

Винахід стосується фунгіцидних сумішей для боротьби з фітопатогенними грибами, що містять амідні сполуки формули I



де

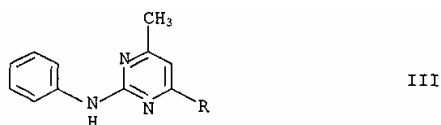
A означає арильну групу або ароматичний чи неароматичний, 5- або 6-членний гетероцикл, який має від одного до трьох гетероатомів, вибраних із групи, що включає O, N і S, причому арильна група або гетероцикл необов'язково може мати 1, 2 або 3 замісника, вибраних незалежно один від одного з групи, що включає алкіл, галоген, CHF₂, CF₃, алкокси, галогеналкокси, алкілтіо, алкілсульфініл і алкілсульфоніл;

R¹ означає атом водню;

R² означає фенільну або циклоалкільную групу, що необов'язково містить 1, 2 або 3 замісника, вибраних із групи, що включає алкіл, алкеніл, алкініл, алкокси, алкенілокси, алкінілокси, циклоалкіл, циклоалкеніл, циклоалкілокси, циклоалкенілокси, феніл і галоген, причому аліфатичні або циклоаліфатичні залишки можуть частково або повністю галогенуватися і/або циклоаліфатичні залишки можуть заміщатися за допомогою від однієї до трьох алкільних груп і причому фенільна група може мати від одного до п'яти атомів галогену і/або від одного до трьох замісників, вибраних незалежно один від одного з групи, що включає алкіл, галогеналкіл, алкокси, галогеналкокси, алкілтіо і галогеналкілтіо, причому амідну фенільну групу може бути сконденсовано з насиченим, 5-членним кільцем, яке необов'язково заміщено однією або кількома алкільними групами і/або може мати гетероатом, вибраний з O і S, і

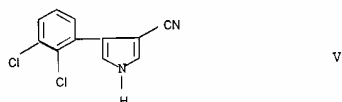
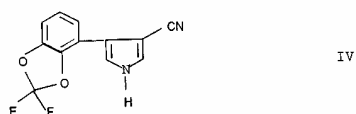
б) - фунгіциди з групи дикарбосимідів і/або

в) - похідна піримідину формули III,



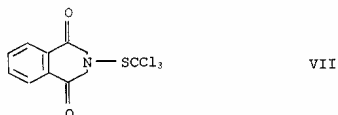
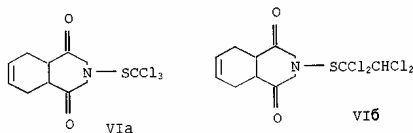
в якій R означає метил, пропін-1-іл або циклопропіл, і/або

г) - принаймні одна активна речовина формули IV або V,



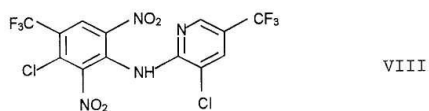
і/або

д) похідна фталіміду з групи сполук VIa, VIб і VII



і/або

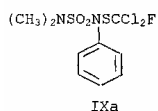
є) - динітроанілін формули VIII



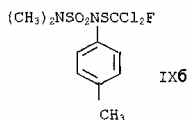
VIII

і/або

є) - арилсульфамід формул IXa або IXb



IXa



IXb

у синергічно ефективній кількості.

У WO 97/08952 описуються фунгіцидні суміші, що поряд із сполуками формули I містять феназахін як ще один компонент. Ці фунгіцидні суміші описуються як такі, що володіють високою ефективністю проти Botrytis.

Амідні сполуки формули I добре відомі й описані в різноманітних публікаціях [EP-A 545 099].

Фунгіциди з групи дикарбоксимідів відомі серед фахівців і їх можна придбати в торгівельній мережі.

Також добре відомо про похідні піримідину формули III, їхнє одержання і їхню дію проти фітопатогенних грибів [R = метил: DD-A 151 404 (загальноприйнята назва: піриметаніл); R = 1-пропініл: EP-A 224339 (загальноприйнята назва: мепаніпірим); P = циклопропіл: EP-A 310550].

Сполука IV відома з [публікації K. Gehmann, R. Nyfeler, A. J. Leadbeater, D. Nevill і D. Sozzi, Proceedings of the Brighton Crop Protection Conference, Pests and Diseases 1990, Vol. 2, стор. 399 (загальноприйнята назва: флудіоксиніл)] і її можна придбати у фірми Новартис.

Сполука V відома з [публікації D. Nevill, R. Nyfeler, D. Sozzi, Proceedings of the Brighton Crop Protection Conference, Pests and Diseases 1988, Vol. 1, стор. 65 (загальноприйнята назва: фенпиклоніл)].

Патентні заявки US-A 2,553770; 2,553771; 2,553776 описують сполуки VIa (загальноприйнята назва: саптан) і VII (загальноприйнята назва: фольпет), а також їхні одержання й активність проти фітопатогенних грибів. Сполуку VIb (загальноприйнята назва: каптофол) описано в [публікації Phytopathology 52 (1962), 52, стор. 754].

Сполуку VIII, її одержання і застосування (CAS RN 79622-59-6, загальноприйнята назва: флуазинам) також описано в літературі.

Сполуки IXa і IXb відомі під загальноприйнятою назвою дихлофлуанід і толілфлуанід і їхній опис можна знайти у німецькому патенті 1193498.

Приймаючи до уваги зниження норм витрати й розширення спектра дії відомих сполук, метою цього винаходу є одержання сумішей, що при зниженій загальній кількості внесених активних речовин забезпечують підвищену ефективність проти фітопатогенних грибів (синергічно ефективні суміші).

Виходячи з цього і було розроблено вищезгадані суміші. Крім того, було встановлено, що ефективність дії сполук I і сполук II - VIII проти фітопатогенних грибів підвищується, якщо їх застосовувати одночасно, а саме, спільно або нарізно, у порівнянні з їхнім використанням окремо.

Запропоновані суміші діють синергічно і тому проявляють високу ефективність під час боротьби з фітопатогенними грибами, зокрема, з такими, як види Botrytis.

У рамках цього винаходу галоген означає фтор, хлор, бром і йод і, зокрема, фтор, хлор і бром.

Термін "алкіл" включає нерозгалужені або розгалужені алкільні групи. Бажано, щоб такими групами були нерозгалужені або розгалужені C₁-C₁₂алкільні і, зокрема, C₁-C₆алкільні групи. Прикладами алкільних груп є алкіл, зокрема, такий, як метил, етил, пропіл, 1-метилетил, бутіл, 1-метилпропіл, 2-метилпропіл, 1,1-диметилетил, н-пентил, 1-метилбутіл, 2-метилбутіл, 3-метилбутіл, 1,2-диметилпропіл, 1,1-диметилпропіл, 2,2-диметилпропіл, 1-етилпропіл, н-гексил, 1-метилпентил, 2-метилпентил, 3-метилпентил, 4-метилпентил, 1,2-диметилбутіл, 1,3-диметилбутіл, 2,3-диметилбутіл, 1,1-диметилбутіл, 2,2-диметилбутіл, 3,3-диметилбутіл, 1,1,2-триметилпропіл, 1,2,2-триметилпропіл, 1-етилбутіл, 2-етилбутіл, 1-етил-2-метилпропіл, н-гептил, 1-метилгексил, 1-етилпентил, 2-етилпентил, 1-пропілбутіл, октил, децил, додецил.

Галогеналкіл означає вищенаведену алкільну групу, яку частково або повністю галогеновано одним або кількома атомами галогену, зокрема, фтором і хлором. Цей процес бажано здійснювати від 1 до 3 атомами галогену, причому найбажаніше використовувати дифторметилову або трифторметилову групу.

Усе вищенаведене щодо алкільної та галогеналкільної груп дійсно відповідним чином для алкільної й галогеналкільної групи в алкокси, галогеналкокси, алкілтіо, галогеналкілтіо, алкілсульфінілі й алкілсульфонілі.

Алкенільна група включає нерозгалужені або розгалужені алкенільні групи. Бажано, щоб це були розгалужені або нерозгалужені C₃-C₁₂алкенільні групи. Як приклади алкенільних груп можна навести 2-пропеніл, 2-бутеніл, 3-бутеніл, 1-метил-2-пропеніл, 2-метил-2-пропеніл, 2-пентеніл, 3-пентеніл, 4-пентеніл, 1-метил-2-бутеніл, 2-метил-2-бутеніл, 3-метил-2-бутеніл, 1-метил-3-бутеніл, 2-метил-3-бутеніл, 3-метил-3-бутеніл, 1,1-диметил-2-пропеніл, 1,2-диметил-2-пропеніл, 1-етил-2-пропеніл, 2-гексеніл, 3-гексеніл, 4-гексеніл, 5-гексеніл, 1-метил-2-пентеніл, 2-метил-2-пентеніл, 3-метил-2-пентеніл, 4-метил-2-пентеніл, 1-

метил-3-пентеніл, 2-метил-3-пентеніл, 3-метил-3-пентеніл, 4-метил-3-пентеніл, 1-метил-4-пентеніл, 2-метил-4-пентеніл, 3-метил-4-пентеніл, 4-метил-4-пентеніл, 1,1-диметил-2-бутеніл, 1,1-диметил-3-бутеніл, 1,2-диметил-2-бутеніл, 1,2-диметил-3-бутеніл, 1,3-диметил-2-бутеніл, 1,3-диметил-3-бутеніл, 2,2-диметил-3-бутеніл, 2,3-диметил-2-бутеніл, 2,3-диметил-3-бутеніл, 1-етил-2-бутеніл, 1-етил-3-бутеніл, 2-етил-2-бутеніл, 2-етил-3-бутеніл, 1,1,2-триметил-2-пропеніл, 1-етил-1-метил-2-пропеніл і 1-етил-2-метил-2-пропеніл, зокрема, 2-пропеніл, 2-бутеніл, 3-метил-2-бутеніл і 3-метил-2-пентеніл. Алкенільна група може частково або повністю галогенуватися одним або кількома атомами галогену, зокрема, фтором і хлором. Бажано, щоб вона мала від 1 до 3 атомів галогену.

Алкінільна група включає нерозгалужені або розгалужені алкінільні групи. Бажано, щоб це були розгалужені або нерозгалужені C_3 - C_{12} алкінільні групи і, зокрема, C_3 - C_6 алкінільні групи. Як приклади алкінільних груп можна навести 2-пропініл, 2-бутиніл, 3-бутиніл, 1-метил-2-пропініл, 2-пентиніл, 3-пентиніл, 4-пентиніл, 1-метил-3-бутиніл, 2-метил-3-бутиніл, 1-метил-2-бутиніл, 1,1-диметил-2-пропініл, 1-етил-2-пропініл, 2-гексиніл, 3-гексиніл, 4-гексиніл, 5-гексиніл, 1-метил-2-пентиніл, 1-метил-3-пентиніл, 1-метил-4-пентиніл, 2-метил-3-пентиніл, 2-метил-4-пентиніл, 3-метил-4-пентиніл, 4-метил-2-пентиніл, 1,2-диметил-2-бутиніл, 1,1-диметил-3-бутиніл, 1,2-диметил-3-бутиніл, 2,2-диметил-3-бутиніл, 1-етил-2-бутиніл, 1-етил-3-бутиніл, 2-етил-3-бутиніл і 1-етил-1-метил-2-пропініл.

Усе вищенаведене щодо алкенільних груп і їхніх галогензаміщених, а також щодо алкінільних груп, дійсно відповідним чином для груп алкенілокси й алкінілокси.

В оптимальному варіанті циклоалкільною групою буде C_3 - C_6 циклоалкільна група, наприклад, циклопропіл, циклобутил, цикlopентил або циклогексил. Якщо циклоалкільну групу заміщено, бажано, щоб у неї входило від 1 до 3 C_1 - C_4 алкільних залишків у функції замісників.

У бажаному варіанті циклоалкеніл означає C_4 - C_6 циклоалкенільну групу, таку, як циклобутеніл, цикlopентеніл або циклогексеніл. Якщо циклоалкенільну групу заміщено, бажано, щоб у неї входило від 1 до 3 C_1 - C_4 алкільних залишків у функції замісників.

В оптимальному варіанті циклоалкоксигрупою буде C_5 - C_6 циклоалкоксигрупа, така, як цикlopентилокси або циклогексилокси. Якщо циклоалкоксигрупу заміщено, бажано, щоб у неї входило від 1 до 3 C_1 - C_4 алкільних залишків у функції замісників.

У бажаному варіанті циклоалкенілоксигрупою буде C_5 - C_6 циклоалкенілоксигрупа, наприклад, цикlopентилокси або циклогексилокси. Якщо циклоалкенілоксигрупу заміщено, бажано, щоб у неї входило від 1 до 3 C_1 - C_4 алкільних залишків у функції замісників.

В оптимальному варіанті арил означає феніл.

Якщо А означає фенільну групу, то вона може мати один, два або три з вищенаведених замісників у будь-якому положенні. Бажано, щоб ці замісники було нарізно вибрано з групи, що включає алкіл, диформетил, триформетил і галоген, зокрема, хлор, бром і йод. В оптимальному варіанті фенільна група має замісник у 2-положенні.

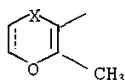
Якщо А означає п'ятичленний гетероцикл, тоді мова йде, зокрема, про фурильний, тіазолільний, піразолільний, імідазолільний, оксазолільний, тієнільний, триазолільний або тіадіазолільний залишок або про їхню відповідну дигідро- чи тетрагідропохідну. Оптимальними є тіазолільний або піразолільний залишок.

Якщо А означає шестичленний гетероцикл, тоді мова йде, зокрема, про піридинільний залишок або про сполуку формули:



де залишки X і Y означають O, S або NR^{23} , причому R^{23} означає H або алкіл, а інший із залишків X і Y означає CH_2 , S, SO, SO_2 або NR^{23} . Закреслена лінія означає можливість утворення, у разі потреби, подвійного зв'язку.

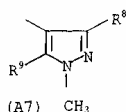
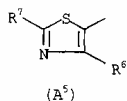
В оптимальному варіанті шестичленним ароматичним гетероциклом буде піридинільний залишок, зокрема, 3-піридинільний залишок або залишок формули



(A3)

де X означає CH_2 , S, SO або SO_2 . Вищезгадані гетероциклічні залишки можуть мати 1, 2 або 3 з наведених замісників, причому бажано, щоб ці замісники нарізно було вибрано з групи, що включає алкіл, галоген, диформетил або триформетил.

В оптимальному варіанті А означає залишок формул



де R^3 , R^4 , R^6 , R^7 , R^8 і R^9 нарізно означають водень, алкіл, зокрема, метил, галоген, зокрема, хлор, CHF_2 або CF_3 .

У бажаному варіанті радикал R^1 у формулі I означає атом водню.

Радикал R^2 у формулі I в оптимальному варіанті означає фенільний залишок. R^2 несе принаймні один замісник, зокрема, в 2-положенні. Бажано, щоб замісник (або замісники) належав до групи, що включає алкіл, циклоалкіл, циклоалкеніл, галоген або феніл.

Замісники радикала R^2 можуть бути у свою чергу заміщеними. Аліфатичні та циклоаліфатичні замісники можуть при цьому частково або повністю галогенуватися, зокрема, фторуватися або хлоруватися. У бажаному варіанті вони мають 1, 2 або 3 атоми фтору або хлору. Якщо замісником залишку R^2 є фенільна група, краще, коли її буде заміщено від 1 до 3 атомами галогену, зокрема, атомами хлору і/або залишком, який у бажаному варіанті вибрано з алкілу й алкокси. В оптимальному варіанті фенільна група галогенується одним атомом галогену в п-положенні, тобто оптимальним замісником залишку R^2 є п-галогензаміщений фенільний залишок. Залишок R^2 може також бути сконденсовано з насиченим п'ятичленим кільцем, причому це кільце у свою чергу може мати від 1 до 3 алкільних замісників. Тоді R^2 означає, наприклад, інданіл, тіаінданіл і оксаінданіл. У бажаному варіанті це будуть інданіл і 2-оксаінданіл, які, зокрема, зв'язуються в 4-положенні з атомом азоту.

У бажаному варіанті здійснення даного винаходу засіб за винаходом містить у функції амідної сполуки сполуку формули I, де A має такі значення: феніл, піридил, дигідропіраніл, дигідрооксатініл, дигідрооксатінілоксид, дигідрооксатінілдіоксид, фурил, тiazоліл, піразоліл або оксазоліл, причому ці групи можуть мати 1, 2 або 3 замісника, які нарізно вибрано з групи, що включає алкіл, галоген, дифторметил і трифторметил.

У ще одному з бажаних варіантів здійснення даного винаходу A означає піридин-3-іл, необов'язково заміщений у 2-положенні галогеном, метилом, дифторметилом, трифторметилом, метокси, метилтіо, метилсульфінілом або метилсульфонілом:

феніл, необов'язково заміщений у 2-положенні метилом, трифторметилом, хлором, бромом або йодом; а також 2-метил-5,6-дигідропіран-3-іл;

2-метил-5,6-дигідро-1,4-оксатіін-3-іл або його 4-оксид чи 4,4-діоксид; 2-метилфуран-3-іл, який необов'язково заміщено у 4- і/або 5-положенні метилом;

тіазол-5-іл, необов'язково заміщений у 2- і/або 4-положенні метилом, хлором, дифторметилом або трифторметилом;

тіазол-4-іл, необов'язково заміщений у 2- і/або 5-положенні метилом, хлором, дифторметилом або трифторметилом;

1-метилпіразол-4-іл, необов'язково заміщений у 3- і/або 5-положенні метилом, хлором, дифторметилом або трифторметилом; або

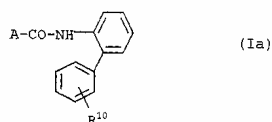
оксазол-5-іл, необов'язково заміщений у 2- і/або 4-положенні метилом чи хлором.

В іншому бажаному варіанті здійснення даного винаходу засоби за винаходом містять у функції амідної сполуки сполуку формули I, де R^2 означає фенільну групу, необов'язково заміщену 1, 2 або 3 з вищенаведених замісників.

У наступному бажаному варіанті засоби за даним винаходом містять у функції амідної сполуки сполуку формули I, де R^2 означає фенільну групу, яка у 2-положенні має такі замісники:

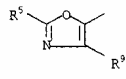
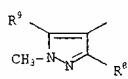
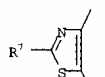
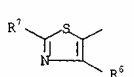
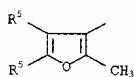
C_3 - C_6 алкіл, C_5 - C_6 циклоалкеніл, C_5 - C_6 циклоалкілокси, циклоалкенілокси, причому ці групи може бути заміщено 1, 2 або 3 C_1 - C_4 алкільними групами, феніл, заміщений від 1 до 5 атомами галогену і/або від 1 до 3 групами, що нарізно вибрано з групи, яка включає C_1 - C_4 алкіл, C_1 - C_4 галогеналкіл, C_1 - C_4 алкокси, C_1 - C_4 галогеналкокси, C_1 - C_4 алкілтіо і C_1 - C_4 галогеналкілтіо, інданіл або оксаінданіл, необов'язково заміщений 1, 2 або 3 C_1 - C_4 алкільними групами.

У ще одному з бажаних варіантів засіб за даним винаходом містить у функції амідної сполуки сполуку формули Ia,



де

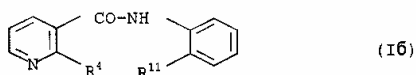
A означає



X означає метилен, сірку, сульфініл або сульфоніл (SO₂),
 R³ означає метил, дифторметил, трифторметил, хлор, бром або йод,
 R⁴ означає трифторметил або хлор,
 R⁵ означає водень або метил,
 R⁶ означає метил, дифторметил, трифторметил або хлор,
 R⁷ означає водень, метил або хлор,
 R⁸ означає метил, дифторметил або трифторметил,
 R⁹ означає водень, метил, дифторметил, трифторметил,
 R¹⁰ означає C₁-C₄алкіл, C₁-C₄алкокси, C₁-C₄алкілтіо або галоген.

У наступному бажаному варіанті засіб за даним винаходом містить у функції амідної сполуки сполуку

16



де

R⁴ означає галоген і

R¹¹ означає феніл, заміщений галогеном.

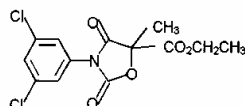
Придатні амідні сполуки формули I описано в EP-A-545099 і EP-A-589301, на які в повному обсязі дається відповідне посилання.

Про методи одержання амідних сполук формули I відомо, наприклад, із EP-A-545099 чи EP-A-589301 або воно може здійснюватися аналогічними способами.

Кращими замісниками для R²¹ і R²² є водень, F, Cl, метил, етил, метокси, тіометил і N-метиламіно. R³ і R⁴ можуть разом утворювати угруповання =O.

Кращими фунгіцидами типу дикарбоксиміду є сполуки IIa - IIг:

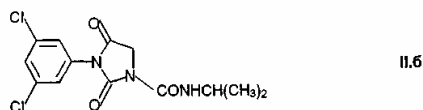
IIa: етил(RS)-3-(3,5-дихлорофеніл)-5-метил-2,4-діоксооксазолідін-5-карбоксилат



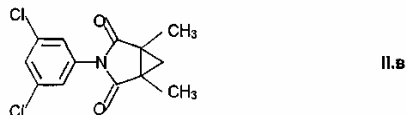
II.a

або

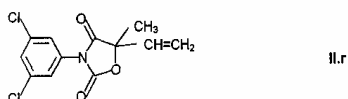
IIб: 3-(3,5-дихлорофеніл)-N-ізопропіл-2,4-діоксоімідазолідін-1-карбоксамід



або IIв: N-(3,5-дихлорофеніл)-1,2-диметилциклопропан-1,2-дикарбоксамід



або IIг: (RS)-3-(3,5-дихлорофеніл)-5-етеніл-5-метил-1,3-оксазолідин-2,4-діон



Ці сполуки реалізуються в торгівельній мережі як фунгіцидно активні речовини і їх описано в різноманітних публікаціях у такий спосіб:

IIa (загальноприйнята назва: хлосолінат): CAS RN [84332-86-5], DE-A 2906574;

IIб (загальноприйнята назва: іпродіон): CAS RN [36734-19-7], US-A 3755350;

IIв (загальноприйнята назва: процимідон): CAS RN [32809-16-8], US-A 3903090;

IIг (загальноприйнята назва: вінклозолін): CAS RN [50471-44-8], DE-A 2207576].

Щоб забезпечити синергічну дію, досить зовсім невеликої частки амідної сполуки формули I. Бажано застосовувати амідну сполуку й активні речовини формул II і/або III - IX у масовому співвідношенні від 50:1 до 1:50, зокрема, від 10:1 до 1:10. При цьому можливо застосування потрібних сумішей, які поряд з амідними сполуками I містять як сполуки II, так і одну чи кілька зі сполук III - IX. У подібних сумішах співвідношення суміші сполук II і/або III - IX одна до одної, як правило, становить від 50:1 до 1:50, бажано від 10:1 до 1:10.

Сполуки II, IV, V та VIII унаслідок основного характеру атомів азоту, що містяться в них, здатні утворювати з неорганічними чи органічними кислотами або з іонами металів солі або аддукти.

Прикладами неорганічних кислот є галогеноводневі кислоти, такі, як фтороводнева, хлороводнева, бромоводнева або фтороводнева кислоти, сірчана кислота, фосфорна кислота й азотна кислота.

Як органічні кислоти придатні, наприклад, мурашина кислота, вугільна кислота й алканові кислоти, такі, як оцтова, трифтороцтова, трихлороцтова і пропіонова кислоти, а також гліколева кислота, тіоціанова кислота, молочна кислота, бурштинова кислота, лимонна кислота, бензойна кислота, корична кислота, щавлева кислота, алкілсульфокислоти (сульфокислоти з нерозгалуженими або розгалуженими алкіловими радикалами з 1-20 атомами вуглецю), арилсульфокислоти або арилдисульфокислоти (ароматичні радикали, такі, як феніл і нафтил, що несуть одну або дві групи сульфокислот), алкілфосфонові кислоти (фосфонові кислоти з нерозгалуженими або розгалуженими алкільними радикалами з 1-20 атомами вуглецю), арилфосфонові кислоти або арилдифосфонові кислоти (ароматичні радикали, такі, як феніл і нафтил, що несуть один або два радикали фосфонові кислоти), причому алкільні або арильні залишки можуть нести інші замісники, такі, як наприклад, п-толуолсульфокислота, саліцилова кислота, п-аміносаліцилова кислота, 2-феноксibenзойна кислота, 2-ацетоксibenзойна кислота і т. д.

Як іони металів придатні, зокрема, іони елементів з першої по восьму підгрупи, насамперед, хром, марганець, залізо, кобальт, нікель, мідь, цинк, і поряд із другою головною групою, насамперед, кальцієм і магнієм, елементи третьої і четвертої головних груп, зокрема, алюміній, олово і свинець. Метали можуть мати, при необхідності, різноманітну, притаманну їм валентність.

Під час одержання сумішей бажано застосовувати чисті активні речовини I і II - IX, до яких можна домішувати інші активні речовини, що діють проти фітопатогенних грибів або інших шкідників, таких, як комахи, павукоподібні чи нематоди, або ж гербіцидні чи рістрегулюючі активні речовини або добрива.

Суміші зі сполук I і II і/або III - IX або сполуки I і II, і/або III - IX, що застосовуються одночасно, спільно або нарізно, відрізняються ефективною дією проти широкого спектра фітопатогенних грибів, зокрема, з класу аскоміцетів, базидіоміцетів, фікоміцетів і дейтероміцетів. Вони можуть мати частково системну активність і тому можуть застосовуватися також як листяні і ґрунтові фунгіциди.

Особливе значення вони мають при боротьбі з безліччю грибів на різноманітних культурних рослинах, таких, як бавовник, овочеві культури (наприклад, огіркові, бобові, томати, картопля і гарбузові культури), ячмінь, дернина, овес, бананові, кава, кукурудза, фруктові, рис, жито, соя, пшениця, виноградні лози, декоративні рослини, цукровий очерет, а також цілий ряд насіння.

Зокрема, вони придатні для боротьби з такими фітопатогенними грибами: *Erysiphe graminis* (справжня борошниста роса) на зернових культурах, *Erysiphe cichoracearum* і *Sphaerotheca fuliginea* на гарбузових культурах, *Podosphaera leucotricha* на яблуневих, *Uncinula necator* на виноградній лозі, види *Puccinia* на зернових культурах, види *Rhizoctonia* на бавовнику, рисі і дернині, *Ustilago*-Arten на зернових і цукровому очереті, *Venturia inaequalis* (парша) на яблуневих, види *Helminthosporium* на зернових, *Septoria nodorum* на

пшениці, *Botrytis cinerea* (сіра гниль) на полуниці, овочевих, декоративних рослинах і виноградній лозі, *Cercospora arachidicola* на арахісі, *Pseudocercospora herpotrichoides* на пшениці і ячмені, *Pyricularia oryzae* на рисі, *Phytophthora infestans* на картоплі і помідорах, *Plasmopara viticola* на виноградній лозі, види *Pseudoperonospora* на хмелі й огірках, види *Altemaria* на овочевих і фруктових культурах, види *Mycosphaerella* на бананах, а також види *Fusarium* і *Verticillium*.

Суміші за даним винаходом особливо придатні для боротьби з видами *Botrytis* на виноградних лозах і овочевих культурах, а також на декоративних рослинах.

Сполуки I і II і/або III - IX можуть вноситися одночасно, а саме спільно чи нарізно, або послідовно одна за одною, причому послідовність під час нарізного застосування у цілому не впливає на ефективність оброблення.

Норми витрати сумішей за цим винаходом становлять, насамперед на сільськогосподарських культурах, залежно від бажаного ефекту, від 0,01 до 8кг/га, в бажаному варіанті від 0, 1 до 5кг/га, зокрема, від 0, 2 до 3,0кг/га.

При цьому норми витрати сполук I становлять від 0,01 до 2,5кг/га, бажано від 0,05 до 2,5кг/га, зокрема, від 0,1 до 1, 0кг/га.

Норми витрати сполук II і/або III - IX становлять, відповідно, від 0,01 до 10кг/га, бажано від 0,05 до 5кг/га, зокрема, від 0,05 до 2, 0кг/га.

Під час оброблення посівного зерна норми витрати суміші повинні знаходитися в діапазоні від 0,001 до 250г/кг, бажано від 0,01 до 100г/кг, зокрема, від 0,01 до 50г/кг.

Під час боротьби з фітопатогенними грибами на рослинах спільне або нарізне оброблення сполуками I і II і/або III - IX чи сумішами зі сполук I і II і/або III - IX здійснюють шляхом обприскування або обпилення насіння, рослин чи фунту перед або після посіву рослин або перед чи після появи сходів.

Фунгіцидні синергічні суміші за даним винаходом або сполуки I і II і/або III - IX можуть виготовлятися, наприклад, у формі призначених для безпосереднього обприскування розчинів, порошоків чи суспензій або у формі висококонцентрованих водних, масляних чи будь-яких інших суспензій, дисперсій, емульсій, масляних дисперсій, паст, препаратів для обпилювання, препаратів для облудрювання або гранулятів і можуть застосовуватися шляхом обприскування, дрібнокрапельного обприскування, обпилювання, облудрювання або поливу. Технологія оброблення і використовувані форми залежать від мети застосування, але в усіх випадках необхідно забезпечити максимально тонкий і рівномірний розподіл сумішей за даним винаходом.

Препаративні форми одержують методами, про які вже відомо, шляхом, наприклад, розведення активної речовини в розчинниках і/або наповнювачах, за бажанням із застосуванням емульгаторів і диспергаторів, причому у випадку застосування води як розріджувача у функції допоміжних розчинників можуть додаватися й інші органічні розчинники. Як допоміжні агенти в основному застосовуються такі розчинники, як ароматичні сполуки (наприклад, ксилол), хлоровані ароматичні сполуки (наприклад, хлорбензоли), парафіни (наприклад, фракції нафти), спирти (наприклад, метанол, бутанол), кетони (наприклад, циклогексанон), аміни (наприклад, етаноламін, диметилформамід) і вода; такі наповнювачі, як натуральне борошно гірських порід (наприклад, каоліни, глина, тальк, крейда) і синтетичне борошно гірських порід (наприклад, високодисперсні кремнієві кислоти, силікати); такі емульгатори, як неіоногенні й аніонні емульгатори (наприклад, поліоксіетиленовий ефір спиртів жирного ряду, алкілсульфонати й арилсульфонати) і такі диспергатори, як відпрацьований лігнінсульфіт і метилцелюлоза.

Як поверхнево-активні речовини придатні лужні, лужноземельні, амонієві солі ароматичних сульфокислот, наприклад, лігнінсульфокислоти, фенолсульфокислоти, нафталінсульфокислоти, дибутилнафталінсульфокислоти, а також кислот жирного ряду, алкілсульфонатів і алкіларилсульфонатів, алкілсульфатів, лаурилефірсульфатів і сульфатів спиртів жирного ряду, а також солі сульфатованих гекса-, гепта- й октадеканолей або глікольєфірів спирту жирного ряду, продукти конденсації сульфонованого нафталіну або його похідних із формальдегідом, продукти конденсації нафталіну або нафталінсульфокислот із фенолом або формальдегідом, поліоксіетиленоктилфенольний ефір, етоксирований ізооктил, октил або нонілфенол, алкілфенол або трибутилфенілполігліколевий ефір, алкіларилполієфірні спирти, ізотридециловий спирт, конденсати окису етилену спирту жирного ряду, етоксирована рицинова олія, поліоксіетиленалкіловий ефір або поліоксипропілен, поліглікольєфірний ацетат лаурилових спиртів, складний ефір сорбіту, лігнінсульфітні відпрацьовані луги або метилцелюлоза.

Порошок, препарат для розпилювання й облудрювання можна одержати шляхом змішування або спільного подрібнення сполук I і II і/або III - IX або сумішей зі сполук I і II і/або III - IX із твердим наповнювачем.

Гранулят (наприклад, із покриттям, просочений або гомогенний) зазвичай одержують шляхом сполучання активної речовини або активних речовин із твердим наповнювачем.

Як наповнювачі або тверді носії застосовуються, наприклад, мінеральні землі, такі, як силікагель, кремнієві кислоти, силікати, тальк, каолін, вапняк, вапно, крейда, болос, лес, глина, доломіт, діатомова земля, сульфат кальцію, сульфат магнію, оксид магнію, подрібнені пластмаси, а також такі добрива, як сульфати амонію, фосфати амонію, нітрати амонію, сечовини і рослинні продукти, такі, як, наприклад, борошно зернових культур, борошно деревної кори, деревне борошно і борошно горіхової шкаралупи, целюлозний порошок або інші тверді наповнювачі.

Готові препаративні форми містять загалом від 0,1 до 95мас.%, бажано від 0, 5 до 90мас.% сполук I чи II і/або III - IX або сумішей зі сполук I і II і/або III - IX. Активні речовини застосовуються при цьому з чистотою від 90% до 100%, бажано від 95% до 100% (за спектром ЯМР або РХВТ).

Застосування сполук I чи II і/або III - IX або сумішей відповідних препаративних форм здійснюється

шляхом оброблення фітопатогенних грибів, площі, на якій вони зростають (біотопу) або рослин, насіння, ґрунту, поверхонь, матеріалів або приміщень, що підлягають захисту від цих грибів, фунгіцидно активною кількістю суміші або сполуками I і II і/або III - IX нарізно.

Оброблення можна здійснювати до або після ураження фітопатогенними грибами.

Як приклади препаративних форм з умістом активних речовин можна навести такі:

I. - розчин із 90мас. часток активної речовини і 10мас. часток N-метилпіролідону, готовий до застосування у формі дрібних крапель;

II. - суміш із 20мас. часток активної речовини, 80мас. часток ксилолу, 10мас. часток продукту приєднання від 8 до 10 молей етиленоксиду до 1 моля N-моноетаноламід у масляної кислоти, 5мас. часток кальцієвої солі додецилбензолсульфофосфатної, 5мас. часток продукту приєднання 40 молей етиленхлориду до 1 моля рицинової олії; шляхом тонкого розподілення у воді одержують дисперсію;

III. - водна дисперсія з 20мас. часток активної речовини, 40мас. часток циклогексанону, 30мас. часток ізобутанолу, 20мас. часток продукту приєднання 40 молей етиленоксиду до 1 моля рицинової олії;

IV. - водна дисперсія з 20мас. часток активної речовини, 25мас. часток циклогексанону, 65мас. часток фракції мінерального масла з точкою кипіння від 210 до 280°C і 10мас. часток продукту приєднання 40 молей етиленхлориду до 1 моля рицинової олії;

V. - подрібнена в молотковому млині суміш із 80мас. часток активної речовини, 3мас. часток натрієвої солі діізобутилнафталін-1-сульфофосфатної, 10мас. часток натрієвої солі лігнінсульфофосфатної із сульфатного відпрацьованого луку і 7мас. часток порошкоподібного силікагелю; шляхом тонкого розподілення суміші у воді одержують розчин для обприскування;

VI. - ретельно перемішана суміш із 3мас. часток активної речовини і 97мас. часток тонкого каоліну; цей засіб для розпилювання містить 3мас.% активної речовини;

VII. - ретельно перемішана суміш із 30мас. часток активної речовини, 92мас. часток порошкоподібного силікагелю і 8мас. часток парафінового масла, що напирскують на поверхню цього силікагелю; така препаративна форма підвищує здатність активної речовини до адгезії;

VIII. - стабільна водна дисперсія з 40мас. часток активної речовини, 10мас. часток натрієвої солі конденсату фенолсульфофосфатної, сечовини формальдегіду, 2мас. часток силікагелю і 48мас. часток води, що можна ще розвести;

IX. - стабільна масляна дисперсія з 20мас. часток активної речовини, 2мас. часток кальцієвої солі додецилбензолсульфофосфатної, 8мас. часток полігліколевого ефіру спирту жирного ряду, 20мас. часток натрієвої солі конденсату фенолсульфофосфатної, сечовини, формальдегіду і 88мас. часток парафінового мінерального масла.

Приклад застосування

Синергічну ефективність сумішей за даним винаходом можна показати на таких експериментах:

Активну речовину підготовляють у формі 10%-вої емульсії окремо або спільно з 63мас.% циклогексанону і 27мас.% емульгатора і, залежно від бажаної концентрації, розбавляють водою.

Оцінку здійснюють шляхом визначення уражених поверхонь листя у відсотках. Ці процентні значення перераховують на ефективність. Ефективність (W) визначають за формулою Аббота:

$$W = (1 - \alpha/\beta) \cdot 100$$

в якій

α відповідає ураженню грибами оброблених рослин у% і

β відповідає ураженню грибами необроблених (контрольних) рослин у %

При ефективності, що дорівнює 0, ураження оброблених рослин відповідає ефективності для необроблених рослин; при ефективності, що дорівнює 100, оброблені рослини не мають ураження.

Теоретичну ефективність сумішей активної речовини визначають за формулою Кольбі [R. S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] і порівнюють із установленою ефективністю. Формула Кольбі

$$E = x + y - x \cdot y / 100$$

E - теоретична ефективність, виражена у % від необроблених контрольних рослин, із застосуванням суміші з активних речовин А і Б із концентраціями а і б.

x - ефективність, виражена у % від необроблених контрольних рослин, із застосуванням активної речовини А з концентрацією а.

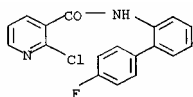
y - ефективність, виражена у % від необроблених контрольних рослин, із застосуванням активної речовини Б із концентрацією б.

Приклад застосування 1

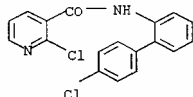
Ефективність проти *Botrytis cinerea* на листі однолітнього стручкового перцю.

Сіянци однолітнього стручкового перцю сорту "Neusiedler Ideal Elite" після задовільного розвинення 4-5 листків обприскують до утворення крапель водною композицією активної речовини, приготовленої з вихідного розчину, що містить 10% активної речовини, 63% циклогексанону і 27% емульгатора. Наступного дня оброблені рослини інокують суспензією спор *Botrytis cinerea*, що містить 1.7×10^6 спор/мл у водному 2%-ому розчині біосолоду. Після цього досліджувані рослини поміщають у камеру з температурою 22 - 24°C та високою вологістю повітря. Через 5 днів можна візуально у % визначити ступінь ураження листків грибами.

Як сполуки формули I застосовують такі компоненти:



I.1



I.2

Результати експериментів наведено в таблицях 1 і 2

Таблиця 1

Приклад	Активна речовина	Концентрація активної речовини в розчині для обприскування в част./млн	Ефективність у% від необробленого контролю
1V	необроблені	0 (99% ураження)	0
2V	Сполука I.1	31	78
		16	67
		8	11
3V	Сполука I.2	31	67
		16	44
		8	44
4V	Сполука VIa	31	0
		16	0
		8	0
5V	Сполука VII	31	0
		16	0
		8	0
6V	Сполука IXa	31	0
		16	0
		8	0

Таблиця 2

Приклад	Суміші за даним винаходом (уміст у част./млн)	Установлена ефективність	Теоретична ефективність*)
7	31част./млн I.1 + 31част./млн VIa	97	78
8	8част./млн I.1 + 8част./млн VIa	30	11
9	31част./млн I.2 + 31част./млн VIa	100	67
10	16част./млн I.2 + 16част./млн VIa	70	44
11	31част./млн I.1 + 31част./млн VII	90	78
12	8част./млн I.1 + 8част./млн VII	39	11
13	31част./млн I.2 + 31част./млн VII	93	67
14	16част./млн I.2 + 16част./млн VII	90	44
15	8част./млн I.2 + 8част./млн VII	90	44
16	31част./млн I.1 + 31част./млн IXa	95	78
17	16част./млн I.1 + 16част./млн IXa	90	67
18	31част./млн I.2 + 31част./млн IXa	100	67
19	16част./млн I.2 + 16част./млн IXa	99	44
20	8част./млн I.2 + 8част./млн IXa	90	44

*) розраховано за формулою Кольбі

З результатів експериментів стає очевидним, що ефективність, установлена для всіх співвідношень сумішей, перевищує попередньо розраховану за формулою Кольбі.

Приклад застосування 2

Ефективність проти *Botrytis cinerea* на стручках однолітнього перцю.

Шматочки стручків перцю обприскують до утворення крапель водним препаратом активної речовини, виготовленої з основного розчину, що складається з 10% активної речовини, 63% циклогексанону і 27% емульгатора. Через 2 години після підсихання нанесеного шару шматочки перцю інокують суспензією спор *Botrytis cinerea*, що містить $1,7 \times 10^6$ спор на 1мл 2%-го розчину біосолоду. Інокульовані шматочки перцю інкубують у вологій камері при температурі 18°C протягом 4 днів. Потім здійснюють візуальну оцінку

ураження шматочків перцю *Botrytis cinerea*. Результати наведено в таблицях 3 і 4.

Таблиця 3

Приклад	Активна речовина	Концентрація активної речовини в розчині для обприскування в част./млн	Ефективність у % від необробленого контролю
21V	необроблені	0 (100% ураження)	0
22V	Сполука I.1	31	0
		16	0
23V	Сполука I.2	31	20
		16	0
24V	Сполука IV	31	0
		16	0
25V	Сполука VIa	31	0
26V	Сполука VII	31	0
27V	Сполука VIII	31	0
		16	0

Таблиця 4

Приклад	Суміші за даним винаходом (уміст у част./млн)	Установлена ефективність	Теоретична ефективність*)
28	31част./млн I.1 + 31част./млн IV	50	0
29	16част./млн I.1 + 16част./млн IV	20	0
30	31част./млн I.2 + 31част./млн IV	70	20
31	16част./млн I.2 + 16част./млн IV	20	0
32	31част./млн I.2 + 31част./млн IVa	50	20
33	31част./млн I.2 + 31част./млн VII	40	20
34	31част./млн I.1 + 31част./млн VIII	30	0
35	16част./млн I.2 + 16част./млн VIII	20	0

*) розраховано за формулою Кольбі

З результатів експериментів стає очевидним, що ефективність, установлена для всіх співвідношень сумішей, перевищує попередньо розраховану за формулою Кольбі.