 % H, 11,10 % N,
24,29 % P

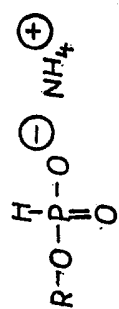
Jiné soli alkalických kovů, jejichž vlastnosti a popřípadě zvláštní podmínky při přípravě jsou uvedeny v následující tabulce, se získají změnou zmýdelňovací zásady a/nebo alkylového zbytku ve výše popsáném postupu.



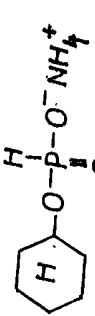
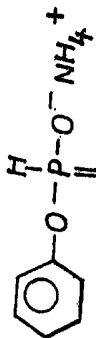
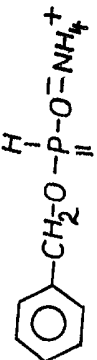
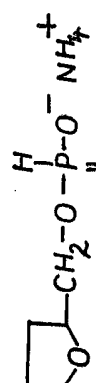
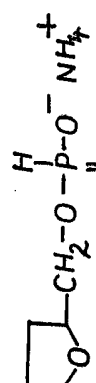
R	M	Empirický vzorec	Fyzikální vlastnosti	Analýza, % vypočteno	nalezeno	Poznámky
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$	Na	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NaO}_3\text{P}$	bílá hygroskopická rozpustná pevná látka	C 30,00 H 6,25 Na 14,38 P 19,38	29,84 6,29 14,29 19,22	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2- \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Na	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NaO}_3\text{P}$	bílá hygroskopická rozpustná pevná látka	C 30,00 H 6,25 Na 14,38 P 19,38	29,84 6,30 14,13 19,37	
$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Na	$\text{C}_3\text{H}_8\text{NaO}_4\text{P}$	bílá hygroskopická rozpustná pevná látka	C 22,22 H 4,94 Na 14,20 P 19,14	22,16 5,05 14,16 19,20	
CH_3CH_2-	K	$\text{C}_2\text{H}_6\text{KO}_3\text{P}$	t. t. 139 °C rozpustná látka	C 16,4 H 4,05 K 26,4 P 20,9	16,3 4,11 26,31 20,86	Reakce s hydroxi- dem draselným ve vodněalkoholickém roztoku při 45 °C



Empirický vzorec	Fyzikální vlastnosti	Výtěžek %	Analýza, %	
			vypočteno	nalezeno
$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{NH}_4^+ \\ \\ \text{O} \end{array} $	CH ₃ NO ₃ P	79	C 10,62 H 7,08 N 12,39 P 27,43	10,76 7,02 12,37 27,30
$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{NH}_4^+ \\ \\ \text{O} \end{array} $	C ₃ H ₁₂ NO ₃ P	100	C 25,53 H 8,51 N 9,93 P 21,99	25,76 8,66 9,93 21,67
$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{NH}_4^+ \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{O} \end{array} $	C ₃ H ₁₂ NO ₃ P	31	C 25,53 H 8,51 N 9,93 P 21,99	25,71 8,76 9,98 21,96
$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{NH}_4^+ \\ \\ \text{O} \end{array} $	C ₄ H ₁₄ NO ₃ P	81	C 30,97 H 9,03 N 9,03 P 20,00	30,94 9,03 8,94 20,10
$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{NH}_4^+ \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{O} \end{array} $	C ₄ H ₁₄ NO ₃ P	99	C 30,97 H 9,03 N 9,03 P 20,00	30,97 9,17 8,96 19,94
$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}-\text{C}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{NH}_4^+ \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array} $	C ₄ H ₁₄ NO ₃ P	62	C 31,00 H 9,03 N 9,03 P 20,00	31,04 9,05 9,18 20,13



Chemical structure	Empirický vzorec	Fyzikální vlastnosti	Výtěžek %	Analýza, % vypočteno	nalezeno
$\begin{array}{c} n-C_4H_9 \\ \\ CH-CH_2-O-P(=O)(OH)-O^- \\ \\ C_2H_5 \end{array} \quad NH_4^+$	$C_8H_{22}NO_3P$	—	82	C 45,50 H 10,43 N 6,64 P 14,69	44,26 10,08 6,79 15,10
$CH_3-(CH_2)_5-O-P(=O)(OH)-O^- \quad NH_4^+$	$C_6H_{18}NO_3P$	—	34	C 39,30 H 9,85 N 7,65 P 16,92	37,19 9,80 7,78 17,89
$Cl-CH_2-CH_2-O-P(=O)(OH)-O^- \quad NH_4^+$	$C_2H_9ClNO_3P$	—	62	C 14,87 H 5,57 N 8,67 P 19,20	14,78 5,69 8,70 19,19
$CH_3O-CH_2-CH_2-O-P(=O)(OH)-O^- \quad NH_4^+$	$C_3H_{12}NO_4P$	t. t. 56,5 °C	79	C 22,93 H 7,65 N 8,92 P 19,75	22,87 7,65 8,89 19,90
$CH_2=CH-CH_2-O-P(=O)(OH)-O^- \quad NH_4^+$	$C_3H_{10}NO_3P$	hygroskopická látka	80	C 25,90 H 7,19 N 10,07 P 22,30	25,83 7,30 10,10 22,22
$CH \equiv C-CH_2-O-P(=O)(OH)-O^- \quad NH_4^+$	$C_3H_8NO_3P$	t. t. 69 °C rozpustná látka	74	C 26,20 H 5,84 N 10,20 P 22,60	26,26 5,84 10,24 22,53

$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{RO}-\text{P}-\text{O}^{\ominus} \text{M}^{\oplus} \\ \\ \text{O} \end{array}$		Empirický vzorec	Fyzikální vlastnosti	Výtěžek %	Analýza, %	
			t. t. 204 °C	100	vypočteno	nalezeno
		C ₆ H ₁₂ NO ₃ P			C	39,78
					H	8,84
					N	9,14
					P	7,61
		C ₆ H ₁₀ NO ₃ P	t. t. 148 °C	90	C	41,0
			rozpustná látka		H	5,7
					N	17,7
					P	8,0
		C ₇ H ₁₂ NO ₃ P	t. t. 153 °C	41	C	44,4
					H	6,3
					N	7,4
					P	16,4
		C ₈ H ₁₂ NO ₃ P	t. t. 94 °C	78	C	32,80
					H	7,65
					N	7,65
					P	16,92
		C ₈ H ₁₂ NO ₃ P			C	33,29
					H	7,86
					N	7,26
					P	15,39

II — Substituované amoniové soli

a.) Alkanolamoniové a alkylaminové soli
Příprava monoethanolamoniové soli kyseliny O-ethylfosfonové

0,05 molu O,O-diethylfosforitanu se vlije do vodného roztoku 1 ekvivalentu monoethanolaminu. Reakce probíhá po 1 hodinu při teplotě 50 °C. Odpařením vody se získá ve vodě rozpustná olejovitá kapalina.

Výtěžek 35 %, $n_D^{20} = 1,4595$.

Pro $C_4H_{11}NO_4P$

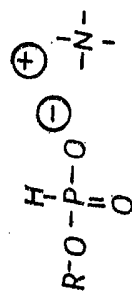
vypočteno:

28,1 % C, 8,2 % H, 18,1 % P

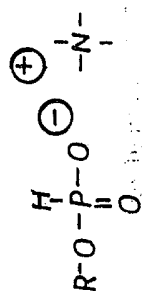
nalezeno:

28,16 % C, 8,2 % H, 18,22 % P

Týmž postupem se připraví podobné sloučeniny, jejichž vlastnosti jsou uvedeny v dále uvedené tabulce. Ve všech případech jsou výtěžky vyšší než 85 %.

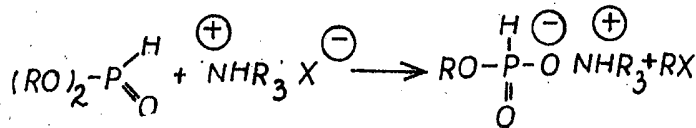


R	Empirický vzorec	Fyzikální vlastnosti	Analýza, % vypočteno	Analýza, % nalezeno	Poznámka
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	olejovitá kapalina $n_D^{20} = 1,4535$ rozpustná	C 32,4 H 8,65 N 7,56 P 16,75	32,20 9,16 7,44 16,56	zahřívání k varu pod zpětným chladičem po 30 min. v aceto- nitrilu
CH_3CH_2-	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	olejovitá kapalina $n_D^{20} = 1,4715$	C 33,5 H 8,38 N 6,83 P 14,4	33,23 8,29 6,70 14,27	zahřívání k varu pod zpětným chladičem po 30 minut ve vodě
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	olejovitá kapalina $n_D^{20} = 1,4675$ rozpustná	C 36,7 H 8,74 N 6,12 P 13,5	34,16 9,03 5,63 12,39	zahřívání k varu pod zpětným chladičem po 1,5 hodiny ve vodě
CH_3CH_2-	$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$	t. t. 50 °C rozpustná látka	C 37,1 H 8,5 N 5,4 P 11,95	37,19 8,30 5,3 12,16	zahřívání k varu pod zpětným chladičem po 1 hodinu ve vodě
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$	t. t. 40 °C	C 39,58 H 8,8 N 5,12 P 11,3	39,81 8,98 5,30 11,11	zahřívání k varu pod zpětným chladičem po 1,5 hodiny ve vodě
C_2H_5-	 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{NO}_3\text{P}$	t. t. 62 °C rozpustná látka	C 43,7 H 6,9 N 6,9 P 15,3	47,26 7,05 6,96 15,32	— zahřívání k varu pod zpět- ným chladičem po 30 minut ve vodě — překrystalování z acetonu



R	Empirický vzorec	Fyzikální vlastnosti	Analýza, % vypočteno	Analýza, % nalezeno	Poznámka
		t. t. 88°C rozpusťná látka	C H N P	49,9 7,06 6,36 14,36	— zahřívání k varu pod zpětným chladičem po 4 hodiny ve vodě — překrystalování z toluenu
isoC ₃ H ₇ —					
CH ₃ CH ₂ —	NH ₂ (CH ₃) ₂	olejovitá kapalina n _D ²⁰ = 1,4295 rozpusťná	C H N P	34,58 10,08 10,08 22,3	— zahřívání při 60 °C po 1 hod.

Jiný způsob přípravy alkylamoniových solí zahrnuje reakci amoniumhalogenidu s di-



[srov. Orlovskij a kol., Ž. Organ. Chim., SSSR, 1972, svazek 42, str. 1924 až 27].

Tímto postupem je možno připravit tyto sloučeniny:

- monoethylamoniovou sůl kyseliny O-ethylfosfonové
- diethylamoniovou sůl kyseliny O-ethylfosfonové
- triethylamoniovou sůl kyseliny O-ethylfosfonové

b) Kvartérní amoniové soli

Příprava tetramethylamoniové soli kyseliny O-methylfosfonové

0,05 molu O,O-dimethylfosforitanu se přidá k ekvivalentnímu množství trimethylaminu v acetonovém roztoku. Reakční směs se udržuje po 2 hodiny při teplotě 50 až 60 °C. Odpařením acetonu se získá vysoce hygroskopická vodorozpustná pevná látka. Výtěžek 77 %.

Pro $C_5H_{16}NO_3P$

vypočteno:

35,5 % C, 9,47 % H, 8,28 % N,
18,35 % P

nalezeno:

35,5 % C, 9,22 % H, 8,22 % N,
18,48 % P

Stejným postupem se získá příslušný O-ethylový a O-isopropylový derivát, přičemž se O,O-dimethylfosforitan nahradí jednak O-methyl-O-ethyl-, jednak O-methyl-O-isopropylfosforitanem. Reakce se provádí v acetonitrilu při teplotě 70 až 100 °C. Získané pevné látky se překrystalují z acetonu.

Tetramethylamoniová sůl kyseliny O-ethylfosfonové

výtěžek 94 %, teplota tání 134 °C.

Pro $C_5H_{18}NO_3P$

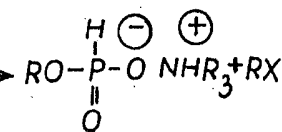
vypočteno:

39,4 % C, 9,84 % H, 7,65 % N,
16,95 % P

nalezeno:

39,38 % C, 9,40 % H, 7,80 % N,
16,90 % P

alkylfosforitanem podle reakčního schématu



Tetramethylamoniová sůl kyseliny O-isopropylfosfonové

Výtěžek 92 %, teplota tání 153 °C.

Pro $C_7H_{20}NO_3P$

vypočteno:

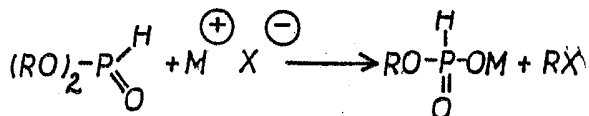
42,6 % C, 10,15 % H, 7,11 % N,
15,7 % P

nalezeno:

42,8 % C, 10,26 % H, 7,13 % N,
15,9 % P

III — Soli dvojmocných kovů

Halogenid kovu se nechá reagovat s dialkylfosforitanem podle reakčního schématu



[Srov. Orlovskij a kol. Ž. Organ. Chim., sv. 42, str. 1924 až 1972].

Tímto způsobem se připraví O-ethylfosfonát vápenatý.

Směs 11 g (0,01 molu) chloridu vápenatého a 2,8 g (0,02 molu) O,O-diethylfosfonátu se za míchání zahřívá po 2 hodiny při teplotě 110 až 130 °C. Pak se směs ochladí, čímž se získá sraženina, která po odfiltrování a promytí skýtá bílé krystaly o bodu tání nad 420 °C. Výtěžek 96 %.

Pro $C_4H_{12}O_6P_2Ca$

vypočteno:

18,6 % C, 1,5 % H

nalezeno:

19,12 % C, 1,98 % H

Náhradou výchozí soli je možno podobným způsobem připravit tyto soli:

O-ethylfosfonát barnatý

O-ethylfosfonát zinečnatý

O-ethylfosfonát zinečnatý

K suspenzi 0,1 molu kysličníku hořečnatého ve 100 ml destilované vody se přidají 0,2 molu O,O-diethylfosforitanu. Exotermní reakce probíhá za míchání po 2 hodiny při teplotě 50 °C. Po filtraci se z filtrátu odpa-

Ří voda, čímž zbývá bílá pevná látka, která se promyje acetone a vysuší.

Výtěžek: 100 %, t. t. nad 300 °C.

Pro $C_4H_{12}MgO_6P_2$

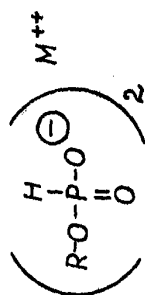
vypočteno:

19,83 % C, 4,96 % H, 10,02 % Mg,
25,63 % P

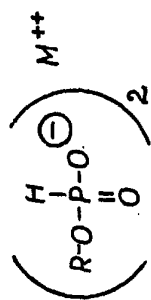
nalezeno:

19,90 % C, 5,22 % H, 9,96 % Mg,
25,60 % P

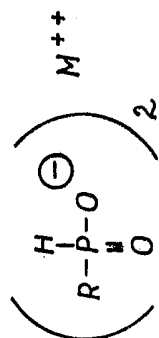
V níže uvedené tabulce jsou uvedeny charakteristické vlastnosti (vzhled, t. t., rozpustnost ve vodě) a analýzy jiných alkylfosfonátů kovů, získaných tímž způsobem, jako v předchozím příkladu. Pokud není jinak uvedeno, jsou výtěžky vyšší než 70 %, přičemž většina výtěžků je kvantitativních. U solí manganu je kysličník kovu jako výchozí látka nahrazen uhličitanem.

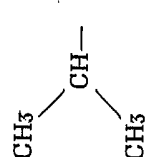
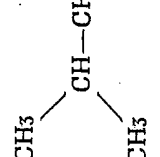
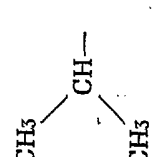


R	M	Empirický vzorec	Fyzikální vlastnosti	Analýza, % vypočteno	Analýza, % nalezeno	Poznámky
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Mg	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{MgO}_6\text{P}_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$	pevná bílá látka t. t. vyšší než 300 °C rozpustná	C 23,52 H 6,55 Mg 7,85 P 20,30	23,50 6,36 7,93 20,27	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Mg	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{MgO}_6\text{P}_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$	pevná bílá látka t. t. 126 °C	C 26,62 H 5,92 Mg 8,9 P 22,9	26,6 5,9 9,1 22,8	— analýza se vzta- huje na bez- vodou sůl — reakční teplota 80 °C
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-$	Mg	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{MgO}_6\text{P}_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$	pevná rozpustná bílá látka	C 28,74 H 7,20 Mg 7,20 P 18,56	28,70 7,13 7,37 18,56	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Mg	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{MgO}_6\text{P}_2$	pevná rozpustná bílá látka	C 32,21 H 6,71 Mg 8,05 P 20,81	31,99 6,94 7,98 20,66	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Mg	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{MgO}_6\text{P}_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$	pevná rozpustná bílá látka	C 28,74 H 7,20 Mg 7,20 P 18,56	28,63 7,16 7,29 18,70	
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2-$	Mg	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{MgO}_6\text{P}_2$	pevná rozpustná bílá látka	C 23,84 H 5,30 Mg 7,95 P 20,53	23,76 5,30 7,98 20,40	
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Ca	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{CaO}_6\text{P}_2$	pevná rozpustná bílá látka	C 25,17 H 5,59 Ca 13,99 P 21,68	24,96 5,90 13,74 21,56	



R	M	Empirický vzorec	Fyzikální vlastnosti	Analýza, %		Poznámky
				vypočteno	nalezeno	
$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$	Ca	$\text{CaH}_{16}\text{CaO}_6\text{P}_2$	pevná bílá látka t. t. nad 300 °C	C 25,17 H 5,59 Ca 13,99 P 21,68	25,06 6,10 13,87 21,63	reakční teplota 60 až 70 °C
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-$	Ca	$\text{CaH}_{20}\text{CaO}_6\text{P}_2$	pevná rozpustná bílá látka	C 30,57 H 6,37 Ca 12,74 P 19,75	30,79 6,29 12,69 19,60	
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$	Ca	$\text{CaH}_{20}\text{CaO}_6\text{P}_2$	pevná rozpustná bílá látka	C 30,57 H 6,37 Ca 12,74 P 19,75	30,66 6,16 12,74 19,74	
$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Ca	$\text{CaH}_{20}\text{CaO}_6\text{P}_2$	pevná rozpustná bílá látka	C 30,57 H 6,37 Ca 12,74 P 19,75	30,60 6,43 12,90 19,59	
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2-$	Ca	$\text{CaH}_{16}\text{CaO}_6\text{P}_2$	pevná rozpustná bílá látka	C 22,64 H 5,03 Ca 12,58 P 19,50	22,63 5,16 12,57 18,98	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHCH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	Ca	$\text{CaH}_{36}\text{CaO}_6\text{P}_2, 1,5 \text{ H}_2\text{O}$	pevná bílá látka, málo rozpustná	C 42,40 H 8,60 Ca 13,68 P 8,83	42,40 8,06 12,50 8,03	výtěžek 25 %
CH_3-CH_2-	Mn	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{MnO}_6\text{P}_2$	pevná rozpustná bílá látka t. t. 136 °C	C 17,6 H 4,4 Mn 20,1 P 22,7	17,4 4,3 19,9 22,7	zahřívání pod zpětným chladičem



R	M	Empirický vzorec	Fyzikální vlastnosti	Analýza, %		Poznámky
				vypočteno	nalezeno	
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	Mn	C ₆ H ₁₆ MnO ₆ P ₂	pevná rozpustná bílá látka	C 23,92 H 5,31 Mn 18,27 P 20,59	23,79 5,37 18,19 20,57	zahřívání pod zpětným chladičem
	Mn	C ₆ H ₁₆ MnO ₆ P ₂ , 2 H ₂ O	pevná rozpustná bílá látka	C 21,59 H 5,94 Mn 16,32 P 18,40	21,50 5,60 16,50 18,32	
CH ₃ (CH ₂) ₃ -	Mn	C ₈ H ₂₀ MnO ₆ P ₂	pevná rozpustná narůžovělá látka	C 29,17 H 6,08 Mn 16,71 P 18,84	29,56 5,76 16,79 18,80	
	Mn	C ₈ H ₂₀ MnO ₆ P ₂ , H ₂ O	pevná rozpustná narůžovělá látka	C 27,70 H 6,34 Mn 15,85 P 17,88	27,76 6,12 15,72 17,78	výtěžek 55 %
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	Zn	C ₆ H ₁₆ O ₆ P ₂ Zn	velmi viskózní rozpustná kapalina	C 23,30 H 5,17 Zn 21,03 P 20,06	23,01 5,16 21,20 20,16	
	Zn	C ₆ H ₁₆ O ₆ P ₂ Zn	velmi viskózní rozpustná kapalina	C 23,30 H 5,17 Zn 21,03 P 20,06	23,16 5,06 21,19 20,03	

IV — Soli získané dvojí výměnou kationtu

a) Syntéza přes sůl baria

O-n-butylfosfonát zinečnatý

Ve 150 ml destilované vody se rozpustí 0,05 molu O-n-butylfosfonátu a 0,05 molu hydroxidu barnatého. Vyloučí se O-n-butylfosfonát barnatý. Pak se přidá roztok 0,05 molu heptahydrátu síranu zinečnatého ve 20 ml destilované vody, čímž se vyloučí síran barnatý, který se oddělí filtrací nebo odstředěním. Čirý filtrát se odpaří do sucha, čímž se získá viskózní kapalina, která se vysuší za sníženého tlaku. Tato kapalina je rozpustná ve vodě.

Výtěžek: 82 %.

Pro $C_8H_{20}O_6P_2Zn$

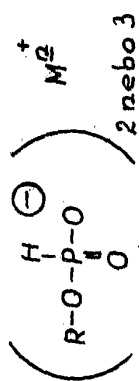
vypočteno:

28,31 % C, 5,89 % H, 19,17 % Zn,
18,28 % P

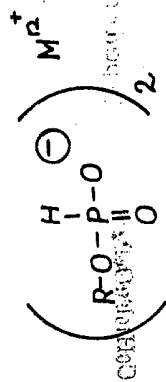
nalezeno:

28,16 % C, 5,96 % H, 19,46 % Zn,
18,28 % P

Sloučeniny, jejichž charakteristické vlastnosti jsou uvedeny v dále zařazené tabulce, se získají výše popsaným postupem, přičemž se změní buď alkylový zbytek nebo kov. Pokud není jinak uvedeno, jsou výtěžky vyšší než 70 %.



R	M	Empirický vzorec	Fyzikální vlastnosti	Analýza, % vypočteno	Poznámka
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}-$ CH_3	Zn^{++}	$\text{CaH}_{20}\text{O}_6\text{P}_2\text{Zn}$	velmi viskózní, rozpustná kapalina	C 28,31 28,16 H 5,89 5,95 Zn 19,17 19,54 P 18,28 18,06	
CH_3 $\text{CH}-\text{CH}_2-$ CH_3	Zn^{++}	$\text{CaH}_{20}\text{O}_6\text{P}_2\text{Zn}$	velmi viskózní, rozpustná kapalina	C 28,31 28,12 H 5,89 6,03 Zn 19,17 19,54 P 18,28 18,19	
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{CH}-$ CH_3	Mn^{++}	$\text{CaH}_{20}\text{MnO}_6\text{P}_2$	pevná, rozpustná slabě narůžovělá látka	C 29,17 28,99 H 6,08 6,11 Mn 16,71 17,11 P 18,84 18,74	
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2-$	Mn^{++}	$\text{CaH}_{18}\text{MnO}_6\text{P}_2$	pevná rozpustná látka	C H Mn P	
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2-$	Zn^{++}	$\text{CaH}_{16}\text{ZnO}_6\text{P}_2$	pevná rozpustná látka	C H Zn P	
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2-$	Al^{+++}	$\text{CaH}_{24}\text{AlO}_9\text{P}_3$	pevná rozpustná látka	C H Al P	
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2-$	Fe^{++}	$\text{CaH}_{16}\text{FeO}_6\text{P}_2$	pevná rozpustná látka	C H Fe P	



R	M	Empirický vzorec	Fyzikální vlastnosti	Analýza, %		Poznámka
				vypočteno	nalezeno	
CH ₃ CH ₂	Cu ⁺⁺	C ₄ H ₁₂ CuO ₆ P ₂	bod tání nad 300 °C	C 17,05 H 4,30 Cu 22,55 P 22,0	17,08 4,30 21,80 21,32	

b) Ze sodné soli

O-isopropylfosfonát hlinitý

Připraví se O-isopropylfosfonát sodný. K roztoku 0,18 molu této sloučeniny ve 150 ml destilované vody se přidá roztok 0,06 molu dusičnanu hlinitého s 9 molekulami vody ve 30 ml destilované vody, čímž se vyloučí O-n-propyl-fosfonát hlinitý. Sraženina se odstředí, promyje vodou a acetone, načež se vysuší za sníženého tlaku, čímž se získá bílá pevná ve vodě nerozpustná látka.

Výtěžek: 60 %, t. t. nad 300 °C.

Pro $C_9H_{24}AlO_9P_3$

vypočteno:

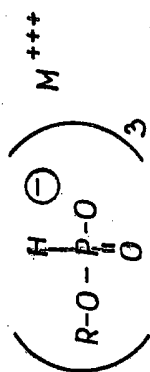
27,27 % C, 6,06 % H, 6,82 % Al,
23,48 % P

nalezeno:

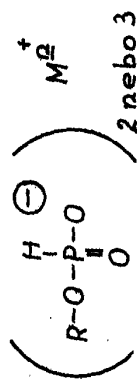
27,19 % C, 6,28 % H, 6,90 % Al,
23,50 % P

V níže zařazené tabulce jsou uvedeny sloučeniny, připravené obdobně touže metodou z O-alkylfosfonátu sodného. Železité soli se získají náhradou dusičnanu hlinitého dusičnanem železitým.

V tabulce jsou rovněž uvedeny charakteristické vlastnosti těchto sloučenin. Pokud není jinak uvedeno, jsou výtěžky vyšší než 70 %.



R	M ⁺⁺⁺	Empirický vzorec	Fyzikální vlastnosti	Analýza, % vypočteno	Analýza, % nalezeno	Poznámka	
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	Al ⁺⁺⁺	C ₉ H ₂₄ AlO ₉ P ₃	pevná bílá látka t. t. nad 300 °C nerozpustná	C H Al P			
CH ₃ (CH ₂) ₃ -	Al ⁺⁺⁺	C ₁₂ H ₃₀ AlO ₉ P ₃	pevná bílá látka t. t. nad 300 °C nerozpustná	C H Al P	32,88 6,85 6,16 21,23	32,69 6,84 6,18 20,99	
CH ₃ CH ₂ -CH- CH ₃	Al ⁺⁺⁺	C ₁₂ H ₃₀ AlO ₉ P ₃	pevná bílá látka t. t. nad 300 °C nerozpustná	C H Al P	32,88 6,85 6,16 21,23	32,76 6,98 6,19 21,19	
CH ₃ CH-CH ₂ - CH ₃	Al ⁺⁺⁺	C ₁₂ H ₃₀ AlO ₉ P ₃	pevná bílá látka t. t. nad 300 °C nerozpustná	C H Al P	32,88 6,85 6,16 21,23	32,73 6,94 6,14 21,24	
CH ₃ -CH ₂ -	Al ⁺⁺⁺	C ₆ H ₁₈ AlO ₉ P ₃	pevná bílá látka t. t. nad 300 °C nerozpustná	C H Al P	20,3 5,09 7,6 26,3	20,41 5,09 7,64 26,24	
CH ₃ -CH ₂ -	Ni ⁺⁺	C ₄ H ₁₂ NiO ₆ P ₂	t. t. nad 300 °C	C H Ni P	17,3 4,3 27,10 22,4	15,29 4,63 21,2 17,87	působením bromidu ni- kelnatého na ethylfos- fonát sodný v bezvodém alkoholu produkt obsahuje 11 % NiBr ₂



R	M ⁺⁺⁺	Empirický vzorec	Fyzikální vlastnosti	Analýza, % vypočteno	Poznámka
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	Fe ⁺⁺⁺	C ₉ H ₂₄ FeO ₉ P ₃	pevná bílá látka t. t. nad 300 °C nerozpustná	C 25,41 H 5,84 Fe 13,17 P 21,88	25,36 5,92 13,16 21,88
CH ₃ -CH-CH ₃	Fe ⁺⁺⁺	C ₉ H ₂₄ FeO ₉ P ₃	pevná bílá látka t. t. nad 300 °C nerozpustná	C 25,41 H 5,64 Fe 13,17 P 21,88	25,24 5,46 13,30 21,88
CH ₃ -(CH ₂) ₃ -	Fe ⁺⁺⁺	C ₁₂ H ₃₀ FeO ₉ P ₃	pevná bílá látka t. t. nad 300 °C nerozpustná	C 30,83 H 6,42 Fe 11,99 P 19,91	30,90 6,10 12,10 19,88
CH ₃ -CH ₂ -CH-CH ₃	Fe ⁺⁺⁺	C ₁₂ H ₃₀ FeO ₉ P ₃	bílá pevná nerozpustná látka o t. t. nad 300 °C	C 30,83 H 6,42 Fe 11,99	30,90 6,13 11,98
CH ₃ -CH-CH ₂ -CH ₃	Fe ⁺⁺⁺	C ₁₂ H ₃₀ FeO ₉ P ₃	bílá pevná nerozpustná látka o t. t. nad 300 °C	C 30,83 H 6,42 Fe 11,99	30,94 6,12 12,08 20,01

V — Soli železa

O-ethylfosfonát železitý

Tato sloučenina se připraví postupem, popsaným v časopisu Chem. Ber. 90, str. 811, zahrnujícím reakci chloridu železitého s 3 ekvivalenty kyseliny ethylfosforité. Po filtraci a promytí se získá pevná látka o teplotě tání nad 300 °C.

Pro: $C_6H_{16}FeO_9P_3$

vypočteno:

18,80 % C, 4,70 % H, 14,60 % Fe,
24,3 % P

nalezeno:

18,90 % C, 3,80 % H, 14,63 % Fe,
24,2 % P

O-(2-chlorethyl)-fosfonát železitý

Tato sloučenina se získá výše popsaným postupem podle Orlovského, jen se místo hydroxidu sodného použije chloridu železitého. Železitě soli fosfonátu je možno připravit tímto způsobem, například O-(2-chlorethyl)fosfonát železitý, který se rozkládá při teplotě přibližně 135 °C.

Pro: $C_6H_{15}Cl_3FeO_9P_3$

vypočteno:

14,8 % C, 3,04 % H, 21,9 % Fe,
19,1 % P

nalezeno:

14,78 % C, 3,019 % H, 21,77 % Fe,
18,78 % P

Dále uvedené příklady dokládají fungicidní vlastnosti těchto sloučenin:

- 1 — O-methylfosfonát amonný
- 2 — O-ethylfosfonát amonný
- 3 — O-ethylfosfonát sodný
- 4 — O-ethylfosfonát vápenatý
- 5 — O-n-propylfosfonát amonný
- 6 — O-isopropylfosfonát amonný
- 7 — O-n-butylfosfonát amonný
- 8 — O-n-hexylfosfonát amonný
- 9 — O-[(2-ethyl)-n-hexyl]fosfonát amonný
- 10 — O-n-oktylfosfonát sodný
- 11 — O-n-dodecylfosfonát sodný
- 12 — O-n-hexadecylfosfonát sodný
- 13 — O-allylfosfonát amonný
- 14 — O-methoxyethylfosfonát amonný
- 15 — O-cyklohexylfosfonát amonný
- 16 — O-benzylfosfonát amonný
- 17 — O-tetrahydrofurfurylfosfonát amonný
- 18 — O-methylfosfonát sodný
- 19 — tetramethylamoniová sůl kyseliny O-methylfosfonové

- 20 — dicyklohexylamoniová sůl kyseliny O-methylfosfonové
- 21 — O-ethylfosfonát draselný
- 22 — O-ethylfosfonát hořečnatý
- 23 — O-ethylfosfonát barnatý
- 24 — O-ethylfosfonát zinečnatý
- 25 — O-ethylfosfonát manganatý
- 26 — O-ethylfosfonát hlinitý
- 27 — O-ethylfosfonát železitý
- 28 — O-ethylfosfonát měďnatý
- 29 — O-ethylfosfonát nikelnatý
- 30 — O-n-propylfosfonát hořečnatý
- 31 — O-isopropylfosfonát sodný
- 32 — O-isopropylfosfonát vápenatý
- 33 — O-isopropylfosfonát hlinitý
- 34 — O-n-butylfosfonát sodný
- 35 — O-n-butylfosfonát vápenatý
- 36 — O-sek.butylfosfonát amonný
- 37 — O-sek.butylfosfonát hlinitý
- 38 — O-n-[(2-ethyl)-n-hexyl]fosfonát vápenatý
- 39 — O-methoxyethylfosfonát sodný
- 40 — O-methoxyethylfosfonát hořečnatý
- 41 — O-propargylfosfonát amonný
- 42 — O-fenylfosfonát amonný

Příklad 1

Zkouška na peronospoře révy vinné (Plasmopara viticola in vivo)

a) Preventivní ošetření

Listy rostlin révy (druh Gamay), pěstované v kořenáčích, se na spodní straně postříkají za použití stříkací pistole vodnou suspenzí smáčecího prášku tohoto složení:

- | | |
|---|------------|
| — Zkoušená aktivní látka | 20 hmot. % |
| — deflokulační činidlo (lignosulfát vápenatý) | 5 hmot. % |
| — smáčecí činidlo (alkylarylsulfonát sodný) | 1 hmot. % |
| — plnivo (křemičitan hlinitý) | 74 hmot. % |

v požadovaném zředění, obsahujícím zkoušenou aktivní látku v žádané dávce. Každá zkouška se třikrát opakuje.

Po 48 hodinách se rostliny infikují tím, že se spodní plochy listů postříkají vodnou suspenzí spor hub, o koncentraci 80 000 jednotek/ml.

Kořenáče se pak umístí do inkubátoru o teplotě 20 °C a 100% relativní vlhkosti vzduchu na dobu 48 hodin.

Výsledek zkoušky se zjišťuje 9 dní po infekci.

Zjistí se, že za těchto podmínek při dávce 0,5 g/litr skýtají sloučeniny 1 až 9, 11 až 22, 24, 26 až 30, 32 až 38 a 40 až 42 úplnou ochranu, zatímco sloučeniny 23, 25, 31 a 39 skýtají dobrou ochranu.

Rovněž se zjistí, že žádná ze zkoušených sloučenin není ani v nejmenším fytotoxická.

b) Ošetření po infikování

Postupuje se jako v odst. a), jen se rostliny nejprve infikují a pak teprve ošetří zkoumanou účinnou látkou; po uplynutí 9 dnů po infikování se zjišťuje výsledek zkoušky.

Za těchto podmínek se zjistí, že v dávce 1 g/litr sloučeniny 1 až 8, 10 až 29, 31, 32, 36 a 40 až 42 zcela zastaví vývoj peronospor na rostlinách révy vinné.

c) Systemická zkouška kořenovou absorpcí

Několik rostlin révy vinné (druhu Gamay), jednotlivě zasazených v kořenáčích obsahujících vermikulit a živný roztok, se postříká 40 ml roztoku, obsahujícího 0,5 g/litr zkoušené látky. Po 2 dnech se réva infikuje vodnou suspenzí, obsahující 100 000 spor/ml peronospor (Plasmopara viticola). Infikované rostliny se pak ponechají po 48 hodin v místnosti o teplotě 20 °C a se 100% relativní vlhkostí vzduchu. Stupeň zamoření se zjišťuje po uplynutí 9 dnů ve srovnání s kontrolními rostlinami, které byly postříkány 40 ml destilované vody.

Zjistí se, že za těchto podmínek skýtají sloučeniny 1 až 18, 20 až 35 a 37 až 42 v dávce 0,5 g/litr, při absorpci kořeny, úplnou ochranu listům révy proti peronospoře, což zřetelně dokládá systemickou povahu těchto sloučenin.

Příklad 2

Zkouška proti peronospoře révy vinné ve volné přírodě

Skupiny 5 vinných keřů (druhu Gamay) se v období od 5. července do 20. srpna postříkají každý 8. den vodným roztokem, obsahujícím 200 g/h aktivní látky, a v jednom případě smáčitelným práškem tohoto složení:

— Aktivní látka (sloučenina)	50 hmot. %
— lignosulfát vápenatý (deflokulační činidlo)	5 hmot. %
— alkylarylsulfonát sodný	1 hmot. %
— kyslíčník křemičitý (proti tvoření hrudek)	5 hmot. %
— kaolin (plnivo)	39 hmot. %

Peronospora (Plasmopara viticola) se objevuje počínaje 24. červencem. Přirozená infekce je značná. V srpnu se keře postříkují tak, že listy se stále udržují vlhké. Napadení houbou je značné a v září podporuje růst houby ještě obzvlášť vlhké počasí.

Koncem října se zjistí počet peronosporou napadených oblastí v každé parcele na listech, které byly účinně ošetřeny.

Zjistí se, že za těchto podmínek se kontrolují rostliny, vztaženo na jednu parcelu, vyznačují 136 oblastmi napadenými houbou, zatímco na parcelách, kde rostliny by-

ly ošetřeny sloučeninami č. 2, 3, 4, 21, 22, 26, 31 a 39, se zamoření houbou vůbec nevyskytuje.

Kromě toho se na výhoncích, které nebyly ještě přítomny, když byly rostliny ošetřeny, vyskytne jen několik málo oblastí napadených houbou, vztaženo na jednu parcelu, což dostatečně potvrzuje systemický charakter zkoušených sloučenin, zjištěný při skleníkových zkouškách.

Příklad 3

Zkouška na tabáku

Skupiny 5 rostlin tabáku (PB 91) se ošetří 15. června smáčitelným práškem, obsahujícím 160 g/litr manebu (80 %), 300 g/litr O-ethylfosfonátu sodného a 300 g/litr O-ethylfosfonátu hořečnatého (50 %). Pro kontrolní účely se jedna skupina ponechá neošetřená.

Po 48 hodinách se rostliny uměle infikují peronosporou tabákovou, načež se jemně postříkají vodou. Toto ošetření se pak opakuje jednou týdně.

12. srpna se provede vyhodnocení s počítáním houbou napadených oblastí v každé skupině. Výsledky jsou uvedeny v tabulce:

Látka	Počet houbou napadených míst v každé skupině
Kontrolní skupina	48
maneb	4
O-ethylfosfonát sodný	2
O-ethylfosfonát hořečnatý	1

Z jiných zkoušek vyplývá, že uvedené dvě sloučeniny podle vynálezu jsou též účinné proti této houbě při ošetření po napadení rostlin, a že mají systemický účinek.

Příklad 4

Zkoušky na sazenicích Avocado

Sazenice Avocado (Persea indica) se vysadí do půdy, zamořené houbou Phytophthora cinnamomi, načež se půda postříká roztokem obsahujícím 3 g/litr O-ethylfosfonátu hlinitého. Některé rostliny se ponechá neošetřené jako kontrola. Po 20 dnech se zjistí, že za těchto podmínek jsou kořeny kontrolních rostlin úplně zničeny, zatímco 90 % kořenů ošetřených rostlin je zdravých.

Příklad 5

Zkouška na ananasovníku

Mladé rostlinky ananasovníku se infikují houbou Phytophthora parasitica, dále se po 48. hodinách ošetří postříkáním roztokem

obsahujícím 0,5 g/l O-ethylfosfonátu vápenatého. Po 30 dnech se zjistí, že u ošetřených rostlin je růst houby dokonale potlačen, zatímco kontrolní rostliny jsou zamořeny.

Příklad 6

Zkouška na jahodovnicích

10 rostlin jahodovníku (druhu Surprise des Halles) se ošetří ponořením na jednu hodinu do vodného roztoku, obsahujícího 0,2 % O-isopropylfosfonátu vápenatého, načech se osuší a pak se 14. června vysadí do půdy, uměle zamořené houbou *Phytophthora cactorum*. Bezprostředně po tom a pak vždy jednou za 8 dní až do 18. července se rostliny stříkají stejným roztokem, což odpovídá celkovému použití 0,5 g aktivní látky na jednu rostlinu.

Jako kontrolních rostlin se použije sazenic, ošetřených ponořením do vody a postříkem vodou.

Za těchto podmínek se 24. července zjistí, že ochrana ošetřených rostlin jahodovníku je dokonalá, zatímco 76 % kontrolních sazenic uhynulo.

Příklad 7

Zkouška na jamajském pepři

10 rostlin jamajského pepře (druhu Yolo wonder), které již byly vysazeny ve volné přírodě, se 27. června přesadí do kořenáčů s prstí uměle zamořenou fytoftorovou hnilobou papriky (*Phytophthora capsici*). Ihned po přesazení a pak vždy jednou každých 8 dní až do 18. července se rostliny postříkají vodným roztokem, obsahujícím O-ethylfosfonát zinečnatý, tak, že každá rostlina je celkem ošetřena 0,5 g účinné látky.

Jako kontrola slouží rostliny postříkané vodou.

Za těchto podmínek se zjistí, že koncem srpna se na žádné z ošetřených 10 rostlin nákaza nevyskytuje, zatímco kontrolní rostliny do 25. července všechny uhynuly.

Všechny tyto příklady přesvědčivě dokládají význačný fungicidní účinek sloučenin podle vynálezu, a to jednak systemický účinek proti peronosporě, který zabraňuje i zastavuje růst peronosporý révy vinné, jednak proti určitým fytoftorovým nákazám.

Bylo však též zjištěno, že sloučeniny podle vynálezu jsou velice účinné proti jiným typům parazitních hub, jako jsou

Guignardia bidwellii u révy vinné,
Pseudoperonospora humuli,
Bremia lactucae,
Phytophthora infestans,
Peronospora sp.,
Phytophthora palmivora,
Phytophthora phaseoli,
Phytophthora megasperma,
Phytophthora drechsteri a jiným hou-

bám *Phytophthora* sp., u rostlin mírného i tropického klimatu, jako jsou tabák a zejména užitkové a okrasné rostliny, dále cibule, zelená paprika, rajské jablíčko, bob, sójový bob, citrus, kakaovník, kokosová palma, kaučukovník.

Jsou proto sloučeniny podle vynálezu obzvláště vhodné pro preventivní nebo kurativní ošetření rostlin napadených houbovými nákazami, zejména nákazami vyvolanými houbami tříd *Phycomycetes* a *Ascomycetes* u uvedených druhů zeleniny, avšak obecněji též pro použití v zemědělství, v zahradnictví, při pěstování rostlin i okrasných rostlin, avšak zejména pro použití ve vinařství.

Sloučenin podle vynálezu je možno s výhodou použít ve vzájemných směsích nebo ve směsích s jinými známými fungicidy, jako jsou dithiokarbamáty kovů (maneb, zineb, mancozeb), zásadité soli nebo hydroxidy mědi (oxychlorid, oxysulfát), (tetrahydro)ftalimidy (captan, captafol, folpel), N-(1-butylkarbamoyl)-2-benzimidazoly, methylkarbamát (benomyl), 1,2-di-(3-methoxy nebo ethoxy)-karbonyl-2-thioureidobenzenu (thiof-anáty), methyl-2-benzimidazolkarbamát, atd., buď k doplnění rozsahu účinnosti sloučenin podle vynálezu nebo ke zvýšení jejich persistence.

Rovněž bylo zjištěno, že sloučeniny podle vynálezu se mohou mísit s jinými fungicidními, protiperonosporovými deriváty fosforu, zejména s 2-hydroxy-1,3,2-dioxafosfolány, β-hydroxyethylfosforitany a kyselinou fosforitou a jejími solemi.

Dávky, v nichž se sloučeniny podle vynálezu používají, mohou kolísat v širokých mezích podle virulence houby a klimatických podmínek. Obvykle jsou vhodné dávky v rozmezí 0,01 až 5 g/litr aktivní látky.

Pro aplikaci v praxi se sloučeniny podle vynálezu zřídka používají jako takové. Místo toho se obvykle používají v prostředcích, které zpravidla obsahují nosič a/nebo povrchově aktivní činidlo kromě účinné látky podle vynálezu.

Nosičem se v této souvislosti rozumí anorganická nebo organická, přírodní nebo syntetická látka, s níž se účinná látka mísí, aby se usnadnilo její použití k ošetření rostlin, semen nebo půdy, nebo její doprava či manipulace s ní. Nosičem může být pevná látka (hlíny, přírodní nebo syntetické křemičitany, pryskyřice, vosky, pevná hnojiva) nebo kapalina (voda, alkoholy, ketony, ropné frakce, chlorované uhlovodíky, zkapalněné plyny).

Povrchově aktivním činidlem může být iontový nebo neiontový emulgátor, disperzní nebo smáčecí činidlo, jako jsou například soli polyakrylových a ligninsulfonových kyselin, kondenzáty ethylenoxidu s mastnými alkoholy, mastnými kyselinami nebo mastnými aminy.

Sloučeniny podle vynálezu se mohou po-

užit v prostředcích, připravených ve formě smáčitelných prášků, rozpustných prášků, popraší, granulátů, roztoků, emulgovatelných koncentrátů, emulzí, suspenzních koncentrátů a aerosolů.

Smáčitelné prášky podle vynálezu se mohou připravit tak, že obsahují 20 až 95 hmot. % účinné látky, a obvykle obsahují, kromě pevného nosiče, až 5 hmot. % smáčecího činidla, 3 až 10 hmot. % disperzního činidla a popřípadě až 10 hmot. % nejméně jednoho stabilizátoru a/nebo jiných přísad, jako jsou penetrační činidla, adheziva, nebo činidla proti tvorbě shluků, barviva atd.

Jako příklad složení smáčitelného prášku je možno uvést:

— účinná látka	50 %
— lignosulfát vápenatý (deflokulační činidlo)	5 %
— aniontové smáčecí činidlo	1 %
— kysličník křemičitý (proti tvorbě shluků)	5 %
— kaolin (plnivo)	39 %

Prášky rozpustné ve vodě se získají smísením 20 až 95 hmot. % aktivní látky, až 10 hmot. % činidla proti tvorbě shluků, a

zbytek tvoří ve vodě rozpustné plnivo, většinou sůl.

Jako příklad složení rozpustného prášku je možno uvést:

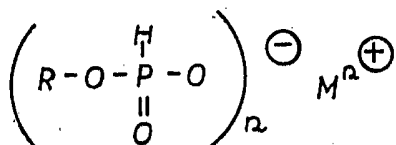
— účinná látka	70 %
— aniontové smáčecí činidlo	0,5 %
— kysličník křemičitý, (proti tvorbě shluků)	5 %
— síran sodný (rozpustné plnivo)	24,5 %

Do rozsahu vynálezu jsou zahrnuty i vodné disperze a emulze, například prostředky získané zředěním smáčitelného prášku nebo emulgovatelného koncentrátu podle vynálezu vodou. Tyto emulze mohou být druhu voda v oleji nebo olej ve vodě, a mohou mít hustotu konzistenci, podobající se konzistenci majonézy.

Prostředky podle vynálezu mohou obsahovat ještě jiné přísady, například ochranné koloidy, adheziva nebo zahušťovače, thixotropní činidla, stabilizátory nebo sequestranty, jakož i jiné účinné látky, známé svými pesticidními vlastnostmi, zejména akaricidy nebo insekticidy.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Fungicidní prostředek proti houbám napadajícím rostliny, vyznačující se tím, že kromě inertního nosiče a obvyklých přísad obsahuje jako účinnou látku nejméně jednu sloučeninu obecného vzorce



kde

R znamená popřípadě halogenovaný alkylový zbytek s 1 až 8 atomy uhlíku, alkoxyalkylový, alkenylový nebo alkinylový zbytek se 2 až 5 atomy uhlíku, fenylový zbytek, benzylový zbytek nebo tetrahydrofurfurylový zbytek,

M znamená atom vodíku, amoniový kation, amoniový kation substituovaný 1 až 4 alkylovými nebo hydroxyalkylovými skupinami obsahujícími 1 až 5 atomů uhlíku nebo 1 až 2 cyklohexylovými zbytky nebo fenylovým zbytkem, nebo kation kovu ze skupiny zahrnující alkalické kovy, s výhodou sodík a draslík, kovy alkalických zemin, s výhodou hořčík, bariem, vápník a vícemocné kovy jako jsou výhodně zinek, mangan, dvojmocná a trojmocná měď, železo, nikl, hliník, a n je celé číslo, rovnající se mocnství M.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce uvedeného v bodu

1, u níž M znamená amoniový kation, substituovaný 1 až 4 alkylovými zbytky nebo hydroxyalkylovými zbytky obsahujícími 1 až 5 atomů uhlíku, nebo 1 až 2 cyklohexylovými zbytky nebo fenylovým zbytkem.

3. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce uvedeného v bodu 1, kde M znamená kation alkalického kovu.

4. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce uvedeného v bodu 1, kde M znamená kation kovu alkalických zemin.

5. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce uvedeného v bodu 1, kde M znamená kation kovu ze skupiny zahrnující zinek, mangan, dvojmocnou a trojmocnou měď, dvojmocné a trojmocné železo, nikl a hliník.

6. Prostředek podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce uvedeného v bodu 1, kde R znamená popřípadě halogenovaný nebo nitrovaný alkylový zbytek s 1 až 8 atomy uhlíku, popřípadě halogenovaný alkenylový nebo alkinylový zbytek, alkoxyalkylový zbytek, alkenoxyalkylový zbytek, u kterýchžto čtyř druhů zbytků obsahuje každá z uhlíkových částí 1 až 5 atomů uhlíku.

7. Prostředek podle bodu 6, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce uvedeného v bodu

1, kde R znamená alkylový zbytek, halogenovaný alkylový zbytek s 1 až 4 atomy uhlíku, allylový, propargylový, allyloxylový nebo alkoxyalkylový zbytek, obsahující 2 až 3 atomy uhlíku.

8. Prostředek podle bodu 7, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce uvedeného v bodu 1, kde R znamená ethylový zbytek.

9. Prostředek podle bodu 7, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce uvedeného v bodu 1, kde R znamená isopropylový zbytek.

10. Prostředek podle bodu 8, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje O-ethylfosfonát sodný.

11. Prostředek podle bodu 8, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje O-ethylfosfonát vápenatý.

12. Prostředek podle bodu 8, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje O-ethylfosfonát hlinitý.

13. Prostředek podle bodu 8, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje O-ethylfosfonát hořečnatý.

14. Prostředek podle bodu 8, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje O-ethylfosfonát zinečnatý.

15. Prostředek podle bodu 8, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje O-ethylfosfonát mědný.

16. Prostředek podle bodu 8, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje O-ethylfosfonát mědnatý.

17. Prostředek podle bodu 9, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje O-isopropylfosfonát sodný.

18. Prostředek podle bodu 9, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje O-isopropylfosfonát vápenatý.

19. Prostředek podle bodu 9, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje O-isopropylfosfonát hlinitý.

20. Prostředek podle bodu 9, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje O-isopropylfosfonát hořečnatý.

21. Prostředek podle bodu 9, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje O-isopropylfosfonát zinečnatý.

22. Prostředek podle bodu 9, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje O-isopropylfosfonát mědný.

23. Prostředek podle bodu 9, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje O-isopropylfosfonát mědnatý.