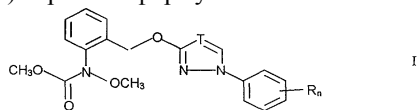


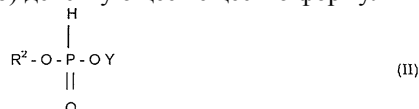
Настоящее изобретение относится к фунгицидной смеси, которая содержит в синергитически эффективном количестве:

а) карбамат формулы I



в которой Т обозначает СН или N, n равно 0, 1 или 2 и R обозначает галоген, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкил или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>галогеналкил, причем радикалы R могут быть различными, если n равно 2, и

б) действующее вещество формулы II



в которой заместители имеют следующее значение:

Y обозначает водород, атом металла первой до третьей главных групп периодической системы или группу NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>;

R<sup>2</sup> обозначает водород, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>алкильную группу, которая может быть замещена галогеном или нитрогруппой, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>алкенильную или C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>алкинильную группу, которая может быть замещена галогеном или нитрогруппой, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>алкокси-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>алкильную или C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>алкенил-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-алкильную группу, необязательно замещенную арильную группу с 6 до 14 C-атомами, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>циклоалкильную группу, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкиларильную группу или гетероциклическую группу с 5 до 6 кольцевыми атомами и одним гетероатомом из группы, включающей N, O или S, причем гетероциклическая группа непосредственно или через алифатическую цепь связана с атомом кислорода, и

R<sup>3</sup>-R<sup>6</sup> независимо друг от друга означают C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкильную группу или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>оксиалкильную группу.

Кроме того, изобретение относится к способу борьбы с фитопатогенными грибами с помощью смесей соединений I и II и к применению соединений I и II для получения подобных смесей.

Соединения формулы I, их получение и их активность по отношению к фитопатогенным грибам известны из различных публикаций (WO-A 96/01,256 и 96/01,258).

Соединения формулы II описаны в публикациях как фунгициды и инсектициды, (см., например, DE 2463046 и приведенные в ней литературные источники). Известным представителем этого класса действующих веществ является действующее вещество, имеющееся на рынке под общеизвестным названием Фозетил, соответственно Фозетил-АI.

Способы получения соединений формулы II известны специалистам и не требуют упоминания.

Принимая во внимание снижение норм расхода и расширения спектра действия извест-

ных соединений, в основу настоящего изобретения положена задача при сниженной общей норме внесения действующих веществ обеспечить повышенную активность смеси против фитопатогенных грибов (синергитические смеси).

В соответствии с этим были разработаны вышеупомянутые смеси. Кроме того, было установлено, что при одновременном совместном или раздельном применении соединений I и II или при применении соединений I и II последовательно можно лучше бороться с фитопатогенными грибами, чем с помощью отдельных соединений.

Формула I представляет, в частности, карбаматы, при которых сочетание заместителей соответствует одной строке нижеследующей таблицы:

Таблица 1

№.	T	R <sub>n</sub>
I.1	N	2-F
I.2	N	3-F
I.3	N	4-F
I.4	N	2-Cl
I.5	N	3-Cl
I.6	N	4-Cl
I.7	N	2-Br
I.8	N	3-Br
I.9	N	4-Br
I.10	N	2-CH <sub>3</sub>
I.11	N	3-CH <sub>3</sub>
I.12	N	4-CH <sub>3</sub>
I.13	N	2-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I.14	N	3-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I.15	N	4-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I.16	N	2-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
I.17	N	3-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
I.18	N	4-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
I.19	N	2-CF <sub>3</sub>
I.20	N	3-CF <sub>3</sub>
I.21	N	4-CF <sub>3</sub>
I.22	N	2,4-F <sub>2</sub>
I.23	N	2,4-Cl <sub>2</sub>
I.24	N	3,4-Cl <sub>2</sub>
I.25	N	2-Cl, 4-CH <sub>3</sub>
I.26	N	3-Cl, 4-CH <sub>3</sub>
I.27	CH	2-F
I.28	CH	3-F
I.29	CH	4-F
I.30	CH	2-Cl
I.31	CH	3-Cl
I.32	CH	4-Cl
I.33	CH	2-Br
I.34	CH	3-Br
I.35	CH	4-Br
I.36	CH	2-CH <sub>3</sub>
I.37	CH	3-CH <sub>3</sub>
I.38	CH	4-CH <sub>3</sub>
I.39	CH	2-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I.40	CH	3-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I.41	CH	4-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I.42	CH	2-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
I.43	CH	3-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
I.44	CH	4-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

I.45	CH	2-CF <sub>3</sub>
I.46	CH	3-CF <sub>3</sub>
I.47	CH	4-CF <sub>3</sub>
I.48	CH	2,4-F <sub>2</sub>
I.49	CH	2,4-Cl <sub>2</sub>
I.50	CH	3,4-Cl <sub>2</sub>
I.51	CH	2-Cl, 4-CH <sub>3</sub>
I.52	CH	3-Cl, 4-CH <sub>3</sub>

Особенно предпочтительны соединения I.12, I.23, I.32 и I.38.

Общая формул II представляет, в частности, соединения, в которых R<sup>2</sup> обозначает водород или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкильную группу, в частности, этильную группу (-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) и Y означает металл третьей группы периодической системы. Пригодными являются также и металлы первой и второй подгрупп, такие как, например, Li, K, Na, Cs, Mg или Ca.

Принципиально пригодны также соединения II, при которых R<sup>2</sup> и R<sup>3</sup>-R<sup>6</sup> имеют вышеприведенные значения.

Особенно предпочтительны в качестве соединений II известные под общепринятым названием Фосетил действующие вещества, соответственно их алюминиевые соли Фосетил-АI.

Соединения формулы I по отношению к двойным связям С=Y-, соответственно, С=СН или С=N могут находиться в конфигурации E или Z (по отношению к функции карбоновой кислоты). В соответствии с этим они могут применяться в смеси по изобретению или в форме чистых E- или Z-изомеров или в форме смесей E/Z-изомеров. Предпочтение отдается смесям E/Z-изомеров или Z-изомеру, причем особенно предпочтителен Z-изомер.

Двойные связи С=N группировок оксимового эфира в боковой цепи соединения I могут находиться в форме чистых E- или Z-изомеров или в качестве E/Z-изомерных смесей. Соединения формулы I могут находиться как в форме смесей изомеров, так и в форме чистых изомеров в смесях по изобретению. Принимая во внимание их применение, предпочтительны, в частности, соединения I, при которых конечные группировки оксимового эфира боковых цепей имеются в циз-конфигурации (ОСН<sub>3</sub> к ZR').

Соединения I вследствие их основного характера в состоянии образовывать соли или аддукты с неорганическими или органическими кислотами или ионами металлов.

Примерами неорганических кислот являются галогеноводородная кислота, такая как фтороводородная, хлороводородная, бромоводородная или фтороводородная кислоты, серная кислота, фосфорная кислота и азотная кислота.

В качестве органических кислот пригодны, например, муравьиная кислота, угольная кислота и алкановые кислоты, такие как уксусная, трифторуксусная, трихлоруксусная и пропионовая кислоты, а также гликолевая кислота, тиоциановая кислота, молочная кислота, янтарная кислота, лимонная кислота, бензойная кислота,

коричная кислота, щавелевая кислота, алкилсульфокислоты (сульфокислоты с линейными или разветвленными алкиловыми радикалами с 1 до 20 атомами углерода), арилсульфокислоты или арилдисульфокислоты (ароматические радикалы, такие как фенил и нафтил, которые несут одну или две группы сульфокислот), алкилфосфоновые кислоты (фосфоновые кислоты с линейными или разветвленными алкильными радикалами с 1 до 20 атомами углерода), арилфосфоновые кислоты или арилдифосфоновые кислоты (ароматические радикалы, такие как фенил и нафтил, которые несут один или два радикала фосфоновой кислоты), причем алкильные, соответственно, арильные радикалы могут нести другие заместители, например, п-толуолсульфокислота, салициловая кислота, п-аминосалициловая кислота, 2-феноксibenзойная кислота, 2-ацетоксibenзойная кислота и т.п.

В качестве ионов металлов пригодны, в частности, ионы элементов второй главной группы, прежде всего, кальций и магний, третьей и четвертой главных групп, в частности, алюминий, олово и свинец, а также первой до восьмой подгрупп, прежде всего, хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк, и т.п. Металлы могут иметься при необходимости с различной, присущей им валентностью.

При получении смесей применяют предпочтительно чистые действующие вещества I и II, к которым можно примешивать другие действующие вещества против фитопатогенных грибов или против других вредителей, таких как насекомые, паукообразные или нематоды или же гербицидные или росторегулирующие действующие вещества или удобрения.

Смеси из соединений I и II, соответственно, соединения I и II, применяемые одновременно, совместно или отдельно, отличаются прекрасным действием против широкого спектра фитопатогенных грибов, в частности из класса аскомицетов, базидиомицетов, фикомицетов и дейтеромицетов. Они могут иметь частично системную активность и поэтому могут применяться также и как листовые и как почвенные фунгициды.

Особое значение они имеют при борьбе со множеством грибов на различных культурных растениях, таких как хлопчатник, овощные культуры (например, огурцовые, бобовые, томаты, картофель и тыквенные культуры), ячмень, дернина, овес, банановые, кофе, кукуруза, фруктовые, рис, рожь, соя, пшеница, виноградные лозы, декоративные растения, сахарный тростник, а также множество семян.

В частности, они пригодны для борьбы со следующими фитопатогенными грибами: *Erysiphe graminis* (настоящая мучнистая роса) на зерновых культурах, *Erysiphe cichogacearum* и *Sphaerotheca fuliginea* на тыквенных культурах, *Podosphaera leucotricha* на яблоневых, *Uncinula necator* на виноградной лозе, виды *Puccinia* на

зерновых культурах, виды *Rhizoctonia* на хлопчатнике, рисе и дренине, *Ustilago*-Arten на зерновых и сахарном тростнике, *Venturia inaequalis* (парша) на яблоневых, виды *Helminthosporium* на зерновых, *Septoria nodorum* на пшенице, *Botrytis cinerea* (серая гниль) на клубнике, овощных, декоративных растениях и виноградной лозе, *Cercospora arachidicola* на арахисе, *Pseudocercospora herpotrichoides* на пшенице и ячмене, *Pyricularia oryzae* на рисе, *Phytophthora infestans* на картофеле и томатах, *Plasmopara viticola* на виноградной лозе, виды *Pseudoperonospora* на хмеле и огурцах, виды *Alternaria* на овощных и фруктовых культурах, виды *Mycosphaerella* на бананах, а также виды *Fusarium* и *Verticillium*.

Кроме того, они пригодны для защиты материалов (например, защиты древесины), например против *Raecilomyces variotii*.

Соединения I и II могут вноситься одновременно, а именно совместно или раздельно, или последовательно друг за другом, причем последовательность при раздельном применении в общем не оказывает влияния на эффективность обработки.

Соединения I и II обычно применяются в весовом соотношении от 0,05:1 до 20:1, предпочтительно от 0,1 до 10:1, в частности от 0,2:1 до 5:1 (II:I).

Нормы расхода смесей по изобретению составляют, прежде всего на сельскохозяйственных культурах, в зависимости от желаемого эффекта для соединений I от 0,005 до 0,5 кг/га, предпочтительно от 0,05 до 0,5 кг/га, в частности от 0,05 до 0,2 кг/га.

При этом нормы расхода соединений II составляют, как правило, от 0,01 до 2 кг/га, предпочтительно от 0,05 до 1 кг/га, в частности от 0,01 до 0,8 кг/га.

При обработке посевного зерна применяют нормы расхода смеси от 0,001 до 100 г/на кг посевного зерна, предпочтительно от 0,01 до 50 г/кг, в частности от 0,01 до 10 г/кг.

При борьбе с фитопатогенными грибами на растениях отдельную или совместную обработку соединениями I и II или смесями из соединений I и II производят путем опрыскивания или опыления семян, растений или почвы перед или после посева растений или перед или после всхода растений.

Фунгицидные синергитические смеси по изобретению, соответственно соединения I и II могут приготавливаться, например, в форме предназначенных для непосредственно опрыскиваемых растворов, порошков или суспензий или в форме высококонцентрированных водных, масляных или каких-либо других суспензий, дисперсий, эмульсий, масляных дисперсий, паст, препаратов для опыливания, препаратов для опудривания или гранулятов и могут применяться путем опрыскивания, мелкокапельного опрыскивания, опыливания, опудривания или

полива. Технология обработки и используемые формы зависят от цели применения, но во всех случаях должно быть обеспечено максимально тонкое и равномерное распределение смесей по изобретению.

Препаративные формы получают известным образом, например, добавкой растворителей и/или наполнителей. К препаративным формам примешивают обычно инертные добавки, такие как эмульгаторы или диспергаторы.

В качестве поверхностно-активных веществ пригодны щелочные, щелочно-земельные, аммониевые соли ароматических сульфокислот, например, лингинсульфокислоты, фенолсульфокислоты, нафталинсульфокислоты, дибутилнафталинсульфокислоты, а также кислот жирного ряда, алкилсульфонатов и алкиларилсульфонатов, алкилсульфатов, лаурилэфирсульфатов и сульфатов спиртов жирного ряда, а также соли сульфатированных гекса-, гепта- и октадеканолов или гликольэфиров спирта жирного ряда, продукты конденсации сульфонируемого нафталина или его производных с формальдегидом, продукты конденсации нафталина, соответственно нафталинсульфокислот с фенолом или формальдегидом, полиоксиэтиленоктилфенольный эфир, этоксилированный изооктил-, октил- или нонилфенол, алкилфенол- или трибутилфенилполигликолевый эфир, алкиларилполиэфирные спирты, изотридециловый спирт, конденсаты окиси этилена спирта жирного ряда, этоксилированное касторовое масло, полиоксиэтиленалкиловый эфир или полиоксипропилен, полигликольэфирный ацетат лауриловых спиртов, сложный эфир сорбита, лигнинсульфитные отработанные щелочи или метилцеллюлоза.

Порошок, препарат для распыления и опудривания можно получить посредством смешения или совместного размолота соединений I и II или смесей из соединений I и II с твердым наполнителем.

Гранулят (например покрытый, пропитанный или гомогенный) получают обычно посредством соединения действующего вещества или действующих веществ с твердым наполнителем.

В качестве наполнителей, соответственно, твердых носителей служат, например, минеральные земли, такие как силикагель, кремниевые кислоты, силикаты, тальк, каолин, известняк, известь, мел, болус, лёсс, глина, доломит, диатомовая земля, сульфат кальция, сульфат магния, оксид магния, размолотые пластмассы, а также такие удобрения, как сульфаты аммония, фосфаты аммония, нитраты аммония, мочевины и растительные продукты, такие как например мука зерновых культур, мука древесной коры, древесная мука и мука ореховой скорлупы, целлюлозный порошок или другие твердые наполнители.

Готовые препаративные формы содержат в общем от 0,1 до 95 мас.% предпочтительно от

0,5 до 90 мас.% соединений I или II, соответственно, смеси из соединений I и II. Действующие вещества применяются при этом с чистотой от 90 до 100%, предпочтительно от 95 до 100% (по спектру ЯМР или ЖХВК).

Применение соединений I или II, смесей или соответствующих препаративных форм осуществляется таким образом, что фитопатогенные грибы, их пространство произрастания (биотоп) или подлежащие защите от них растения, семена, почву, поверхности, материалы или помещения обрабатывают фунгицидно эффективным количеством смеси, соответственно соединениями I и II при раздельном внесении. Обработка может осуществляться перед или после поражения фитопатогенными грибами.

Фунгицидную активность смесей по изобретению можно показать на следующих опытах:

Пример применения 1 - эффективность против *Plasmopara viticola*

Листья горшочных виноградных лоз сорта "Müller-Thurgau" опрыскивают до образования капель водной композицией действующего вещества, которая готовится из 10% действующего вещества, 63% циклогексана и 27% эмульгатора. Для оценки длительного воздействия вещества растения после подсыхания напысканного слоя помещают на 7 дней в теплицу. Тогда листья инокулируют водной взвесью спор *Plasmopara viticola*. После этого лозья помещают сначала на 48 ч в насыщенную водяным паром камеру с 24°C и потом на 5 дней в теплицу с температурой между 20 и 24°C и затем на 5 дней в теплицу с температурой между 20 и 30°C. После этого для ускорения действия растения помещают еще на 16 ч во влажную камеру. Потом проводят визуальную оценку степени поражения на нижней стороне листьев.

Оценку осуществляют посредством определения пораженной поверхности листьев в процентах. Эти процентные значения пересчитывают в эффективность. Ожидаемую эффективность смесей действующих веществ определяют по формуле Колби [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] и сравнивают с наблюдаемой эффективностью.

Формула Колби:

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

E - ожидаемая эффективность, выраженная в % необработанного контроля, при применении смеси из действующих веществ A, B и C с концентрациями a, b и c.

x - эффективность, выраженная в % необработанного контроля, при применении действующего вещества A с концентрацией a.

y - эффективность, выраженная в % необработанного контроля, при применении действующего вещества B с концентрацией b.

z - эффективность, выраженная в % необработанного контроля, при применении действующего вещества C с концентрацией c.

Эффективность (W) определяют по формуле Аббота:

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

в которой

$\alpha$  соответствует поражению грибами на обработанных растениях в % и

$\beta$  соответствует поражению грибами на необработанных (контрольных) растениях в %.

При эффективности, равной 0, поражение обработанных растений соответствует эффективности поражения необработанных контрольных растений; при эффективности, равной 100, обработанные растения не имеют поражения.

Таблица 2

Прим.	Действующее вещество	Концентрация действ. вещества в растворе для опрыскивания в част./млн	Эффективность в % необработанного контроля
1V	Контроль (необработ.)	(100 % поражение)	0
2V	Соединение I32 из таблицы 1	0,5	60
		0,25	50
3V	II (=Фосетил-алюминий)	5	0
		2,5	0

Таблица 3

Прим.	Смесь по изобретению	Наблюдаемая эффективность	Расчитанная эффективность*)
4	0,5 част./млн I32 + 5 част./млн II (смесь 1:10)	90	60

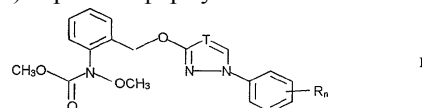
\*) рассчитано по формуле Колби

Из результатов опытов вытекает, что наблюдаемая эффективность во всех соотношениях смеси выше, чем рассчитанная по формуле Колби эффективность.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Фунгицидная смесь, содержащая в синергитически эффективном количестве

а) карбамат формулы I



в которой T обозначает CH или N, n равно 0, 1 или 2 и R обозначает галоген, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкил или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>галогеналкил, причем радикалы R могут быть различными, если n равно 2, и

б) действующее вещество формулы II



в которой заместители имеют следующее значение:

Y обозначает водород, атом металла первой до третьей главных групп периодической системы или группу  $NR^3R^4R^5R^6$ ;

$R^2$  обозначает водород,  $C_1$ - $C_{18}$ алкильную группу, которая может быть замещена галогеном или нитрогруппой,  $C_2$ - $C_8$ алкенил или  $C_2$ - $C_8$ алкинильную группу, которая может быть замещена галогеном или нитрогруппой,  $C_1$ - $C_8$ алкокси- $C_1$ - $C_8$ алкильную или  $C_2$ - $C_8$ алкенил- $C_1$ - $C_8$ -алкильную группу, необязательно замещенную арильную группу с 6 до 14 C-атомами,  $C_3$ - $C_7$ циклоалкильную группу,  $C_1$ - $C_4$ алкиларильную группу или гетероциклическую группу с 5 до 6 кольцевыми атомами и одним гетероатомом из группы, включающей N, O или S, причем гетероциклическая группа непосредственно или через алифатическую цепь связана с атомом кислорода, и

$R^3$ - $R^6$  независимо друг от друга означают  $C_1$ - $C_4$ алкильную группу или  $C_1$ - $C_4$ оксиалкильную группу.

2. Фунгицидная смесь по п.1, содержащая соединение формулы II, причем Y обозначает металл третьей главной группы.

3. Фунгицидная смесь по п.2, причем металлом третьей главной группы является алюминий.

4. Фунгицидная смесь по пп.1-3, содержащая соединение II, в котором  $R^2$  обозначает водород или  $C_1$ - $C_4$ алкильную группу.

5. Фунгицидная смесь по п.1, содержащая соединение II, в котором Y обозначает алюминий и  $R^2$  обозначает  $CH_2$ - $CH_3$ .

6. Способ борьбы с фитопатогенными грибами, отличающийся тем, что фитопатогенные грибы, их пространство произрастания или подлежащие защите от них растения, семена, почву, поверхности, материалы или помещения обрабатывают соединением формулы I по п.1 и соединением формулы II по п.1.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что фитопатогенные грибы, их пространство произрастания или подлежащие защите от них растения, семена, почву, поверхности, материалы или помещения обрабатывают от 0,005 до 0,5 кг/га соединения формулы I по п.1.

8. Способ по п.6, отличающийся тем, что фитопатогенные грибы, их пространство произрастания или подлежащие защите от них растения, семена, почву, поверхности, материалы или помещения обрабатывают от 0,01 до 2 кг/га соединения формулы II по п.1.

