

УСПЕХИ ХИМИИ

Т. XLII

1973 г.

Вып. 9

УДК 547.451

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ФУНГИЦИДЫ

A. Ф. Грапов и Н. Н. Мельников

В обзоре рассмотрено применение органических соединений фосфора в качестве сельскохозяйственных фунгицидов. Отмечены тенденции развития научных исследований в этой области, приведены данные по механизму действия некоторых препаратов.

Библиография — 263 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1681
II. Производные фосфористой и фосфинистых кислот	1682
III. Фосфины и соли фосфония	1682
IV. Кислоты тетракоординированного фосфора и их соли	1683
V. Эфиры кислот тетракоординированного фосфора	1683
VI. Амиды кислот фосфора	1689

I. ВВЕДЕНИЕ

Новой перспективной областью применения органических соединений фосфора в народном хозяйстве является использование их в качестве фунгицидов и гербицидов¹⁻⁸.

Первые работы, в которых отмечалось микробиологическое действие органических соединений фосфора, относятся к началу 40-х годов, однако систематическое изучение их фунгицидных и бактерицидных свойств началось значительно позднее⁹⁻¹¹. К 1972 г. фосфорорганическим фунгицидам посвящено уже 450 публикаций, некоторые препараты получили практическое применение, другие проходят испытания в качестве экспериментальных фунгицидов.

К настоящему времени основные успехи фосфорсодержащих фунгицидов относятся к борьбе с заболеваниями риса, вызываемыми грибами *Piricularia* и *Pellicularia sasaki*. Снижение урожайности риса вследствие заболевания растений пирикуляриозом в странах Юго-Восточной Азии достигает 10%. В Японии, вследствие энергичных мер по защите риса от болезней, потери снизились до 3%. Тем не менее, они оцениваются в 250—350 тыс. т риса в год, при общем урожае 12—14 млн. т.^{12, 13}.

Основными препаратами для борьбы с пирикуляриозом риса в Японии являются фосфорные фунгициды (китацин, китацин-П, инезин, хинозан, церезин) и антибиотики (касугамицин, бластицидин). Промышленное производство этих препаратов началось в 1966 г.¹⁴, в 1970 г. производство китацина и китацина-П суммарно составило 1600 т, хинозана — 700 т.

Соединения фосфора, обладающие микробиологической активностью, обладают самыми различными химическими свойствами. Среди них встречаются потенциальные алкилирующие, ацилирующие и фосфорилирующие агенты, окислители, восстановители, комплексообразователи. Эти факты указывают на неоднозначный характер их действия на грибную клетку.

Успехи химии фосфорсодержащих инсектицидов во многом связаны с созданием надежной модели механизма инсектицидного действия. Для механизма фунгицидного действия такая модель не создана до сих пор. В связи с разнохарактерным действием фосфорорганических препаратов на грибную клетку, вероятно, требуется разработка не одной, а нескольких моделей. К сожалению, биохимических работ по изучению действия фосфорных препаратов на процессы в грибной клетке, практически нет.

Основная масса сведений о фунгицидном действии органических производных фосфора сосредоточена в патентных материалах. Настоящий обзор охватывает литературу только за период 1967—1971 гг. включительно, так как более ранние данные по этому вопросу рассмотрены в обзоре⁴.

II. ПРОИЗВОДНЫЕ ФОСФОРИСТОЙ И ФОСФОНИСТЫХ КИСЛОТ

Фунгицидная и бактерицидная активность производных трехвалентного фосфора связана, по-видимому, с их восстановительными свойствами⁴.

Диалкил-, дициклогексил-, дифенил- и *bis*-(фенилэтил) фосфиниты обладают бактерицидным и бактериостатистическим действием^{15, 16}. Гермицидные свойства проявляют и циклогексиламмониевые, пиперидиниевые и фурфуриламмониевые соли О-метил- и О-фенилфосфористой кислоты¹⁷. Отмечена также высокая фунгицидная активность в борьбе с фитопатогенными грибами, а также в качестве антисептиков для защиты древесины триарил-, *tris*-(нафтилметил), и *tris*-(α -цианпентахлорбензил) фосфитов^{19, 20, 21}, динитрофенилфениленфосфитов²², а также смеси О- β -аминоэтилфосфита и N- β -оксиэтиламидофосфита, полученной из диметилфосфористой кислоты и моноэтаноламина¹⁸.

Ангидриды фенилфосфонистой и арилсульфокислот и О,О-диалкил-О-триметилстанилфосфиты запатентованы в качестве средств борьбы с *Pellicularia sasaki* на рисе^{23, 24}.

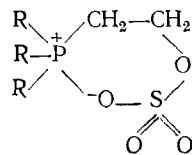
III. ФОСФИНЫ И СОЛИ ФОСФОНИЯ

Замещенные фосфины обладают невысокой фунгицидной активностью.

Tris-(дифенилфосфино)хлорметан в концентрации 30—100 мг/л уничтожает споры *Venturia inaequalis* на яблоневых саженцах²⁵. В качестве гермицидных препаратов запатентованы триалкилстанилоксиэтилдиалкилфосфины²⁶.

Соли триалкилбензил- и триарилбензилфосфония, тетракис-(α -оксибензил) и тетракис-(ариламино) фосфония значительно эффективнее подавляют рост патогенных микроорганизмов, чем фосфины и аминофосфины^{27—31}. Так, соли триалкилбензилфосфония подавляют прорастание спор *Alternaria solani*, *Monilinia fructicola* и *Stemphylium sarcinaeforme*, они эффективны в борьбе с анtrakнозом и увяданием листьев томатов²⁹. На активность и избирательность действия оказывает сильное влияние строение как катионной, так и анионной части молекулы. Например, соли трифенилалкилфосфония с тио- и дитиофосфорными анионами по действию на грибы *Alternaria* и *Botrytis* в несколько раз превосходят соответствующие соли с неорганическими анионами³⁰. К недостаткам этой группы веществ следует отнести значительную фитоцидность препаратов, что ограничивает возможности применения их в растениеводстве⁴.

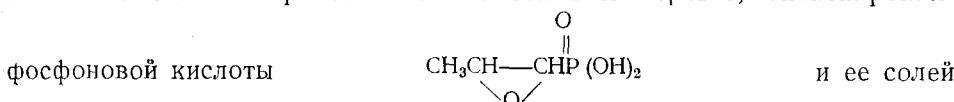
Фосфониевые цвиттер-ионы, полученные взаимодействием триалкилфосфинов с циклическими сульфатами, подавляют рост *Bacillus subtilis* и *Pullularia pullulans*³².



IV. КИСЛОТЫ ТЕТРАКООРДИНАЦИОННОГО ФОСФОРА И ИХ СОЛИ

О-Алкил-, О-арил- и О,О-диарилфосфорные кислоты и их соли обладают умеренной фунгицидной активностью против грибов *Fusarium*, *Phytophthora*, *Pythium* и *Aspergillus*^{33–36}. Например, О-додецил-О-1-диэтиламинопропил-2-фосфорная кислота предохраняет от плесневения растения огурцов в тепличных условиях при дозе 2 кг/га³². В качестве гермицидов запатентованы соли алкиламинометилфосфоновой, N-замещенных α-аминобензилфосфорных, фосфаниловой и дифторфосфаниловой кислот, а также N-лаурил-(хлорметиламидофосфонат)лауриламмония^{37–39}.

Исследования по изучению микробиологического действия 1,2-эпоксипропилфосфоновой кислоты и ее солей проведены в лабораториях фирмы Мерк. Сама кислота в концентрации 0,01% полностью подавляет прорастание спор *Macrosporium sarcinaeforme* и *Sclerotinia fructicola*⁴⁰⁻⁴⁵. Синтез геометрических и оптических изомеров 1,2-эпоксипропил-

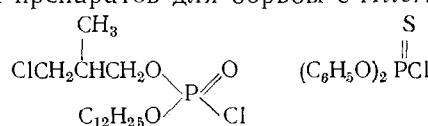


может быть осуществлен взаимодействием формилфосфонатов и замещенных этилидов⁴⁶, термолизом диоксаланил-4-фосфоната натрия⁴⁷, реакцией α -оксипропионового альдегида с трехбромистым фосфором и последующей перегруппировкой⁴⁸, окислением винилфосфонатов⁴⁹ и другими методами^{44, 50–53}.

V. ЭФИРЫ КИСЛОТ ТЕТРАКООРДИНАЦИОННОГО ФОСФОРА

Галоидангидриды О-алкил- или О-арилфосфорных и тиофосфорных кислот вследствие своей малой стабильности редко используются как фосфорорганические пестициды.

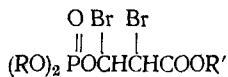
Однако некоторые из них запатентованы в качестве действующего начала фунгицидных препаратов для борьбы с *Alternaria* и *Tilletia*.^{35, 54}



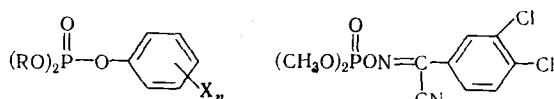
Эфиры фосфорной кислоты, как правило, обладают умеренной функциональностью. Из них следует отметить галоидвинилфосфаты, получаемые по реакции Перкова из триалкилфосфитов и α -галоидкарбонильных соединений⁵⁵⁻⁵⁷.



O-1,2-дигалоид-2-карбалкоксиалкил-O,O-диалкилфосфаты могут быть использованы в качестве почвенных фунгицидов и проправителей семян для борьбы с корневыми гнилями. Их синтез осуществлен присоединением брома по двойной связи соответствующих винилфосфатов⁵⁸:

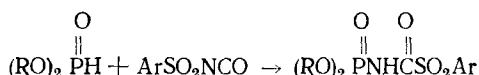


Фунгицидной активностью обладают также нитробензиловые, пентахлорфениловые, цианфениловые и галоидцианфениловые эфиры диалкилфосфорных кислот⁵⁹⁻⁶¹, а также диметилфосфат оксими 3,4-дихлорфенилглиоксилонитрилла⁶².



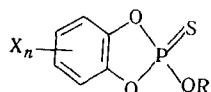
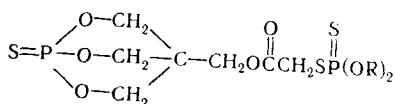
Последний препарат эффективно уничтожает обитающие в почве грибы *Fusarium oxysporum*, *Pythium debarianum*, *Rhizoctonia solani* и *Sclerotium rolfsii*.

Среди эфиров фосфоновых и фосфиновых кислот, испытанных в качестве фунгицидов, можно отметить O,O-диалкил-1,2-эпоксиалкилфосфонаты⁶³⁻⁶⁵. O-галоидфенил-O-алкилфенилфосфонаты^{69, 67}, O,O-диалкилгалоидбензилфосфонаты⁶⁸ и замещенные амидины диалкоксифосфинидихлоруксусной кислоты⁶⁹. Эти препараты эффективны в борьбе с различными грам-отрицательными и грам-положительными микроорганизмами, пирикуляриозом риса, фитофторозом томатов; большинство препаратов малотоксичны для теплокровных животных и рыб. Самой высокой фунгитоксичностью в этом ряду обладают O,O-диалкилсульфонилкарбамоилфосфонаты, например, в концентрации 0,01% O,O-диэтил-p-толилсульфонилкарбамоилфосфонат вызывал подавление роста более 20 видов различных фитопатогенных грибов^{70, 71}. Препараты этой группы получены присоединением диалкилфосфитов к сульфонилизоцинатам:

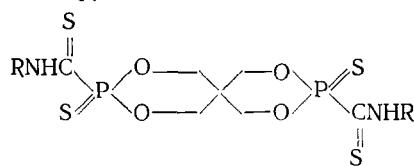


О фунгицидных свойствах ариловых эфиров тионофосфорной и тиенофосфоновых кислот, содержащих в арильном радикале различные заместители — галоид-, алкилтио-, алкилсульфинил-, алкилсульфонил-, трихлорметилтио-β,β-дицианвинилгруппы и некоторые другие радикалы, имеются только отрывочные сведения⁷²⁻⁸⁰.

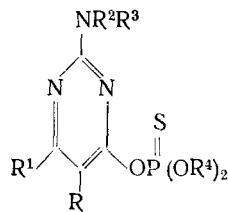
Циклические тионофосфаты обладают средней фунгицидной активностью в борьбе с фитофторозом и фузариозом овощных культур и пыльной головней злаковых⁸¹⁻⁸⁴.



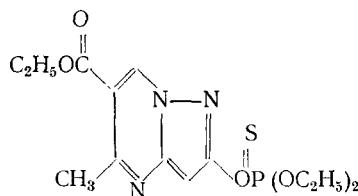
Bis-тиокарбамоилспиротиофосфонаты можно применять в качестве почвенных фунгицидов и фунгицидов для зеленых растений⁸⁵:



Эфиры тиофосфорной кислоты, содержащие пиримидиновые остатки, обладают высокой фунгицидной активностью против *Erysiphe cichoracearum* на огурцах, *Phytophthora infestans* на помидорах, *Puccinia recondita* и *Erysiphe graminis* на пшенице, *Uncinula necator* и *Plasmopara viticola* на винограде и *Podosphaera leucotricha* на яблоне^{86, 87}.



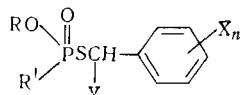
Фирмой Хекст предложен новый фунгицид для борьбы с плесневением пшеницы и других сельскохозяйственных культур — О,О-диэтил-5-метил-6-карбэтоксиразолипirimидин-2-тиофосфат (Ное 2873)⁸⁸



Токсичность для крыс 140, для кроликов 435, для морских свинок 184 мг/кг. Препарат обладает системной активностью.

К группе производных тиолфосфорной и дитиолфосфорной кислот относятся практически все промышленные фосфорные фунгициды, производство которых освоено в Японии.

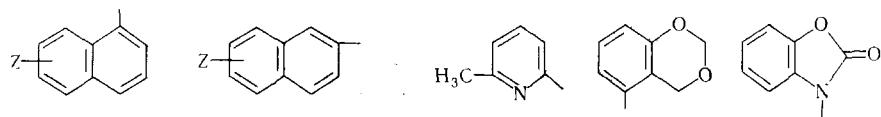
Фунгицидное действие S-бензильных производных кислот фосфора подробно исследовано главным образом для борьбы с пирикуляриозом писса⁸⁹⁻¹¹⁴:



Наиболее эффективными препаратами в этом классе соединений являются О,О-диэтил-S-бензилтиолфосфат (китацин), О,О-диизопропил-S-бензилтиофосфат (китацин-П) и О-этил-S-бензилфенилтиофосфонат (инезин).

Фосфорный, тиофосфорный и дитиофосфорный аналоги китацина значительно уступают ему по эффективности. Метильный и выше гомологи также проявляют меньшую фунгицидность. Введение в фенильное ядро различных заместителей (алкил, галоид, нитро, метилтио, диалкиламино, алкилсульфонил) или введение в α-положение бензильного остатка COOR и CN-групп уменьшает фунгицидную активность соединений.

Исследованы аналоги китацина, содержащие вместо фенильного кольца группы, указанные ниже¹¹¹⁻¹¹⁴,



а также различные электроотрицательные группировки^{115, 116}:



Изучено также влияние изменения расстояния между тиолфосфорильной группой и фенильным ядром⁹⁹.

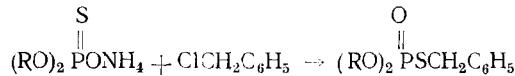
Все исследованные препараты обладали весьма умеренным антиприкуляриозным действием.

Китацин, китацин-П и инезин обладают системным фунгицидным действием и применяются против болезней риса, вызываемых грибами *Piricularia orizae* и *Pellicularia sasaki* в дозе 1 кг/га. Токсичность китацина для крыс *LD₅₀* 320 мг/кг, китацина-П 640 мг/кг, инезина 750 мг/кг.

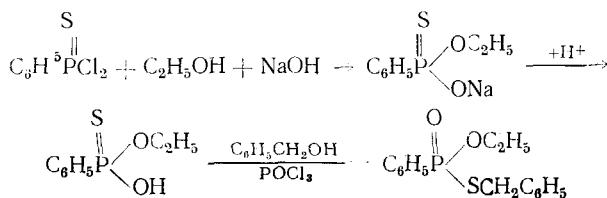
Работы по изучению механизма действия китацина показали, что он действует на проницаемость оболочки гриба *Piricularia*, препятствует проникновению углеводов и аминосахаров, в частности глюкозы и глюкозамина, в клетку гриба и способствует утечке внутриклеточных веществ. По-видимому, китацин нарушает процесс биосинтеза фитина в грибных клетках. Он практически не влияет на синтез белка, процессы фосфорилирования, эндогенного и экзогенного дыхания¹¹⁷⁻¹¹⁹.

Следует отметить, что впервые О,О-диэтил-S-бензилтиофосфат получили Кабачник, Маstryкова и Курочкин в 1956 г. по реакции Михаэлиса — Беккера^{120, 121}. В то время никто даже не мог предположить о наличии у него фунгицидных свойств.

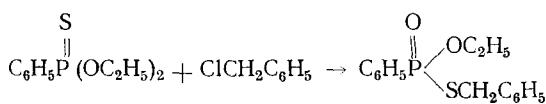
Промышленный способ получения китацина и китацина-П заключается в бензилировании аммонийных солей диалкилтиофосфорных кислот хлористым бензилом¹²²:



При производстве инезина дихлорангидрид фенилтиофосфоновой кислоты обрабатывают 3,4—3,6 молями NaOH в 80%-% спирте. Спирт отгоняют, остаток растворяют в воде, экстрагируют небольшое количество образовавшегося О,О-диэтилфенилтиофосфоната эфиrom. Водный слой подкисляют, выделившуюся О-этилфенилтиофосфоновую кислоту этерифицируют бензиловым спиртом в присутствии хлорокиси фосфора^{108, 122, 123}:



Интересным методом получения инезина является высокотемпературное S-бензилирование О,О-диэтилфенилтиофосфоната по Пищимуке¹²⁴:

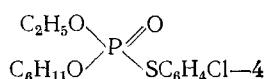


Для расширения спектра фунгицидного действия предлагается применять смеси O,O-диалкил-S-бензилтиофосфатов с пентахлорбензиловым спиртом¹²⁵ или O-нафтиль(О-арил)-N-метилкарбаматами, а также смеси¹²⁶ инезина с антибиотиком касугамицином¹²⁷.

Ряд работ посвящен изучению биологических свойств β- и α,β-замещенных S-этилтиолфосфатов, а также S-винилтиолфосфатов.

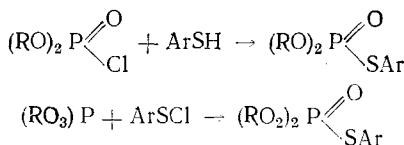


(Y — галоид, арил-, алкокси-, арилтио-, арилсульфенил- и O-этилфенилфосфорилтиол-группы). Все испытанные соединения обладали средней фунгицидной активностью по отношению к *Piricularia oryzae*^{128—132}. Кроме S-бензильных производных эффективными препаратами для борьбы с грибковыми заболеваниями растений являются также S-ариловые эфиры кислот фосфора^{133—140}. Наиболее активным препаратом в этом ряду является O-этил-O-циклогексил-S-4-хлорфенилтиолфосфат, действующее начало препарата церезин. Он уничтожает грибы родов *Corticium*, *Cochliobolus*, *Piricularia*, *Cercospora*, *Alternaria*, *Botrytis*, *Fusarium* и *Verticillium*

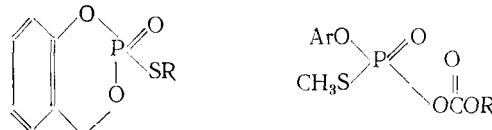


Токсичность церезина для крыс *per os* 160 мг/кг О-этил-O-циклогексил-S-4-хлорфенилтиолфосфат синергизирует фунгитоксичность другого препарата — хинозана. Применение их в смеси от 1:3 до 3:1 позволяет снизить действующие концентрации и повысить эффективность обработок¹⁴¹.

Для получения S-арилтиолфосфатов и фосфонатов описаны обменные реакции диалкилхлорфосфатов (фосфонатов) с тиофенолами или взаимодействие триалкилфосфитов с арилсульфенилхлоридами^{134, 136—138}:



В качестве фунгицидов запатентованы также 2-окиси-2-алкилтио- или 2-арилтио-4-Н-1,3,2-бенздиоксофосфорина^{142—144} и смешанные ангидриды S-метилтиолфосфорной и угольной кислот¹⁴⁵



Простейшие дитиофосфаты и дитиофосфонаты не проявляют существенного фунгицидного действия⁴.

Введение в α-положение S-алкильного радикала различных электротрицептивных заместителей (галоид-, нитро-, и алкилтио-, арилтио-, алкилселено-, трихлорметил-, алкилсульфонил-, ацил-, карбалкокси-,

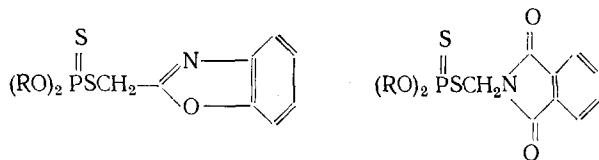
карбамоил- и триалкилстанилоксикарбонил-группы) повышает фунгитоксические свойства препаратов^{116, 146–152}. Например, O,O-диэтил-S-трихлорметилдитиофосфат при внесении в почву в концентрации 110 мг/кг обеззараживает ее от инфекции *Fusarium solani*¹⁴⁷.

В ряду карбамоилметилдитиофосфатов фунгицидная активность увеличивается при переходе от O,O-диалкил- к O-фенил-O-алкил-, и далее к O-4-хлорфенил-O-алкил-производным¹⁵¹.



O,O-диметил-S-карбамоилметилдитиофосфат образует с фенолами молекулярные соединения, которые по бактерицидному действию на *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli* превосходят исходные фенолы в 10–30 раз¹⁵³.

Метилдитиофосфаты, содержащие гетероциклические остатки, обладают довольно высокими фунгитоксическими свойствами^{154, 155}:



Следует отметить также фунгицидные свойства S-ω-дигалоидвинилалкил-O,O-диалкилдитиофосфатов¹⁵⁶, α,α-бис-диалкоксидитиофосфинилметилнафталинов¹⁵⁷ и 1-алкокси-2,4-бис(диалкоокситиофосфинилметил)бензолов¹⁵⁸, S-диалкиларсено-O,O-диалкилдитиофосфатов¹⁵⁹, O,O-диалкил-S-O-аллилфеноксидитиофосфатов¹⁶⁰, бис-(диметокситиофосфинил)сульфидов и дисульфидов¹⁶¹.

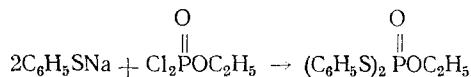
Исследование фунгицидных свойств производных дитиолфосфорной кислоты привело к созданию препарата хинозан — S,S-дифенил-O-этилдитиолфосфата^{162–169}. Эфиры дитиолалкил-, дитиолфенил- и дитиолбензилфосфоновых кислот обладают значительно более слабыми фунгицидными свойствами^{170–175}.

Токсичность хинозана LD_{50} per os для крыс 150–340, для мышей 218, для морских свинок и кроликов 350–400 мг/кг¹⁷⁶.

Хинозан применяется для борьбы с заболеваниями риса, вызываемыми *Piricularia orizae*, *Pellicularia sasaki*, *Cochliobolus myiaebeatus*, *Helminthosporium*, *Hormodendrum* в дозах 0,7–1 кг эмульгирующегося концентрата при 2–4-кратной обработке. Препарат в высоких концентрациях фитотоксичен для капусты, томатов и редиса^{166, 167}.

В качестве синергистов хинозана можно применять церезин, как было указано выше, и этилентиурраммоносульфид¹⁷⁶.

Для промышленного получения хинозана действуют на этилдихлорфосфат натриевой солью тиофенола, полученной из дифенилдисульфида или тиофенола^{162, 177}.



O,S-диалкил-S-фенилдитиофосфаты являются эффективными фунгицидами для борьбы с пирокуляриозом, гельминтоспориозом и ризоктониозом риса^{178, 179}. O-алкил-S-алкил-S-бензилдитиолфосфаты и O-алкил-S,S-дibenзилдитиолфосфаты обладают относительно низкой фунгитоксичностью^{171, 180, 181}.

Исследованию фунгицидных свойств эфиров три- и тетратиофосфорных кислот посвящены в последние годы всего несколько работ. S,S,S-Триалкил-, триарил- и трибензилтритиофосфаты, S,S-диарилхлорметилтритиофосфонаты и S,S-бис-(алкилкарбамоилметил)-тритиофосфаты обладают умеренной фунгицидной активностью¹⁸²⁻¹⁸⁶.

Наиболее эффективный препарат этой группы О-2,4,5-трихлорфенил S,S-бис-(метилкарбамоилметил)тритиофосфат, в концентрации 0,003% вызывал 100%-ное угнетение роста мицелия грибов *Botrytis*, *Aspergillus*, *Fusarium* и *Venturia*, но был совершенно не токсичен для спор тех же самых грибов. Он может быть использован для борьбы с бурой пятнистостью бобовых и плесневением семян пшеницы¹⁸⁷⁻¹⁹⁰.

В качестве фунгицидов запатентованы также продукты присоединения 1—8 атомов серы к тетратиофосфатам¹⁹¹ и бис-(диалкокситиофосфинил)-три- и тетрасульфидам¹⁹².

VI. АМИДЫ КИСЛОТ ФОСФОРА

В рядуmonoамидов фосфорной и фосфоновых кислот заметным фунгицидным действием обладают О-ариламилоалкилфосфонаты, фосфорилмочевины и тиомочевины, О,О-диалкил-N-β-аминоэтил-амиодотиофосфаты и 2-оксо-2-амино-1,3,2-бензиоксафосфорины¹⁹³⁻²⁰³.

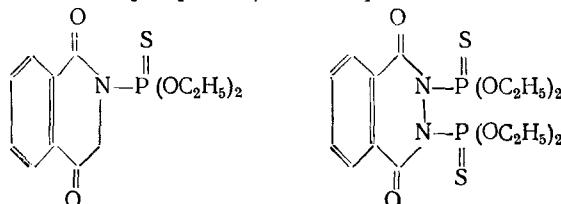
О-Пентахлорфенил и О-2,4,5-трихлорфенил-N,N-диэтиламилометилфосфонаты подавляют рост *Botrytis cinerea*, *Fusiciadium dendriticum*, *Fusarium oxysporum*¹⁹³. 2,4-Дихлорфенильные производные обладают меньшей активностью^{205, 206}. О,О-диарилфосфорилтиомочевины активны в борьбе с пирикуляриозом риса¹⁹⁷⁻¹⁹⁹. Антистафиллококковые свойства проявляют N-фосфорилированные производные 6-аминопенициллановой кислоты²⁰¹.

Моноамидофосфаты и фосфонаты, содержащие при атомах кислорода или серы, алкенильную, бензильную, фосфорилалкильную группировки и триазолильный радикал, а также N-фосфорилированные иминоэфиры дигалоидкарбоновых кислот оказались слабыми фунгицидами²⁰⁴⁻²⁰⁸.

В группе амидов тиолфосфорной и тиолфосфоновых кислот запатентованы в качестве фунгицидов аналоги китацина и инезина, но они не имеют преимуществ перед своими эфирными аналогами²⁰⁹⁻²¹¹.

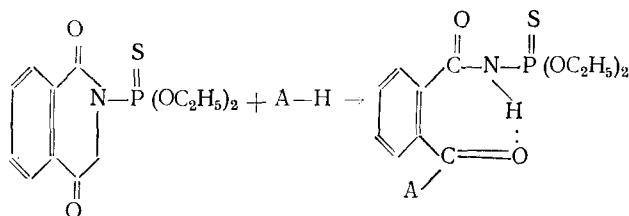
Можно отметить также фунгицидную активность амидов S-бензилбензилтиолфосфоновых кислот и амидафосфорилкарбэтоксидихлорметилдисульфидов и S-алкил-N,N-диалкиламилофенилтиолфосфонатов²¹²⁻²¹⁶, эффективных против *Piricularia orizae*, *Pythium*, *Fusarium* и *Verticillium*.

Среди большого числа синтезированных и испытанных соединений, полученных Толкмитом при изучении N-ацилированных и N,N-бис-ацилированных амидотиофосфатов, наиболее высокими фунгицидными свойствами обладают О,О-диэтилфталимидотиофосфат (препарат Дауко, 199) и N,N'-бис-(диэтилокситиофосфинил)-бензпиридазиндион²¹⁷⁻²²⁶:



Препарат Дауко 199 применяют в борьбе с паршой яблони, мучнистой росой огурцов, сферотекой на розовых кустах и некоторыми другими заболеваниями в концентрации 0,015—0,06%. Острая токсичность препарата для теплокровных животных 5000—5500 мг/кг.

Для объяснения механизма фунгитоксичности O,O -диэтилфталимиidotиофосфата Толкмит предполагает ацилирование им амидаз, нарушающее жизненно-важные обменные процессы грибной клетки.

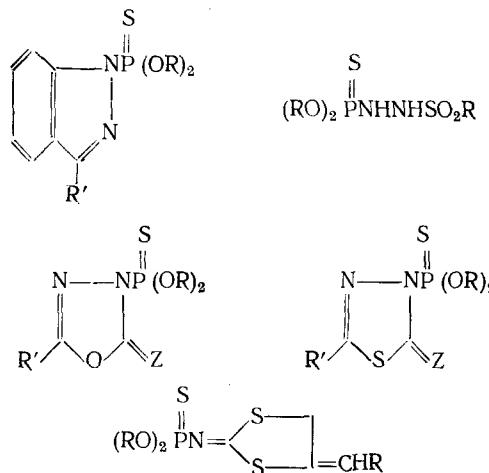


Высокая ацилирующая способность препарата Дауко 199 объясняет низкую антихолинэстеразную активность его.

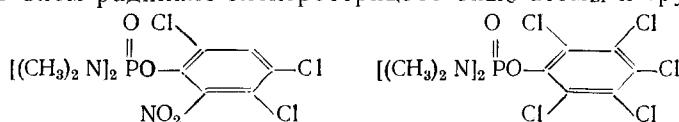
Для синтеза O,O -диэтилфталимиidotиофосфата описаны несколько методов: взаимодействие фталилхлорида с O,O -диэтиламиidotиофосфатом и триэтиламином, действие O,O -диэтилхлортитиофосфата на фталимид калия и реакция фталевого ангидрида с анионом O,O -диэтиламиidotиофосфата, полученным из соответствующего амида и гидрида натрия в диметилформамиде^{219, 221, 225}.

При изучении влияния химического строения аналогов препарата Дауко 199 на их биологическую активность показано, что введение заместителей в фенильное кольцо и гидрирование ароматического ядра уменьшает фунгитоксичность в 10—20 раз.

В рядуmonoамидотиофосфатов и тиенофсонатов можно указать также на фунгицидность O,O -диэтилиндазолитиофосфатов^{227, 228}, N-диэтилтиофторил-N'-сульфонилгидразинов²²⁹, N-диалкилтиофторилоксациазинов и тиадиазинов²³⁰, 2-диалкилтиофторилимино-4-алкилен-1,3-дитиоланов²³¹.

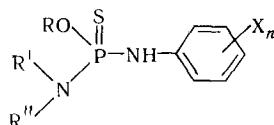


Среди диамидов фосфорной кислоты высокой фунгицидной активностью обладают O -арил- N,N,N',N' -тетраметилдиамиidotиофосфаты, содержащие в арильном радикале электроотрицательные атомы и группы^{232—237}.



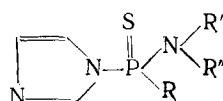
Эти два препарата проходят в настоящее время испытание в качестве экспериментальных фунгицидов. Первый из них разработан в Чехословацкой Социалистической Республике. Его токсичность для теплокровных 10 мг/кг при введении в желудок крысам. Второй препарат запатентован еще в 1962 г.²³⁶, но только на 5-й Британской конференции по инсектицидам и фунгицидам был сделан доклад о его полевых испытаниях²³⁷. Препараторы эффективны в борьбе с мучнисторосыми грибами (*Erysiphe graminis* и *Erysiphe cichoracearum*) на ячмене и огурцах.

Мельников и Владимирова провели систематическое изучение фунгицидной активности эфиров N-арилдиамиодотиофосфорной кислоты^{238, 239}:



Введение метильной группы и атомов хлора в арильный радикал увеличивает фунгитоксичность препаратов; алкиловые эфиры активнее ариловых; N-алкиламиодопроизводные более эффективны, чем диалкиламиодопроизводные. О-этил-N-4-хлорфенил-N'-метиламиодотиофосфат дал хорошие результаты в борьбе с пероносчиком табака и фузариозным увяданием кормовых бобов²³⁸.

Высокой фунгицидной активностью обладают имидазолиламиодотиофосфаты и тиофосфонаты^{220, 230–246}:



При изучении биологической активности этой группы препаратов для борьбы с мучнистой росой огурцов и фитофторозом картофеля показано, что в тех случаях, когда R — планарный заместитель, например, фенил, фунгитоксичность соединений максимальна. Производные О-этил-, О-арилтиофосфорной кислот, а также циклогексилтиофосфоновой кислоты менее эффективны^{220, 246}. Влияние полярности и стерических факторов заместителя при атоме фосфора на фунгицидную активность имидазолиламиодотиофосфатов имеет более сложный характер, чем для холинергических препаратов.

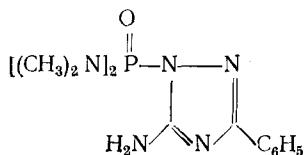
Интересно отметить, что токсичность оптических изомеров имидазолил-N,N-диэтиламиодифенилтиофосфоната для *Phytophthora infestans* не зависит от знака вращения изомера, в то время как токсичность l-изомера для белых мышей в 2 раза выше, чем d-изомера, 147 и 316 мг/кг соответственно²⁴¹.

По-видимому, механизм фунгитоксичности связан с разрывом связи Р—N, отщеплением имидазольного остатка и включением его в обменные процессы гриба²⁴⁴.

В качестве фунгицидов предложены также 2-арилокси-2-тиобенз-1,2,3-диазафосфолины, О-арил-N-ацилдиамиодотиофосфаты²⁴⁷, S-бензилдиамиодотиофосфаты²⁴⁸, 3-[О-алкил-N-алкиламиодотиофосфорил]-5-алкокси-1,3,4-тиадиазолоны-5²⁴⁹ и 1-(О-алкил-N,N-диалкиламиодотиофосфорил) имидазолидинионы-2²⁵⁰.

О фунгитоксическом действии диамидов дитиофосфорной кислоты имеются только отрывочные сведения. Фунгицидными свойствами обладают S-тиокарбамонил-N,N,N',N'-тетраалкилдиамидодитиофосфаты²⁵¹ и 2-анилино-2-тио-3-фенил-4,5-бенз-1,3,2-тиазофосфоринон-6²⁵².

Исследование фунгицидной активности триамидов кислот фосфора связано в основном с работами Ван ден Боса по N-фосфорилированию азотистых гетероциклов диамидохлорфосфатами и тиофосфатами. Из этой группы соединений препарат «вепсин»-N,N,N',N'-тетраметилдиамидо-(2-амино-4-фенил-1,3,5-триазолил)-фосфат- в небольших масштабах используется для борьбы с мучнисто-росыми грибами на декоративных и плодовых культурах. Препарат активен как при опрыскивании листьев, так и при действии через корни. Он обладает системным действием. Вепсин индуцирует резистентность растений, или, другими словами, стимулирует синтез фитоалексинов^{253, 254}:



Некоторые из аналогов вепсина эффективны против *Erysiphe cichoracearum* на огурцах и *Erysiphe graminis* на ячмене и овсе²⁵⁵.

Для повышения фунгицидной активности и уменьшения фитотоксичности диамидоимидазолилтиофосфаты могут быть использованы в виде комплексов с солями Ca, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn²⁵⁶.

Следует отметить и фунгитоксические свойства диамидофосфорил- и тиофосфорилсульфонилгидразидов²⁵⁷



Из других классов органических соединений фосфора запатентованы в качестве фунгицидов тетраарилалкилен-бис-фосфиноксиды²⁵⁸, трифенилфосфинометилены²⁵⁹, дииодтрифенилфосфоран²⁶⁰, арилсульфонилфосфазосоединения²⁶², производные циклотрифосфазена²⁶² и 5-алкил-1,1,3,8-тетрафенил-1,3-дифосфа-5-бора-2,4,6-триазины²⁶³.

Как видно из приведенного обзора, интенсивные исследования фунгицидных свойств фосфорорганических соединений, ведутся в различных странах.

Одним из положительных свойств соединений фосфора является относительно малая стабильность и быстрый метаболизм в растениях, в организме животных, в почве и других объектах внешней среды с образованием продуктов, безопасных для человека и домашних животных. Другая важная особенность их — высокая избирательность действия.

Фосфорные фунгициды действуют на обменные процессы как внутри грибной клетки, так и на проницаемость клеточной мембрany, а также на взаимоотношение растения-хозяина и паразитирующего гриба.

Для направленного синтеза новых фунгитоксических препаратов необходимо расширение биохимических исследований механизма действия фосфорных фунгицидов на грибную клетку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Мельников, Химия пестицидов. «Химия», М., 1969.
2. Н. Н. Мельников, Химия в с/х, 5, 100 (1967).
3. N. N. Melnikov, Arch. Pflanzenschutz, 5, 1 (1969).
4. Н. Н. Мельников, А. Ф. Грапов, Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева, 13, 291 (1968).
5. А. Ф. Грапов, В кн. Новые пестициды, «Мир», М., 1970, стр. 137.
6. H. Scheinpflug, H. F. Jung, Pflanzenschutz Nachr. Bayer., 21, No. 1, 79 (1968).
7. Т. М. Пивоварова, С. Н. Иванова, Химия в с/х, 3, № 7, 22 (1965).

8. Н. Н. Мельников, Современные направления развития производства и применения пестицидов, изд. ВИНИТИ, М., 1970.
9. H. Jergcheg, Ber., 76, 600 (1943).
10. B. Mendel, D. Myers, J. Uylder, A. Ruya, W. Bruun, Brit. J. Pharm., 8, 217 (1953).
11. D. Myers, A. Kemp, I. Tol, M. Longe, Biochem. J., 65, 232 (1957).
12. Chem. Ind., 1969, 785.
13. F. Schapitz, H. Witte, Chem. Technik, 21, 482 (1969).
14. Japan Chem. Week, 6 (291), 4 (1965).
15. H. Kleiner, Ger. Offen * 1806707; C. A., 73, 35508 (1970).
16. H. J. Kleiner, Ger. Offen 1806705; C. A., 73, 45598 (1970).
17. A. Y. Garner, Ам. пат. 3354166 (1967); C. A., 68, 105011 (1968).
18. J. Thiolliere, Франц. пат. 1529738 (1968); C. A., 71, 69668 (1969).
19. F. S. Wagner, Пат. ЮАР 2846 (1967); C. A., 71, 37904 (1970).
20. Японск. пат. 4116 (1966); РЖХим., 1968, 16Н656.
21. Японск. пат. 7358 (1968); РЖХим., 1970, 4Н672.
22. Японск. пат. 17799 (1965); РЖХим., 1967, 19Н470.
23. Японск. пат. 9479 (1967); РЖХим., 1968, 14Н705.
24. Японск. пат. 4575 (1966); РЖХим., 1968, 1Н661.
25. H. G. Birum, C. N. Matthews, Ам. пат. 3445570 (1969); C. A., 71, 37898 (1970).
26. A. Tzschach, E. Reiss, P. Held, W. Bollmann, Пат. ГДР 63490 (1968); C. A., 70, 68521 (1969).
27. Японск. пат. 18876 (1965); РЖХим., 1968, 1М610.
28. H. F. Wilson, C. E. Glassik, Ам. пат. 3235592 (1966); РЖХим., 1967, 14Н588.
29. H. F. Wilson, R. L. Skiles, Ам. пат. 3271244 (1966); C. A., 66, 2322 (1967).
30. Н. Н. Тутурина, Кандид. диссерт. МИТХТ им. М. В. Ломоносова, М., 1968.
31. H. F. Wilson, R. L. Skiles, Бельг. пат. 671026 (1966); C. A., 67, 81799 (1967).
32. D. A. Tomalia, Ам. пат. 3471544 (1969); C. A., 71, 124644 (1969).
33. Японск. пат. 18439 (1965); РЖХим., 1968, 16Н661.
34. H. Cierpka, Ger. Offen, 1812849; C. A., 73, 44890 (1970).
35. H. Cierpka, Швейц. пат. 503766 (1971); РЖХим., 1971, 18Н673.
36. S. Minami, T. Yamamoto, M. Shimizu, Y. Tokase, Ger. Offen 1804300; C. A., 71, 81201 (1969).
37. A. T. Guttmann, E. Jungermann, W. M. Linfield, Ам. пат. 3506579 (1970); C. A., 73, 14993 (1970).
38. B. G. Christensen, W. J. Leanza, Франц. пат. 1573919 (1969); C. A., 73, 35513 (1970).
39. A. D. Fontoy, K. H. Rattenbury, Франц. пат. 1542331 (1968); C. A., 71, 81518 (1969).
40. R. A. Firestone, Ger. Offen 1924260; C. A., 72, 90622 (1970).
41. R. A. Firestone, Ger. Offen 1924083; C. A., 72, 90621 (1970).
42. B. G. Christensen, W. J. Leanza, Ger. Offen 1924117; C. A., 73, 25662 (1970).
43. B. G. Christensen, R. A. Firestone, Ger. Offen 1924264; C. A., 73, 25666 (1970).
44. B. G. Christensen, W. Leanza, Ger. Offen 1924117; C. A., 73, 25663 (1970).
45. B. G. Christensen, R. A. Firestone, Ger. Offen 1805677; C. A., 73, 35515 (1970).
46. B. G. Christensen, R. A. Firestone, Ger. Offen 1924264; C. A., 73, 25666 (1970).
47. R. A. Firestone, Ger. Offen 1924093; C. A., 72, 132971 (1969).
48. R. A. Firestone, Ger. Offen 2003823; C. A., 73, 99044 (1970).
49. B. G. Christensen, D. Lovji, Ger. Offen 2002415; C. A., 75, 77031 (1971).
50. E. F. Schoenewaldt, Ger. Offen 1924156; C. A., 73, 88020 (1970).
51. B. G. Christensen, M. W. Fordice, D. B. R. Johnston, Ger. Offen 1805686; C. A., 73, 56232 (1970).
52. M. Sletzinger, S. Karady, Ger. Offen 1924155; C. A., 73, 4026 (1970).
53. B. G. Christensen, Ger. Offen 1805685; C. A., 73, 25658 (1970).
54. Ch. F. Baranauskas, A. W. Frank, Ам. пат. 3349151 (1967); C. A., 68, 3908 (1968).
55. W. Sirrenberg, R. Coelln, Пат. ФРГ 1263748 (1968); C. A., 68, 114063 (1968).
56. E. Berger, Швейц. пат. 497843 (1970); РЖХим., 1971, 12Н532.
57. K. Szabo, Ам. пат. 3288889 (1966); РЖХим., 1968, 8Н691.
58. M. M. Turgel, M. Silverman, Ам. пат. 3278648 (1966); РЖХим., 1968, 12Н671.
59. Японск. пат. 5120 (1966); РЖХим., 1968, 19Н466.
60. R. Ismail, Франц. пат. 2000721 (1969); C. A., 72, 78653 (1970).
61. S. Kishino, Ger. Offen 2101149; C. A., 75, 88303 (1971).
62. H. A. Kaufman, R. P. Napier, S. T. D. Gough, Ам. пат. 3469004 (1969); C. A., 72, 3260 (1970).

* Патентная выкладка ФРГ.

63. E. J. Glawkowski, M. Sletzinger, Ger. Offen 1924027; C. A., **73**, 25659 (1970).
64. N. G. Steinberg, Ger. Offen 1924150; C. A., **73**, 25661 (1970).
65. Р. А. Файрстоун, Пат. СССР 306629; Бюлл. изобр., **1971**, № 19.
66. Японск. пат. 7080 (1970); РЖХим., 1971, 12Н558.
67. Японск. пат. 16202 (1970); РЖХим., 1971, 15Н672.
68. Японск. пат. 16919 (1971); РЖХим., 1972, 1Н439.
69. Т. И. Черепенко, Л. С. Лобода, Н. Д. Боднарчук, Б. Б. Гавриленко, В. В. Маловик, Г. И. Деркач, В кн. Физиологическая активность вещества, «Наукова думка», Киев, 1971, стр. 59.
70. H. Ulrich, Ам. пат. 3413382 (1968); C. A., **70**, 58015 (1969).
71. J. J. Kohler, Ам. пат. 3401214 (1968); C. A., **69**, 106869 (1968).
72. K. R. Appel, R. Sehring, Ger. Offen 1912280; C. A., **72**, 32021 (1970).
73. R. Sehring, Ger. Offen 1925113; C. A., **72**, 79224 (1970).
74. Японск. пат. 5039 (1968); РЖХим., **1969**, 4Н674.
75. Японск. пат. 27358 (1968); РЖХим., **1970**, 1Н723.
76. A. D. Gutnau, Пат. ЮАР, 3662 (1968); C. A., **71**, 30236 (1969).
77. Японск. пат. 4160 (1967); РЖХим., **1968**, 12Н666.
78. Японск. пат. 14837 (1968); РЖХим., **1969**, 6Н697.
79. R. Sehring, Ger. Offen 1816093; C. A., **73**, 45596 (1970).
80. Австр. пат. 283050 (1968); РЖХим., **1971**, 5Н648.
81. R. F. W. Raetz, Ам. пат. 3355522 (1967); C. A., **68**, 39660 (1968).
82. Японск. пат. 7879 (1966); РЖХим., **1967**, 24Н752.
83. Н. Сегрка, Франц. пат. 1527848 (1968); C. A., **71**, 21863 (1969).
84. K. Kodajashi и др., Bochu-Kagaku (Scientific Pest Control), **34**, 169 (1939).
85. A. D. Bliss, R. F. W. Raetz, Ам. пат. 3355523 (1967); C. A., **68**, 39656 (1968).
86. B. K. Snell, S. P. Sharpe, Англ. пат. 1205000 (1970); C. A., **74**, 52482 (1971).
87. S. P. Sharpe, B. K. Snell, Англ. пат. 1204552 (1970); C. A., **74**, 22875 (1971).
88. T. M. Smith, Meded. Rijsfac. Landbouw wetensch., Gent, **34**, 763 (1969).
89. Японск. пат. 27354 (1968); РЖХим., **1970**, 1Н720.
90. Японск. пат. 27355 (1968); РЖХим., **1970**, 1Н721.
91. Японск. пат. 11315 (1968); РЖХим., **1968**, 11Н625.
92. Японск. пат. 12586 (1968); C. A., **70**, 11350 (1969).
93. G. Schrader, H. Scheinpflug, Пат. ФРГ 1239296 (1967); C. A., **67**, 21668 (1967).
94. Японск. пат. 26319 (1970); РЖХим., **1971**, 18Н674.
95. R. Cölln, H. Scheinpflug, Пат. ФРГ 1250429 (1968); РЖХим., **1969**, 10Н637.
96. Японск. пат. 27359 (1968); РЖХим., **1970**, 1Н724.
97. Японск. пат. 15600 (1966); РЖХим., **1968**, 12Н662.
98. Японск. пат. 13480 (1966); РЖХим., **1968**, 2Н668.
99. K. Kado, J. Synthet. Org. Chem. Japan, **29**, 197 (1971).
100. J. Drabek, J. Deměcký, A. Kralovicova, Пат. ЧССР 129181 (1968); C. A., **71**, 21195 (1969).
101. N. Shindo, L. Uga, M. Mogi, Ам. пат. 3443011 (1969); C. A., **71**, 39161 (1969).
102. M. Kado, T. Maeda, E. Yoshinaga, Ам. пат. 3553323 (1971); РЖХим., **1971**, 18Н670.
103. Японск. пат. 27357 (1968); РЖХим., **1970**, 1Н722.
104. Японск. пат. 9279 (1967); РЖХим., **1968**, 14Н704.
105. Японск. пат. 20600 (1968); РЖХим., **1969**, 13Н712.
106. Японск. пат. 29497 (1970); C. A., **74**, 13267 (1971).
107. Японск. пат. 16480 (1968); РЖХим., **1969**, 13Н711.
108. Японск. пат. 3772 (1970); C. A., **73**, 25664 (1970).
109. Японск. пат. 305 (1966).
110. Японск. пат. 8717 (1967); РЖХим., **1968**, 12Н667.
111. Japan Chem. Quart., **3**, 57 (1967).
112. Японск. пат. 20120 (1966); РЖХим., **1968**, 7Н645.
113. Японск. пат. 15839 (1966); РЖХим., **1968**, 5Н792.
114. Японск. пат. 17480 (1966); РЖХим., **1968**, 14Н703.
115. Франц. пат. 1572192 (1969); C. A., **72**, 121006 (1970).
116. K. Kakiki, T. Maeda, H. Abe, T. Misato, J. Agric. Chem. Soc. Japan, **43**, 37 (1969).
117. A. Allais, P. Girault, Франц. пат. 154675 (1968); C. A., **71**, 60693 (1969).
118. T. Maeda, H. Abe, K. Kakiki, T. Misato, Agric. Biol. Chem., **34**, 700 (1970).
119. M. Kado, E. Yoshinaga, В кн. Residue Reviews. Vol. 25. Berlin — Heidelberg — N. Y., Springer — Verlag, 1969, стр. 74.
120. М. И. Кабачник, Н. И. Курочкин, Т. А. Мастрюкова, С. Т. Иоффе, Е. М. Полов, Н. П. Родионова, ДАН, **104**, 861 (1955).
121. М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова, Н. И. Курочкин, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 193.

122. M. Kado, T. Maeda, E. Yoshinaga, T. Kanazawa, Res. and Develop. Japan. Awarded Okochi Mem. Prize, **1970**, 49.
123. Японск. пат. 18543 (1968); С. А., **70**, 68505 (1969).
124. Японск. пат. 37799 (1970); РЖХим., **1971**, 18Н671.
125. Н. К. Близнюк, З. Н. Кваша, Авт. свидет. СССР 25675; Бюлл. изобр., **1969**, № 35.
126. Японск. пат. 30718 (1971); РЖХим., **1972**, 12Н488.
127. Японск. пат. 2039 (1971); РЖХим., **1972**, 1Н462.
128. P. C. Aicheneegg, L. E. Gillep. Ам. пат. 3454679 (1969); С. А., **71**, 90816 (1969).
129. M. Aya, S. Kishino, J. Jamada, N. Fukazawa, K. Shiokawa, Ger. Offen 2022524; С. А., **74**, 4361 (1971).
130. S. Kishino, Ger. Offen 2101687; С. А., **75**, 140479 (1971).
131. S. Kishino, Ger. Offen 2100221; С. А., **75**, 140525 (1971).
132. Японск. пат. 14759 (1971); РЖХим., **1972**.
133. Японск. пат. 3120 (1967); РЖХим., **1968**, 16Н660.
134. Франц. пат. 1558607 (1968); С. А., **72**, 90620 (1970).
135. Японск. пат. 25597 (1968); РЖХим., **1969**, 23Н628.
136. Ам. пат. 3201441 (1965); С. А., **64**, 756 (1966).
137. H. Hoffmann, H. Scheinpflug, Пат. ЮАР 2053 (1968); С. А., **70**, 87308 (1969).
138. Японск. пат. 30315 (1971); РЖХим., **1972**, 12Н486.
139. Японск. пат. 7959 (1971); РЖХим., **1971**, 24Н703.
140. Франц. пат. 1570778 (1969); С. А., **72**, 132285 (1970).
141. H. F. Jung, H. Scheinpflug, Пат. ФРГ 1288843 (1969); РЖХим., **1970**, 17Н621.
142. Японск. пат. 11301 (1970); РЖХим., **1972**, 6Н621.
143. Японск. пат. 35399 (1971); РЖХим., **1972**, 12Н489.
144. Японск. пат. 12229 (1970); С. А., **73**, 45116 (1970).
145. G. Schrader, H. Scheinpflug, Англ. пат. 1115549 (1968); С. А., **69**, 58940 (1968).
146. R. B. Fearing, M. B. McClellan, Ам. пат. 3391230 (1968); С. А., **69**, 51579 (1968).
147. R. B. Fearing, M. B. McClellan, Ам. пат. 3439092 (1969); РЖХим., **1970**, 10Н655.
148. Японск. пат. 11559 (1966); РЖХим., **1968**, 7Н696.
149. Японск. пат. 25596 (1968); РЖХим., **1969**, 23Н627.
150. Японск. пат. 16238 (1970); РЖХим., **1971**, 12Н555.
151. Р. С. Сойфер, Канд. диссерт. МИТХТ им. М. В. Ломоносова М., 1971.
152. J. Kreuzer, S. B. Richter, Ам. пат. 3595945 (1971); С. А., **75**, 98336 (1971).
153. N. Migmoto, K. Fujimoto, Y. Okuno, Англ. пат. 1123455 (1968); РЖХим., **1969**, 10Н638.
154. B. Braehler, R. Zimmermann, I. Reese, Пат. ФРГ 1125929 (1962); РЖХим., **1964**, 17Н427.
155. A. A. Oswald, Ger. Offen 1953370; С. А., **73**, 77388 (1971).
156. Японск. пат. 318 (1965); РЖХим., **1970**, 2Н761.
157. Японск. пат. 9199 (1966); РЖХим., **1968**, 12Н663.
158. Н. Н. Мельников, Н. А. Поповкина, И. Л. Владимирова, Авт. свид. СССР 281464; Бюлл. изобр., **1970**, № 24.
159. Н. К. Близнюк, Г. С. Левская, Е. Н. Матюхина, П. С. Хохлов, Авт. свидет. СССР 210150; Бюлл. изобр., **1968**, № 6.
160. Японск. пат. 7355 (1968); РЖХим., **1970**, 4Н671.
161. G. Lamb, Ам. пат. 3448191 (1969); С. А., **71**, 42951 (1969).
162. Японск. пат. 3583 (1969); С. А., **70**, 87274 (1969).
163. Англ. пат. 1223820 (1971); РЖХим., **1971**, 19Н736.
164. G. Schrader, H. Scheinpflug, Пат. ФРГ 1300935 (1969); С. А., **71**, 101538 (1969).
165. Японск. пат. 6818 (1969); С. А., **71**, 12804 (1969).
166. CEER, Chem. Econ. a. Engng Rev., 1, No. 2, 62 (1969).
167. Japan Chem. Quart., 4, No. 4, 73 (1968).
168. H. Hoffmann, H. Scheinpflug, T. Kume, K. Jasui, Пат. ЮАР 4160 (1969); С. А., **73**, 45103 (1970).
169. K. Vogeler, Pflanzenschutz-Nachr. «Bayer», **21**, 317 (1968).
170. Франц. пат. 1560374 (1969); С. А., **72**, 90043 (1970).
171. Японск. пат. 27353 (1968); РЖХим., **1970**, 1Н719.
172. Японск. пат. 29877 (1969); РЖХим., **1970**, 20Н590.
173. Японск. пат. 12760 (1969); РЖХим., **1970**, 10Н656.
174. Японск. пат. 18543 (1968); С. А., **70**, 68505 (1969).
175. Японск. пат. 27021 (1972); РЖХим., **1973**, 11Н563.

176. Японск. пат. 10200 (1971); РЖХим., 1972, 1Н438.
177. Neth. Appl. * 6611860; С. А., 68, 42297 (1968).
178. H. Hoffmann, H. Scheinpflug, T. Kume, K. Yasui, Пат. ЮАР 4160 (1969); С. А., 73, 45103 (1970).
179. H. Hoffmann, H. Scheinpflug, T. Kume, Ger. Offen 1930264; С. А., 73, 35035 (1970).
180. S. Kishino, S. Uchihiira, Y. Kurahashi, T. Kume, Ger. Offen 1955897; С. А., 73, 55019 (1970).
181. E. Вегегер, Швейц. пат. 506948 (1971); РЖХим., 1972, 1Н440.
182. Японск. пат. 18880 (1965); РЖХим., 1968, 1Н664.
183. Японск. пат. 1640 (1966); РЖХим., 1967, 20Н473.
184. E. Regel, M. F. Botts, Am. пат. 3502771 (1970); С. А., 73, 24903 (1970).
185. H. Schloer, H. Hoffmann, E. Regel, H. Scheinpflug, Der. Offen 1922928; С. А., 74, 42140 (1971).
186. P. C. Aichepegg, Am. пат. 3463836 (1969); С. А., 71, 123551 (1969).
187. Я. А. Мандельbaum, Р. С. Сойфер, Л. Г. Федосеенко, Н. М. Голышин, Н. Н. Мельников, Авт. свид. СССР 243998; Бюлл. изобр., 1971, № 26.
188. Р. С. Сойфер, Кандид. диссерт., МХТИ им. М. В. Ломоносова, М., 1970.
189. Я. А. Мандельbaum, Р. С. Сойфер, Н. Н. Мельников, Л. Г. Федосеенко, С. А. Семенова, Химия в с/х, 5, 516 (1967).
190. Я. А. Мандельbaum, Р. С. Сойфер, Е. И. Андреева, Т. С. Пронченко, Авт. свид. СССР 219950; Бюлл. изобр., 1970, № 18.
191. Н. К. Близнюк, Н. Ф. Савенков, П. С. Хохлов, Авт. свид. СССР 209456; Бюлл. изобр., 1968, № 5.
192. G. Lam b, Am. пат. 3448191 (1969); С. А., 71, 49251 (1969).
193. И. Л. Владимирова, А. Ф. Грапов, Я. А. Мандельbaum, Н. Н. Мельников, В кн. Химия и применение фосфорорганических соединений. Тр. III конф. «Наука», М., 1972, стр. 849.
194. I. Pastorek, K. I. Drabek, S. Truchlik, Пат. ЧССР 121696 (1967); С. А., 68, 104734 (1968).
195. Е. Н. Blaig, I. L. Wasko, Am. пат. 3281504 (1966); РЖХим., 1968, 9Н654.
196. Японск. пат. 12398 (1965); РЖХим., 1968, 6Н771.
197. Японск. пат. 4440 (1969); РЖХим., 1970, 1Н768.
198. Японск. пат. 5878 (1967); РЖХим., 1969, 4Н673.
199. R. A. Wiesboeck, Франц. пат. 1485965 (1967); С. А., 69, 19302 (1968).
200. Л. В. Нифантьева, Н. Н. Мельников, Г. Н. Деркач, Е. Г. Губницкая, К. Д. Швецова-Шиловская, Авт. свидет. СССР 223812; Бюлл. изобр., 1968, № 25.
201. B. A. Ekstrom, B. O. H. Sjoberg, Англ. пат. 1184665 (1970); С. А., 73, 25452 (1971).
202. D. Pillou, J. Dusset, Ger. Offen 2008001; С. А., 73, 98376 (1971).
203. Японск. пат. 12799 (1967); РЖХим., 1968, 12Н664.
204. A. T. Guitmann, E. Joengermann, W. M. Linfield, Am. пат. 3432547 (1969); С. А., 71, 22186 (1969).
205. Японск. пат. 9840 (1971); РЖХим., 1972, 1Н437.
206. Пат. ЮАР 526 (1968); С. А., 72, 2551 (1970).
207. Франц. пат. 1522270 (1968); РЖХим., 1969, 10Н591.
208. Б. Е. Билич, С. С. Дьяченко, А. А. Коваль, В. П. Рудавский, В кн. «Физиологическая активность веществ», вып. 2. «Наукова думка», Киев, 1969, стр. 26.
209. Японск. пат. 16078 (1968); РЖХим., 1968, 14Н719.
210. Японск. пат. 4341 (1968); РЖХим., 1969, 6Н629.
211. Японск. пат. 17399 (1966); РЖХим., 1970, 14Н731.
212. Японск. пат. 4798 (1966); РЖХим., 1967, 23Н644.
213. Японск. пат. 5746 (1968); С. А., 69, 96870 (1968).
214. P. S. Magee, L. E. Stevick, Am. пат. 3527847 (1970); Am. пат. РЖХим., 1971, 10Н600.
215. Neth. Appl. 6501006; С. А., 64, 6560 (1966).
216. Японск. пат. 16114 (1971); РЖХим., 1972, 1Н414.
217. H. Tolkmith, Nature, 211, 522 (1966).
218. H. Tolkmith, H. O. Senkeil, D. R. Mussell, Science, 155, 85 (1967).
219. D. W. Osborn, H. O. Senkeil, I. L. Wasko, J. Org. Chem., 31, 192 (1966).
220. H. Tolkmith, D. R. Mussell, World Review of Pest Control, 7, No. 3, 74 (1967).
221. H. Tolkmith, H. O. Senkeil, Швейц. пат. 474955 (1969).

* Патентная выкладка, Голландия.

222. D. W. Osborn, Ам. пат. 3399213 (1968); С. А., 70, 87337 (1969).
223. H. Tolkmith, H. O. Senkbeil, Ам. пат. 3336188 (1967); РЖХим., 1969, 7Н645.
224. Neth. Appl., 6514464; С. А., 66, 38046 (1967).
225. H. Tolkmith, H. O. Senkbeil, Бельг. пат. 661891 (1965); С. А., 64, 19489 (1966).
226. H. Tolkmith, Ам. пат. 3301901 (1967); С. А., 66, 65388 (1967).
227. M. Sauli, Англ. пат. 1259111 (1971); С. А., 73, 25291 (1972).
228. M. Sauli, Ger. Offen 2003562; С. А., 73, 98942 (1970).
229. В. И. Ломакина, М. В. Корноухова, Я. А. Мандельбаум, ЖОХ, 41, 1204 (1971).
230. Neth. Appl. 6714053; С. А., 71, 81373 (1970).
231. T. A. Lies, Ам. пат. 3449365 (1969); С. А., 71, 81331 (1970).
232. J. Drabek, I. Pastorek, S. Jaraš, S. Gaher, S. Priebradny, S. Misiga, I. Macko, V. Batoga, Чехосл. пат. 124138 (1967); С. А., 69, 96227 (1968).
233. J. Drabek, I. Pastorek, S. Truchlik, S. Misiga, S. Gaher, Чехосл. пат. 121043 (1966); С. А., 68, 11947 (1968).
234. V. Kopečký, T. Širota, S. Truchlik, J. Demečko, Chem. Zvesti, 23, 696 (1968).
235. J. Demečko, V. Kopečký, Agrochémia, 10, № 5, 127 (1970).
236. C. I. Schoot, M. I. Koopmans, B. G. van den Bos, Голл. пат. 100594 (1962); РЖХим., 1963, 13Н318.
237. Н. Н. Мельников. Химия в с/х, 6, № 2, 71 (1968).
238. В. И. Абеленцев, И. Л. Владимирова, Н. М. Голышин, Т. П. Крылова, Н. Н. Мельников, А. Ф. Прокофьева, Химия в с/х, 6, № 3, 30 (1968).
239. Н. Н. Мельников, Е. И. Андреева, Т. П. Крылова, И. Л. Владимирова, Т. С. Пронченко, Авт. свидет. СССР 222373; Бюлл. изобр., 1968, № 23.
240. Ам. пат. 343797 (1969); С. А., 70, 96628 (1969).
241. H. Tolkmith, I. N. Seiber, P. B. Budde, D. R. Mussell, Science, 158, 1462 (1967).
242. P. B. Budde, H. Tolkmith, Ам. пат. 3264179 (1966); С. А., 65, 15388 (1966).
243. Neth. Appl. 6605822; С. А., 66, 94904 (1967).
244. H. Tolkmith, P. B. Budde, D. R. Mussell, R. A. Nyquist, J. Med. Chem., 10, 1074 (1967).
245. P. B. Budde, H. Tolkmith, Ам. пат. 3466369 (1969); С. А., 71, 124658 (1969).
246. P. B. Budde, H. Tolkmith, Ам. пат. 3519639 (1970); С. А., 73, 56095 (1970).
247. H. Tolkmith, Ам. пат. 3324204 (1967); С. А., 68, 59286 (1968).
248. Японск. пат. 14838 (1968); РЖХим., 1969, 6Н696.
249. Франц. пат. 1502477 (1967); С. А., 70, 4116 (1969).
250. I. P. Leber, Швейц. пат. 439306 (1967); С. А., 69, 43913 (1968).
251. I. P. Leber, K. Lutz, Швейц. пат. 429728 (1967); РЖХим., 1968, 11Н666.
252. L. Legrand, Франц. пат. 1539834 (1968); С. А., 71, 91543 (1969).
253. A. Tempel, J. Meltzer, B. G. van den Bos, Netherl. J. Plant. Pathol., 74, 133 (1968).
254. З. Экштайн, Системные фунгициды, В кн. Новые пестициды. «Мир», М., 1970, стр. 76.
255. H. G. O. Becker, T. Rothling, H. Lehmann, R. Kleiner, Пат. ГДР 77860 (1970); С. А., 76, 21954 (1972).
256. C. A. I. Gorring, R. L. Noveroske, Англ. пат. 1247286 (1971); РЖХим., 1972, 6Н616.
257. М. В. Корноухова, В. И. Ломакина, Я. А. Мандельбаум, ЖОХ, 41, 2004 (1971).
258. L. Maier, Англ. пат. 3532774 (1970); С. А., 74, 42490 (1971).
259. J. J. Rappas, E. Gancher, Ам. пат. 3394166 (1968); С. А., 69, 77484 (1968).
260. D. W. Grisley, мл., Ам. пат. 3511912 (1970); С. А., 73, 34190 (1970).
261. Японск. пат. 17200 (1968); РЖХим., 1969, 24С377.
262. Франц. пат. 1493736 (1967); С. А., 69, 76883 (1968).
263. C. D. Schmulback, Ам. пат. 3538155 (1970); С. А., 74, 23006 (1971).

Всес. научно-исслед. ин-т
химических средств защиты растений