



УКРАЇНА

(19) UA (11) 55506 (13) C2

(51) 7 A01N43/40, A01N43/84

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ФУНГЦИДНА СУМІШ НА БАЗІ АМІДНИХ СПОЛУК І ПОХІДНИХ МОРФОЛІНУ АБО ПІПЕРИДИНУ ТА СПОСІБ БОРОТЬБИ З ШКІДЛИВИМИ ГРИБАМИ

1

2

(21) 2000074343

(22) 15 12 1998

(24) 15 04 2003

(86) PCT/EP98/08229, 15 12 1998

(31) 197 56 406 2

(32) 18 12 1997

(33) DE

(46) 15 04 2003, Бюл. № 4, 2003 р

(72) Шелбергер Клаус, АТ, Шерер Марія, DE,
Ейккен Карл, DE, Хампель Манфред, DE,
Аммерманн Еберхард, DE, Лоренц Гізела, DE,
Стратхманн Зігфрід, DE

(73) БАСФ АКЦІОНГЕЗЕЛЛЬШАФТ, DE

(56) DE, 3242646, A, 09 06 1983

EP, 0209234, A, 21 01 1987

CHEMICAL ABSTRACTS, vol 86, no 3, 17 01 1977,
Columbus, Ohio, US, abstract no 12575, H C MAY
ET AL "The use of benodanil and tridemorph plus
Polyram in the UK for the control of Puccinia
striiformis in spring barley" XP002100960 & PROC
BR INSECTIC FUNGIC CONF, vol 1, 1975, pages
331-338CHEMICAL ABSTRACTS, vol 82, no 17,
28 04 1975, Columbus, Ohio, US, abstract no
107382, R K HEGDE ET AL "Chemical control of
powdery mildew and rust in peas" XP002100961 &
PESTICIDES, vol 8, no 10, 1974, pages 21-22

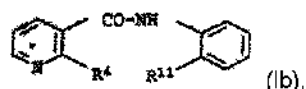
WO, 9739628, A, 30 11 1997

WO, 9710716, A, 27 03 1997

EP, 0545099, A, 09 06 1993

(57) 1 Фунгіцидна суміш, що містить як активні
компоненти

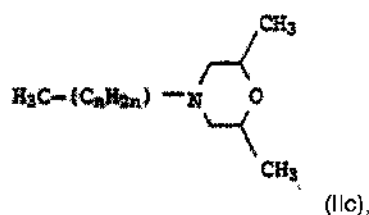
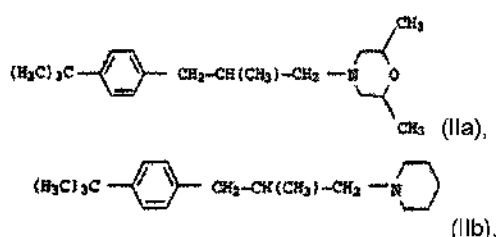
а) амідну сполуку формули (Ib)



в якій

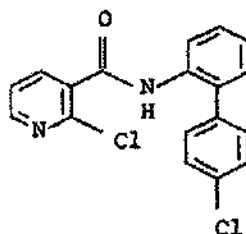
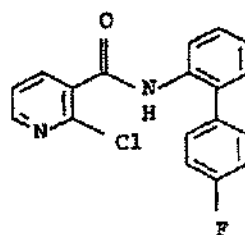
R⁴ означає галоген іR¹¹ являє собою феніл, заміщений галогеном,

і

б) похідне морфоліну або піперидину, що
вибирають із групи сполук (IIa), (IIb) і (IIc)

[n=10, 11, 12 (80 - 70 %) або 13]

в синергічно ефективній кількості

2 Фунгіцидна суміш за п 1, яка відрізняється тим,
що амідну сполуку вибирають із групи, яка
включає3 Спосіб боротьби з шкідливими грибами, який
відрізняється тим, що гриби, простір їхнього
виростання або матеріали, рослини, насіння,
грунт, площі або приміщення, що підлягають
захисту від ураження цими грибами, обробляють
фунгіцидною сумішшю за будь-яким із пп 1-2,

(13) C2

(11) 55506

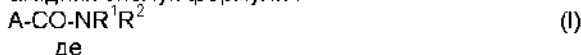
(19) UA

причому активну речовину, якою є амідна сполука (Ib), і одну або кілька сполук формул (IIa)-(IIc)

можна застосовувати водночас, а саме, спільно або окремо, або послідовно

Даний винахід стосується фунгіцидних сумішей для боротьби з фітопатогенними грибами, а також способу боротьби з фітопатогенними грибами із застосуванням таких сумішей

У заявці WO 97/06952 описано суміш із амідних сполук формули I



де

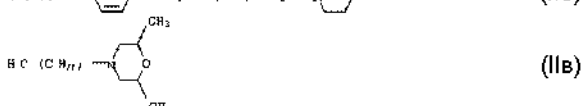
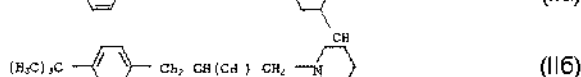
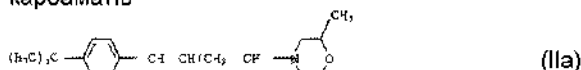
A означає арильну групу або ароматичний чи неароматичний 5- або 6-членний гетероцикл, що має від одного до трьох гетероатомів із групи, що включає O, N і S, причому арильна група або гетероцикл необов'язково може мати 1, 2 або 3 замісника, нарізно вибраних із групи, що включає алкіл, галоген, CHF₂, CF₃,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

R¹ означає атом водню,

R² означає фенільну або циклоалкільну групу, що необов'язково містить 1, 2 або 3 замісника 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, причому фенільна група може мати від одного до п'яти атомів галогену і/або від одного до трьох замісників, нарізно вибраних із групи, що включає алкіл, галогеналкіл, алкокси, галогеналкокси, алкілтію і галогеналкілтію, а 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 із групи, до якої належать O і S, відоме під назвою феназахін і діє як акарицид

Ці суміші вважаються найефективнішими проти Botrytis

Об'єктом заявки WO 97/40673 є фунгіцидні суміші, що містять активні речовини формул IIa, IIb і/або IIв поряд із іншими фунгіцидними активними речовинами з групи оксимних ефірів і/або карбаматів



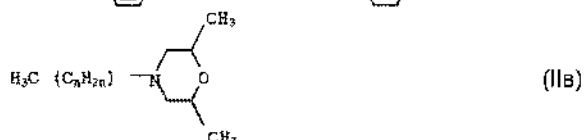
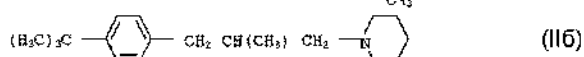
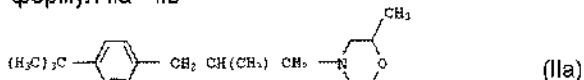
[n = 10, 11, 12 (60 - 70%) або 13]

Про інші фунгіцидні суміші з умістом активних речовин формул IIa - IIв відомо з публікацій EP-A 797386, WO 97/06681, EP-B 425857, EP-B 524496, EP-A 690792, WO 94/22308 і EP-B 645087

Мета даного винаходу - це розроблення інших

сумішей, які б мали високу ефективність у боротьбі з фітопатогенними грибами, зокрема, за тими чи іншими показаннями

Було встановлено, що ця мета досягається приготуванням суміші, що містить у функції активної речовини амідні сполуки вищенаведеної формули I і включає як інші фунгіцидні активні компоненти фунгіцидно активні речовини з групи морфолінових і піперидинових активних речовин формул IIa - IIв



[n = 10, 11, 12 (60 - 70%) або 13]

Суміші за даним винаходом діють синергічно і тому є високоефективними у боротьбі з фітопатогенними грибами, зокрема, зі справжньою борошнистою росою

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

Під терміном "алкіл" слід розуміти нерозгалужені або розгалужені алкільні групи. Бажано, щоб такими групами були нерозгалужені або розгалужені C₁-C₆алкільні, 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-метилбутил, 2-метилбутил, 3-метилбутил, 1,2-диметилпропіл, 1,1-диметилпропіл, 2,2-диметилпропіл, 1-етилпропіл, н-гексил, 1-метилпентил, 2-метилпентил, 3-метилпентил, 4-метилпентил, 1,2-диметилбутил, 1,3-диметилбутил, 2,3-диметилбутил, 1,1-диметилбутил, 2,2-диметилбутил, 3,3-диметилбутил, 1,1,2-триметилпропіл, 1,2,2-триметилпропіл, 1-етилбутил, 2-етилбутил, 1-етил-2-метилпропіл, н-гептил, 1-метилгексил, 1-етилпентил, 2-етилпентил, 1-пропілбутил, 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 дифторметилітову або трифторметилітову групу

Усе вищенаведене щодо алкільної і галогеналкільної груп дійсно відповідним чином і для алкільної та галогеналкільної групи в алкокси, галогеналкокси, алкілтію, галогеналкілтію,

алкілсульфінільні й алкілсульфонільні

Алкенільна група включає нерозгалужені або розгалужені алкенільні групи. Бажано, щоб це були розгалужені або нерозгалужені C_3 - C_{12} алкенільні 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, зокрема, C_3 - C_8 алкінільні групи. Як приклади алкінільних груп можна навести 2-пропініл, 2-бутініл, 3-бутініл, 1-метил-2-пропініл, 2-пентиніл, 3-пентиніл, 4-пентиніл, 1-метил-3-бутініл, 2-метил-3-бутініл, 1-метил-2-бутініл, 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-бутініл, 1,1-диметил-3-бутініл, 1,2-диметил-3-бутініл, 2,2-диметил-3-бутініл, 1-етил-2-бутініл, 1-етил-3-бутініл, 2-етил-3-бутініл і 1-етил-1-метил-2-пропініл.

Усе вищенаведене щодо алкенільних груп і їхніх галоген заміщених та алкінільних груп дійсно відповідним чином для алкенілокси й алкінілокси.

В оптимальному варіанті циклоалкільною групою буде C_3 - C_6 циклоалкільна група, наприклад, циклопропіл, циклобутил, циклопентил 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, циклопентеніл 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 циклопентилокси 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, циклопентилокси 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, дифторметил, трифторметил і галоген, зокрема, хлор, бром і йод. В оптимальному варіанті фенільна група має замісник у 2-положенні.

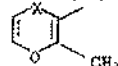
Якщо А означає п'ятичленний гетероцикл, тоді мова йде, зокрема, про фурильний, тiazолільний, піразолільний, імідазолільний, оксазолільний, тiєнільний, триазолільний або тiадіазолільний залишок або про їхню відповідну дигідро- чи тетрагідропохідну. Оптимальними є тiazолільний або піразолільний залишок.

Якщо А означає шестичленний гетероцикл, тоді мова йде, зокрема, про піридинільний залишок або 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.

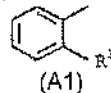
В оптимальному варіанті шестичленним ароматичним гетероциклом буде піридинільний залишок, зокрема, 3-піридинільний залишок або залишок формули



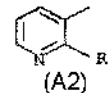
де X означає CH_2 , S, SO або SO_2 .

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, дифторметил або трифторметил.

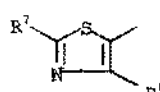
В оптимальному варіанті А означає залишок формул



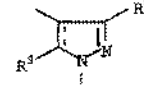
(A1)



(A2)



(A5)



(A7)

де R^3 , R^4 , R^6 , R^7 , R^8 і R^9 означають нарізно 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

варіанти означає фенільний залишок R^2 несе принаймні один замісник, зокрема, в 2-положенні. Бажано, щоб замісник (або замісники) належав групі, 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 залишок R^2 є фенільна група, краще, коли її буде заміщено від 1 до 3 атомами галогену, зокрема, атомами хлору і/або залишком 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'ятичленным 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 А має такі значення: феніл, піридил, дигідропіраніл, дигідрооксатиніл, дигідрооксатинілоксид, дигідрооксатинілдіоксид, фурил, тiazоліл, піразоліл або оксазоліл, причому ці групи можуть мати 1, 2 або 3 замісники, які нарізно вибрано з групи, що включає алкіл, галоген, диформетил і триформетил.

У ще одному з бажаних варіантів здійснення даного винаходу А означає піридин-3-іл, необов'язково заміщений у 2-положенні галогеном, метилом, диформетилом, триформетилом, метокси, метилтіо, метилсульфінлоом або метилсульфонілоом,

феніл, необов'язково заміщений у 2-положенні метилом, триформетилом, хлором, бромом або йодом,

2-метил-5,6-дигідропіран-3-іл,

2-метил-5,6-дигідро-1,4-оксатин-3-іл або його 4-оксид чи 4,4-діоксид,

2-метилфуран-3-іл, необов'язково заміщений у 4- і/або 5-положенні метилом,

тіазол-5-іл, необов'язково заміщений у 2- і/або 4-положенні метилом, хлором, диформетилом або триформетилом,

тіазол-4-іл, необов'язково заміщений у 2- і/або 5-положенні метилом, хлором, диформетилом або триформетилом,

1-метилпіразол-4-іл, необов'язково заміщений у 3- і/або 5-положенні метилом, хлором, диформетилом або триформетилом, або

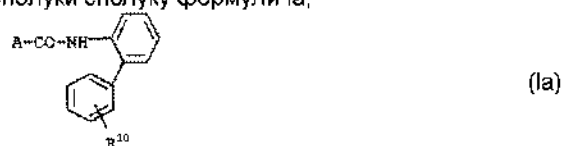
оксазол-5-іл, необов'язково заміщений у 2- і/або 4-положенні метилом чи хлором.

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 вищенаведених замісників.

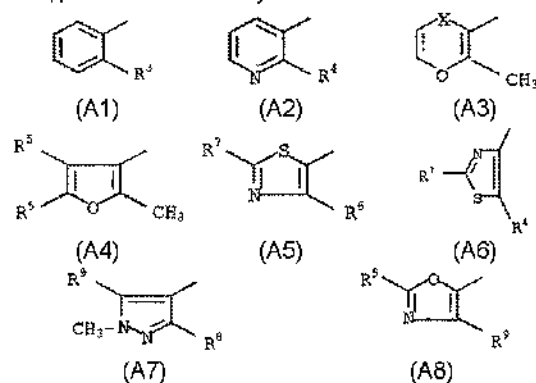
У наступному бажаному варіанті засоби за даним винаходом містять у функції амідної сполуки сполуку формули I, де R^2 означає фенільну групу, яка у 2-положенні має такі замісники: C_3 - C_8 алкіл, C_5 - C_6 циклоалкеніл, C_5 - C_6 циклоалкілокси, циклоалкенілокси, причому ці групи може бути заміщено 1, 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 А означає сполуки



причому

X означає метилен, сірку, сульфініл або сульфоніл (SO_2),

R^3 означає метил, диформетил, триформетил, хлор, бром або йод,

R^4 означає триформетил або хлор,

R^5 означає водень або метил,

R^6 означає метил, диформетил, триформетил або хлор,

R^7 означає водень, метил або хлор,

R^8 означає метил, диформетил або триформетил,

R^9 означає водень, метил, диформетил, триформетил,

R^{10} означає C_1 - C_4 алкіл, C_1 - C_4 алкокси, C_1 - C_4 алкілтіо або галоген.

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



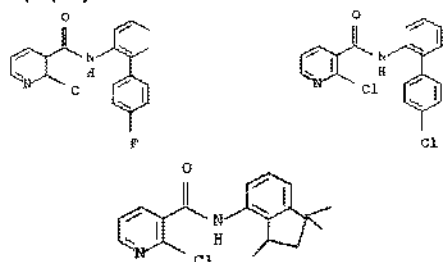
де

R^4 означає галоген і

R^{11} означає феніл, заміщений галогеном.

В оптимальному варіанті засіб за даним винаходом містить у функції компонента I сполуки

таких формул



Застосовні 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 або EP-A-589301.

Також відомо про похідні морфоліну або піперидину II (IIa загальновідома назва фенпропіморф, Fenpropimorph, US-A 4,202,894, IIb загальновідома назва фенпропідін, Fenpropidin, US-A 4,202,894, IIc загальновідома назва тридеморф, Tndemorph, DE-A 11 64 152), їхнє одержання й активність проти фітопатогенних грибів.

Щоб забезпечити синергічну дію, досить зовсім невеликої частки амідної сполуки формули I бажано застосовувати амідну сполуку формули I і похідні морфоліну або піперидину у масовому співвідношенні від 20 : 1 до 1 : 20, зокрема, від 10 : 1 до 1 : 10.

Сполуки формули II завдяки основному характеру атомів азоту, що містяться в них, здатні утворювати з неорганічними або органічними кислотами або з іонами металів солі або аддукти.

Прикладами неорганічних кислот є галогенводневі кислоти, такі, як фтороводнева, хлороводнева, бромводнева 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, тиоціанова 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 залишки, такі, як феніл і нафтил, що несуть один або два радикали фосфонові кислоти), причому алкільні або арильні залишки можуть нести інші замісники, наприклад, п-толуолсульфокислоту, саліцилову кислоту, п-аміносаліцилову кислоту, 2-феноксibenзойну кислоту, 2-ацетоксибензойну кислоту і т.д.

Як іони металів придатні, зокрема, іони

елементів від першої до восьмої підгруп, 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 різноманітну, власну їм валентність.

Під час приготування сумішей бажано застосовувати чисті активні речовини I і II, до яких можна домішувати інші активні речовини, що діють проти фітопатогенних грибів або інших шкідників, таких, як комахи, павукподібні чи нематоди, або гербіцидні чи ріст активуючі речовини або добрива.

Суміші зі сполук I і II або сполуки I і II, що застосовуються одночасно, спільно або нарізно, характеризуються високою активністю проти цілого ряду фітопатогенних грибів, зокрема, з класу аскоміцетів, базидіоміцетів, фікоміцетів і дейтеромицетів. Вони можуть діяти системно і тому їх можна застосовувати також як листяні і ґрунтові фунгіциди.

Особливе значення вони мають при боротьбі з безпліччю грибів на різноманітних культурних рослинах, таких, як бавовник, овочеві культури (наприклад, опркові, 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 *Rhizoctonia* на бавовнику, рисі і дернині, види *Ustilago* 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, *Pynclana oryzae* на рисі, *Phytophthora infestans* на картоплі і помідорах, *Plasmopara viticola* на виноградній лозі, види *Pseudoperonospora* на хмелі й огірках, види *Alternaria* на овочевих і фруктових культурах, види *Mycosphaerella* на бананах, а також види *Fusarium* і *Verticillium*.

Крім того, вони придатні для захисту матеріалів (як то, деревини), наприклад, проти *Raecilomyces variotii*.

Суміші за даним винаходом найкраще застосовувати для боротьби зі справжньою борошнистою росою на виноградних лозах і зернових культурах.

Сполуки I і II можуть використовуватися одночасно, спільно чи нарізно, або послідовно, причому послідовність під час нарізного застосування у цілому не впливає на ефективність обробки.

Норми витрати сумішей за цим винаходом становлять, насамперед, на

сіпсьькогосподарсььких культурах, залежиш від бажаного ефекту від 0,01 до 8кг/га, бажано 0, 1 - 5кг/га, в оптимальному варіанті 0, 5 - 3,0кг/га. При цьому норми витрати сполук I становлять від 0,01 до 2,5кг/га, бажано 0,05 - 2,5кг/га, зокрема, 0,1 - 1,0кг/га.

Норми витрати сполук II становлять відповідно від 0,01 до 10кг/га, бажано 0,05 - 5кг/га, в оптимальному варіанті 0,05 - 2,0кг/га.

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

При боротьбі з фітопатогенними грибами на рослинах спільне або нарізне оброблення сполуками I і II або сумішами зі сполук I і II здійснюють шляхом обприскування або обпилення насіння, рослин чи ґрунту перед або після посіву рослин або перед чи після появи сходів.

Фунгіцидні синергічні суміші за даним винаходом або сполуки I і II можуть виготовлятися, наприклад, у формі готових обприскування розчинів, порошків чи суспензій або у формі висококонцентрованих водних, масляних чи яких-небудь інших суспензій, дисперсій, емульсій, масляних дисперсій, паст, препаратів для обпилювання, препаратів для обпудрювання або гранулятів і можуть застосовуватися шляхом обприскування, дрібнокрапельного обприскування, обпилювання, обпудрювання 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, коли як розріджувач застосовується вода, 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 прських порід (наприклад, каоїни, глина, тальк, крейда) і синтетичне борошно прських порід (наприклад, високодисперсні кремнієві кислоти, силікати), такі емульгатори, як неїоногенні й аніонні емульгатори (наприклад, поліоксіетиленовий ефір спиртів жирного ряду, алкілсульфонати й арилсульфонати) і такі диспергатори, як відпрацьовані лігнінсульфат і метилцелюлоза.

Як поверхнево-активні речовини придатні лужні, лужноземельні, амонієві солі ароматичних сульфокислот, наприклад, лігнінсульфокислоти, фенолсульфокислоти, нафталінсульфокислоти, дибутілнафталінсульфокислоти, а також кислот жирного ряду, алкілсульфонатів і алкіларилсульфонатів, алкілсульфатів,

лаурилефірсульфатів і сульфатів спиртів жирного ряду, а також солі сульфатованих гекса-, гепта- й октадеканолей або глікольефірів 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, алкіларилполіефірні спирти, ізотридециловий спирт, конденсати окису етилену спирту жирного ряду, етоксирована рицинова олія, поліоксіетиленалкіловий ефір або поліоксіпропілен, поліглікольефірний ацетат лаурилових спиртів, складний ефір сорбіту, лігнінсульфатні відпрацьовані луѓи або метилцелюлоза.

Порошок або препарат для розпилювання й обпудрювання можна одержати шляхом змішування або спільного подрібнення сполук I і II або сумішей зі сполук I і II із твердим наповнювачем.

Гранулят (наприклад, із покриттям, просочений або гомогенний) зазвичай одержують шляхом сполучання активної(-них) речовини(-вин) із твердим наповнювачем.

Як наповнювачі або тверді носії застосовуються, наприклад, мінеральні землі, такі, як силікагель, кремнієві кислоти, силікати, тальк, каоїни, 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, сечовина і рослинні продукти, такі, як борошно зернових культур, борошно деревної кори, деревне борошно і борошно горіхової шкаралупи, целюлозний порошок або інші тверді наповнювачі.

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

Застосування сполук I або II, сумішей або 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, фунгіцидною активною кількістю суміші або сполуками I і II і/або III і/або IV і/або V і/або VI і/або VII нарізно.

Оброблення можна здійснювати до або після ураження фітопатогенними грибами.

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

I розчин із 90 мас часток активних речовин і 10 мас часток N-метилпіролідону, готовий до застосування у формі дрібних крапель,

II суміш із 20 мас часток активних речовин, 80 мас часток ксилолу, 10 мас часток продукту приєднання від 8 до 10 молей етиленоксиду до 1 молю N-моноетаноламіду масляної кислоти, 5

мас часток кальцієвої солі додецилбензолсульфокислоти, 5 мас часток продукту приєднання 40 молей етиленхлориду до 1 молю рицинової олії, шляхом тонкого розподілення у воді одержують дисперсію,

III водна дисперсія з 20 мас часток активних речовин, 40 мас часток циклогексанону, 30 мас часток ізобутанолу, 20 мас часток продукту приєднання 40 молей етиленоксиду до 1 молю рицинової олії,

IV водна дисперсія з 20 мас часток активних речовин, 25 мас часток циклогексанону, 65 мас часток фракції мінерального масла з точкою кипіння від 210 до 280°C і 10 мас часток продукту приєднання 40 молей етиленхлориду до 1 молю рицинової олії,

V подрібнена в молотковому млині суміш із 80 мас часток активних речовин, 3 мас часток натрієвої солі дізобутилнафталін-1-сульфокислоти, 10 мас часток натрієвої солі лігнінсульфокислоти із сульфитного відпрацьованого луку і 7 мас часток порошкоподібного силікагелю, шляхом тонкого розподілення суміші у воді одержують розчин для обприскування,

VI ретельно перемішана суміш із 3 мас часток активних речовин і 97 мас часток тонкого каоліну, цей засіб для розпилювання містить 3мас % активної речовини,

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

VIII стабільна водна дисперсія з 40 мас часток активних речовин, 10 мас часток натрієвої солі конденсату фенолсульфокислоти, сечовини формальдегду, 2 мас часток силікагелю і 48 мас часток води, що можна ще розвести,

IX стабільна масляна дисперсія з 20 мас часток активних речовин, 2 мас часток кальцієвої солі додецилбензолсульфокислоти, 8 мас часток поліліколевого ефіру спирту жирного ряду, 20 мас часток натрієвої солі конденсату фенолсульфокислоти, сечовини, формальдегду і 88 мас часток парафінового мінерального масла

Приклад застосування

Синергічну ефективність сумішей за даним винаходом було доведено за допомогою таких експериментів

Активну речовину підготовляють у формі 10%-вої емульсії з 63мас % циклогексанону і 27мас % емульгатора і відповідно до бажаної концентрації розбавляють водою

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

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

в якій

α відповідає ураженню грибами оброблених рослин у % і

β відповідає ураженню грибами необроблених (контрольних) рослин у %

Якщо спостерігається нульова ефективність, ураження оброблених рослин збігається з таким необроблених, якщо ефективність досягає 100, оброблені рослини не уражено зовсім

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

$$\text{формула Кольбі } E = x + y - x \cdot y / 100$$

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

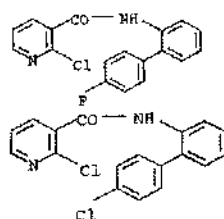
х ефективність, виражена у % від необроблених контрольних рослин, із застосуванням активної речовини А з концентрацією а

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

Приклад застосування 1 - ефективність захисту від *Russinia recondita* пшениці (бура іржа)

Листя вирощених у горщиках сянців пшениці сорту "Kanzler" запилювали спорами бурої іржі пшениці (*Russinia recondita*) Після цього горщики поміщали на 24 години в камеру з високою вологістю повітря (від 90 до 95%) і температурою від 20 до 22°C За цей час спори проросли і їхні паростки ввійшли в тканину листя Наступного дня інфіковані рослини обприскували до утворення крапель водною композицією активної речовини, приготовленої з вихідного розчину, що містив 10% активної речовини, 63% циклогексанону і 27% емульгатора Після підсихання нанесеного шару досліджувані рослини витримували в теплиці за температури від 20 і до 22°C з 65 - 70% відносної вологості повітря протягом 7 днів Потім оцінювали степінь розвитку іржі на листі

Як сполуки формули 1 застосовувалися такі компоненти



1 1

1 2

Результати експериментів наведено у таблицях 1 і 2

Таблиця 1

Прикл	Активна речовина (вміст у част /млн)	Концентрація активної речовини в розчині для обприскування в част /млн	Ефективність у % від контрольних рослин
1V	контрольні рослини	(100% ураження)	0
2V	сполука 1 і 1	83 16	0 0

Продовження Таблиці 1

Прикл	Активна речовина (вміст у част /млн)	Концентрація активної речовини в розчині для обприскування в част /млн	Ефективність у % від контрольних рослин
3V	сполука I 2	16	0
4V	сполука IIa	16	20
5V	сполука IIб	16	20
6V	сполука IIв	63	0

Таблиця 2

Прикл	Суміші за даним винаходом (вміст у част /млн)	Встановлена ефективність	Теоретична ефективність *)
7	16част /млн I 1	50	20
	+		
	16част /млн IIa		
8	16част /млн I 1	40	20
	+		
	16част /млн IIб		
9	63част /млн I 1	25	0
	+		
	63част /млн IIв		
10	16част /млн I 2	50	20
	+		
	16част /млн II а		
11	16част /млн I 2	45	20
	+		
	16част /млн II б		

*) розраховано за формулою Кольбі

Із результатів експериментів стає очевидним, що ефективність, встановлена для всіх співвідношень сумішей, перевищує розраховану за формулою Кольбі

Приклад застосування 2 - ефективність захисту від борошнистої роси пшениці

Листя вирощених у горщиках сянців пшениці сорту "Kanzler" обприскували до утворення крапель водною композицією активної речовини, виготовленої з вихідного розчину, що містив 10% активної речовини, 63% циклогексанону і 27% емульгатора і через 24 години після підсихання нанесеного шару запилювали спорами борошнистої роси пшениці (*Erysiphe graminis forma specialis tritici*) Потім досліджувані рослини поміщали в теплицю за температури в діапазоні від 20 до 24°C і з відносною вологістю повітря 60 - 90% Через 10 днів візуально визначали ступінь розвитку борошнистої роси у % від загальної площі листя

Результати експериментів наведено в таблицях 3 і 4

Таблиця 3

Прикл	Активна речовина (вміст у част /млн)	Концентрація активної речовини в розчині для обприскування в част /млн	Ефективність у % від контрольних рослин
12V	контрольні рослини	0(100% ураження)	0
13V	сполука I 1	16 4	0 0
14V	сполука I 2	4 1	0 0
15V	сполука IIa	4 1	20 0
16V	сполука IIб	4 1	30 0
17V	сполука IIв	16 4	20 0

Таблиця 4

Прикл	Суміші за даним винаходом (вміст у част /млн)	Встановлена ефективність	Теоретична ефективність *)
18	4част /млн I 1	40	20
	+		
	4част /млн IIa		
19	4част /млн I 1	45	30
	+		
	4част /млн II б		
20	16част /млн I 1	35	20
	+		
	16част /млн IIв		
21	4част /млн I 2	70	20
	+		
	4част /млн IIa		
22	1част /млн I 2	20	0
	+		
	1част /млн IIa		
23	1част /млн I 2	25	0
	+		
	1част /млн IIв		

*) розраховано за формулою Кольбі

Із результатів експериментів стає очевидним, що ефективність, визначена для всіх співвідношень сумішей, перевищує розраховану за формулою Кольбі