

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 018805

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2013.10.30

(21) Номер заявки
201100996

(22) Дата подачи заявки
2008.04.23

(51) Int. Cl. A01N 43/48 (2006.01)
A01N 33/04 (2006.01)
A01N 43/647 (2006.01)
A01P 3/00 (2006.01)

(54) ФУНГИЦИДНАЯ КОМПОЗИЦИЯ

(31) 07008370.4

(32) 2007.04.25

(33) EP

(43) 2012.02.28

(62) 200970999; 2008.04.23

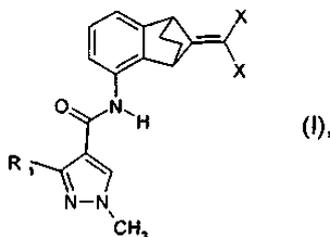
(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
СИНДЖЕНТА ПАРТИСИПЕЙШНС
АГ (CH)

(72) Изобретатель:
Тоблер Ханс, Вальтер Харальд, Хаас
Ульрих Йоханнес (CH)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) WO-A2-2006108552
WO-A2-2007009661

(57) Композиции для борьбы с заболеваниями, вызванными фитопатогенами, содержащие: (A) соединение формулы (I), где R₁ является дифторметилом или трифторметилом и X является хлором, фтором или бромом; и (B) азольный фунгицид; и способ борьбы с заболеваниями полезных растений, особенно ржавчины на соевых растениях.



(I),

018805 B1

018805 B1

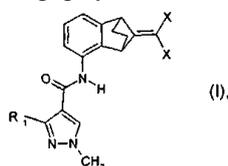
018805

B1

Настоящее изобретение относится к новым фунгицидным композициям, подходящим для борьбы с заболеваниями, вызванными фитопатогенами, особенно фитопатогенными грибами, и к способу борьбы с заболеваниями у полезных растений, особенно ржавчины на сое.

Из WO 04/35589 и WO 06/37632 известно, что определенные производные трициклического амина и смеси, содержащие указанные производные амина, обладают биологической активностью против фитопатогенных грибов. С другой стороны, различные фунгицидные соединения различных химических классов широко известны как растительные фунгициды для применения на различных зерновых сельскохозяйственных культурах. Однако устойчивость зерновых культур и активность против фитопатогенных растительных грибов не всегда удовлетворяют потребностям сельскохозяйственной практики во многих случаях и аспектах. Например, в прошлом в большинстве регионов, важных для соевых культур, не было известно экономически значимых фитопатогенов. Однако недавно значительно увеличились случаи тяжелых поражений ржавчиной соевых культур в Южной Америке, вызываемой вредным грибом *Phakopsora pachyrhizi*, что привело к значительной потере урожая. Большинство обычных фунгицидов не подходят для борьбы с ржавчиной на сое, или их действие против *Phakopsora pachyrhizi* не является удовлетворительным.

Исходя из указанной выше потребности сельскохозяйственной отрасли в улучшенной стойкости и/или повышенной активности против фитопатогенных грибов, таких как *Phakopsora pachyrhizi*, в настоящем изобретении предложена новая композиция, подходящая для борьбы с заболеваниями, вызванными фитопатогенами, содержащая композицию, подходящую для борьбы с заболеваниями, вызванными патогенами, содержащую (A) соединение формулы I



где R₁ является дифторметилом или трифторметилом и

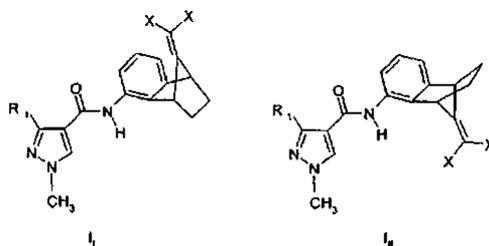
X является хлором, фтором или бромом; и

(B) по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, включающей (B1) азольный фунгицид,

Было обнаружено, что применение компонента (B) в комбинации с компонентом (A) неожиданно и существенно улучшает эффективность последнего против грибов, и наоборот. Дополнительно, способ настоящего изобретения является эффективным против широкого спектра таких грибов, с которыми могут бороться активные ингредиенты данного способа при применении отдельно.

Другой аспект настоящего изобретения относится к способу борьбы с заболеваниями полезных растений или семенного материала, вызванными фитопатогенами, который включает нанесение на полезные растения, место их нахождения или семенной материал композиции согласно настоящему изобретению. Предпочтительным является способ, который включает нанесение на полезные растения или место их нахождения композиции согласно настоящему изобретению, более предпочтительно, на полезные растения. Еще более предпочтительным является способ, который включает нанесение на семенной материал полезных растений композиции согласно настоящему изобретению.

Соединения формулы I существуют в двух различных стереоизомерах, которые описаны как отдельные энантиомеры формул I_I и I_{II}:



Настоящее изобретение охватывает все такие стереоизомеры и их смеси в любом соотношении. Согласно настоящему изобретению "рацемическое соединение формулы (I)" означает рацемическую смесь соединений формул I_I и I_{II}.

В предпочтительном варианте настоящего изобретения такие композиции представлены композициями, которые содержат в качестве компонента A) соединение формулы (I), где R₁ является дифторметилом.

Другими предпочтительными соединениями формулы (I) являются:

(9-дихлорметилиденбензонорборнен-5-ил)амид 3-дифторметил-1-метил-1H-пиразол-4-карбоновой кислоты (соединение A-1.1);

(9-дихлорметилиденбензонорборнен-5-ил)амид 3-дифторметил-1-метил-1H-пиразол-4-карбоновой

кислоты (соединение А-1.2) и

(9-дибромметиленбензонорборнен-5-ил)амид 3-дифторметил-1-метил-1Н-пиразол-4-карбоновой кислоты (соединение А-1.3).

Обозначение заместителя X как хлор, фтор или бром означает, что оба заместителя X имеют одинаковое значение.

В предпочтительном варианте настоящего изобретения такие композиции представлены композициями, которые содержат в качестве компонента А) соединение формулы (I), где R₁ является трифторметилом.

Другими предпочтительными соединениями формулы (I) являются

(9-дихлорметиленбензонорборнен-5-ил)амид 1-метил-3-трифторметил-1Н-пиразол-4-карбоновой кислоты (соединение А-1.4);

(9-дифторметиленбензонорборнен-5-ил)амид 1-метил-3-трифторметил-1Н-пиразол-4-карбоновой кислоты (соединение А-1.5) и

(9-дибромметиленбензонорборнен-5-ил)амид 1-метил-3-трифторметил-1Н-пиразол-4-карбоновой кислоты (соединение А-1.6).

В другом предпочтительном варианте настоящего изобретения такие композиции представлены композициями, которые содержат в качестве компонента В) соединение, выбранное из дифенокназола, ципроконазола, эпоксиконазола, пропиконазола и эпоксиконазола.

Особенно предпочтительные композиции согласно настоящему изобретению содержат в качестве компонента А) соединение, выбранное из

(9-дихлорметиленбензонорборнен-5-ил)амида 3-дифторметил-1-метил-1Н-пиразол-4-карбоновой кислоты (соединение А-1.1) и

(9-дихлорметиленбензонорборнен-5-ил)амида 3-дифторметил-1-метил-1Н-пиразол-4-карбоновой кислоты (соединение А-1.2), и

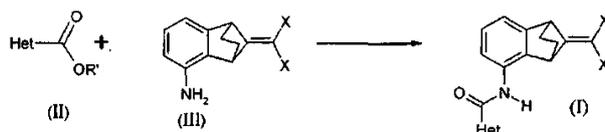
в качестве компонента В) соединение, выбранное из дифенокназола, тебуконазола, ипконазола, ципроконазола, пропиконазола и эпоксиконазола.

Другие особенно предпочтительные композиции согласно настоящему изобретению содержат в качестве компонента А) соединение (9-дихлорметиленбензонорборнен-5-ил)амид 3-дифторметил-1-метил-1Н-пиразол-4-карбоновой кислоты (соединение А-1.1), и в качестве компонента В) соединение, выбранное из дифенокназола, пропиконазола, ципроконазола и эпоксиконазола.

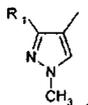
Другие особенно предпочтительные композиции согласно настоящему изобретению содержат в качестве компонента А) соединение (9-дихлорметиленбензонорборнен-5-ил)амид 3-дифторметил-1-метил-1Н-пиразол-4-карбоновой кислоты (соединение А-1.2) и в качестве компонента В) соединение, выбранное из дифенокназола, ипконазола, протиконазола, тебуконазола, эпоксиконазола, пропиконазола, ципроконазола и эпоксиконазола.

Соединения формулы (I) могут быть получены, как описано ниже на схемах реакций 1-3.

Схема 1.

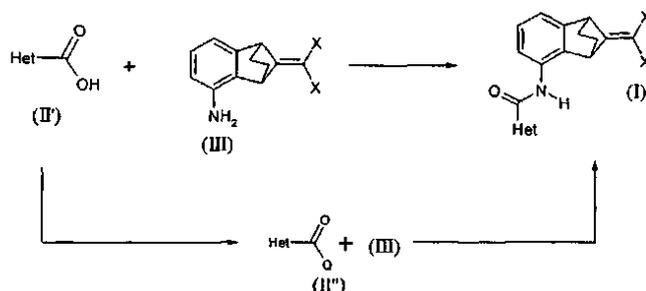


где Het представляет собой



Как показано на схеме 1, соединение формулы (I), где R₁ и X являются такими, как определено выше, могут быть синтезированы взаимодействием соединения формулы (II), где R₁ является таким, как определено выше, и R' является C₁₋₅алкилом, с анилином формулы (III), где X является таким, как определено выше, в присутствии NaN(TMS)₂ при -10°C до температуры окружающей среды, предпочтительно в сухом ТГФ, как описано у J.Wang et al. Synlett, 2001, 1485.

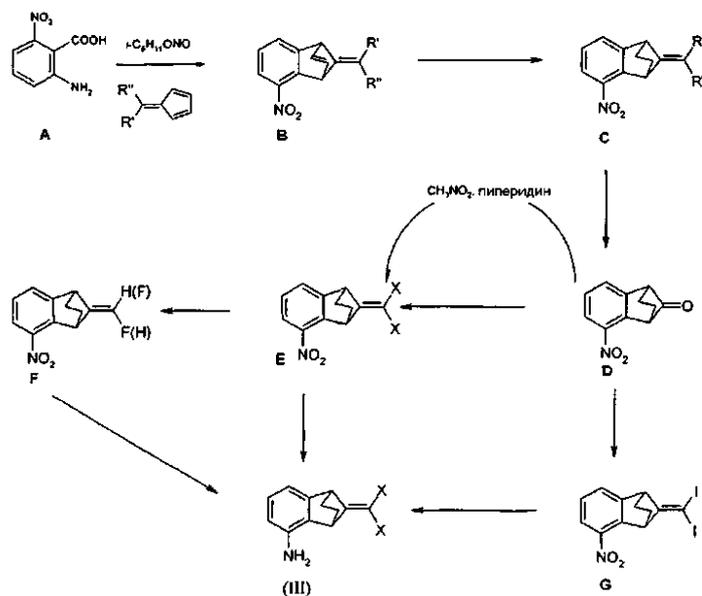
Схема 2



Альтернативно, как показано на схеме 2, соединение формулы (I), где Het является таким, как определено на схеме 1, R₁ и X являются такими, как определено выше, может быть получено взаимодействием соединения формулы (II'), где Het является таким, как определено выше, с анилином формулы (III), где X является таким, как определено выше, в присутствии активирующего агента, такого как BOP-Cl (бис-(2-оксо-3-оксазолидинил)фосфиновая кислота), и двух эквивалентов основания, такого как триэтиламин, в растворителе, таком как дихлорметан (как описано, например, у J. Cabre et al., *Synthesis* 1984, 413), или взаимодействием соединения формулы (II''), где Het является таким, как определено выше, и Q является хлором, фтором или бромом, с анилином формулы (III), где X является таким, как определено выше, в присутствии одного эквивалента основания, такого как триэтиламин или карбонат или бикарбонат натрия или калия, в растворителе, таком как дихлорметан, этилацетат или N,N-диметилформамид, предпочтительно при (-10)-30°C. Соединение формулы (II'') получают из соединения формулы (II') обработкой галогенирующим агентом, таким как тионилхлорид, тионилбромид, оксалилхлорид, фосген, SF₄/HF, DAST (трифторид (диэтиламино)серы) или Deoxo-Fluor® (трифторид [бис(2-метоксиэтил)амино]серы) в растворителе, таком как толуол, дихлорметан или ацетонитрил.

Соединения (II) и (II') являются обычно известными соединениями и могут быть получены, как описано в химической литературе или получены из коммерческих источников. Соединение (III) является новым соединением и может быть получено, как описано на схеме 3.

Схема 3



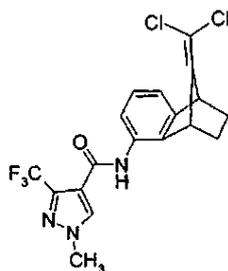
Как показано на схеме 3, соединение формулы (III) может быть получено восстановлением Бешампа или другими установленными методами, например селективным каталитическим гидрированием соединений азота (E), (F) и (G).

9-дигалометилиден-5-нитробензонорборнены (E), где X является хлором, бромом или фтором, могут быть получены олефинированием Виттига кетонов (D) с полученными *in situ* дигалогенметилендифосфоранами R'''₃P=C(R⁴)R⁵, где R''' является трифенилом, триC₁₋₄алкилом или тридиметиламином, и X является галогеном, согласно или по аналогии с методиками, описанными у H-D. Martin et al., *Chem. Ber.* 118, 2514 (1985), S. Hayashi et al., *Chem. Lett.* 1979, 983 или M. Suda, *Tetrahedron Letters*, 22, 1421 (1981).

Соединения формулы (I) могут быть получены, как описано в примерах H1-H7.

Пример 1.

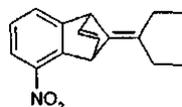
В данном примере проиллюстрировано получение (9-дихлорметилиденбензонорборнен-5-ил)амид 1-метил-3-трифторметил-1H-пирозол-4-карбоновой кислоты (соединение A-1.4):



9-дихлорметилен-5-аминобензонорборнен (175 мг, 0,729 ммоль, полученный, как описано в примере 6) в дихлорметане (10 мл) подвергают взаимодействию с 1-метил-3-трифторметил-1Н-пиразолкарбоновой кислотой (170 мг, 0,874 ммоль, 1,2 экв.) в присутствии хлорангидрида бис-(2-оксо-3-оксазолидинил)фосфиновой кислоты (278 мг, 1,09 ммоль, 1,5 экв.) и триэтиламина (184 мг, 1,821 ммоль, 2,5 экв.) при температуре окружающей среды при перемешивании в течение 23 ч. Реакционную смесь экстрагируют насыщенным раствором бикарбоната натрия и насыщенным раствором соли, сушат над Na_2SO_4 и очищают на силикагеле в смеси этилацетат-гексан (1:1). Получают 210 мг (69% от теоретического) (9-дихлорметилиденбензонорборнен-5-ил)амида 1-метил-3-трифторметил-1Н-пиразолкарбоновой кислоты (соединение А-1.4, т.пл. 179-181°C).

Пример 2.

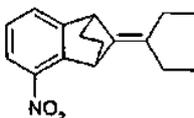
В данном примере проиллюстрировано получение 9-(3-пентилиден)-5-нитробензонорборнадиаена



К хорошо перемешиваемому раствору изопентилнитрила (2,31 мл, 1,3 экв.) в диметоксиэтаноле (50 мл) при 58°C по каплям добавляют смесь 6-нитроантралиновой кислоты (2,76 г, 1 экв.) и 6,6-диэтилфульвена (6,45 г 79% чистоты, 2,5 экв.), растворенную в 25 мл диметоксиэтанола, в течение 8 мин, пока температура повышается до 67°C. Через 30 мин темную реакционную смесь выпаривают и очищают на силикагеле в смеси гексан-этилацетат (20:1), с получением 3,02 г (78%) желаемого продукта в виде масла, которое затвердевает при комнатной температуре (т.пл. 60-61°C).

Пример 3.

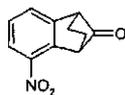
В данном примере проиллюстрировано получение 9-(3-пентилиден)-5-нитробензонорборнена



9-(3-пентилиден)-5-нитробензонорборнадиаен (7,97 г, полученный, как описано в примере 2) в ТГФ (70 мл) гидрируют при 20°C в присутствии $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ (катализатор Уилкинсона; 0,8 г). Реакция превращается после поглощения одного эквивалента водорода. Выпаривание и фильтрование неочищенного продукта на силикагеле в смеси этилацетат-гексан (100:2) дает желаемый продукт в виде масла (7,90 г), которое затвердевает при выставлении при комнатной температуре (т.пл. 69-56°C).

Пример 4.

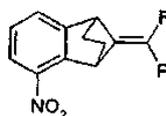
В данном примере проиллюстрировано получение 9-оксо-5-нитробензонорборнена



9-(3-пентилиден)-5-нитробензонорборнен (7,0 г, 27,2 ммоль; полученный, как описано в примере 3), растворенный в дихлорметане (300 мл) и этаноле (5 мл) озонируют (2,8 л O_2 /мин, 100 Вт, соответствует 9,7 г O_3 /ч) при -70°C до получения стойкого синего цвета (через приблизительно 15 мин). Реакционную смесь продувают газообразным азотом. Добавляют трифенилфосфин (8,4 г, 32,03 ммоль, 1,18 экв.) и температуру повышают до 20-25°C. После выпаривания растворителя остаток очищают на силикагеле в смеси гексан- EtOAc 3:1, с получением 5,2 г соединения 36,01 (т.пл. 112-114°C).

Пример 5.

В данном примере проиллюстрировано получение 9-дифторметилен-5-нитробензонорборнена

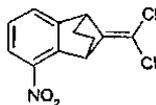


К раствору дибромдифторметана (6,30 г, 30 ммоль) при 0°C в ТГФ (50 мл) добавляют трис-(диметиламино)фосфан (10,1 г при 97%, эквивалент 11,2 мл, 60 ммоль) в ТГФ (30 мл) в течение 20 мин. К полученной суспензии после перемешивания в течение 1 ч при комнатной температуре, по каплям до-

бавляют раствор 9-оксо-5-нитробензонорборнена (6,10 г, 30 ммоль; получен, как описано в примере 4) в ТГФ (20 мл) в течение 25 мин, с последующим перемешиванием в течение 21 ч. Суспензию выливают на смесь лед-вода и экстрагируют этилацетатом. Очистка на силикагеле в смеси этилацетат-гексан (1:4) дает 4,675 г 9-дифторметилен-5-нитробензонорборнена (т.пл. 99-101°C).

Пример 6.

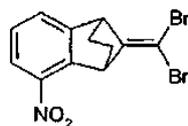
В данном примере проиллюстрировано получение 9-дихлорметилен-5-нитробензонорборнена



Сухой четыреххлористый углерод (5,9 г, 33 ммоль) подвергают взаимодействию с трифенилфосфином (14,46 г, 55,1 ммоль) в дихлорметане (30 мл) при комнатной температуре в течение 1 ч. 9-Оксо-5-нитробензонорборнен (5,60 г, 27,56 ммоль, полученный, как описано в примере 4) в дихлорметане (10 мл) по каплям добавляют и перемешивают в течение 20 ч при комнатной температуре. После обработки водой (ледяная вода) и экстрагирования дихлорметаном неочищенный продукт очищают на силикагеле в смеси этилацетат-гексан (1:4), с получением желаемого 9-дихлорметилен-5-нитробензонорборнена (1,83 г; т.пл. 136-137°C). Восстанавливается некоторое количество исходного вещества (4,06 г).

Пример 7.

В данном примере проиллюстрировано получение 9-дибромметилен-5-нитробензонорборнена



Четырехбромистый углерод (4,66 г при 98%, 13,8 ммоль) подвергают взаимодействию при перемешивании с трифенилфосфином (7,23 г, 27,6 ммоль) в дихлорметане (50 мл) в течение 50 мин при комнатной температуре. 9-оксо-5-нитробензонорборнен (2,8 г, 13,8 ммоль; полученный, как описано в примере 4) в дихлорметане (10 мл) по каплям добавляют и перемешивают в течение ночи при комнатной температуре. Обработка водой (ледяная вода) и экстрагирование дихлорметаном, с последующей колоночной хроматографией (этилацетат-гексан, 1:9) неочищенного продукта дает желаемый продукт 9-дибромметилен-5-нитробензонорборнен (2,1 г; т.пл. 153-155°C).

Таблица 1.

В табл. 1 показаны температуры плавления и данные ЯМР, все с CDCl_3 в качестве растворителя, если не указано иное, для соединений формулы (I). В табл. температуры даны в градусах Цельсия, "ЯМР" означает ядерный магнитный резонанс и использованы следующие аббревиатуры:

т.пл.=температура плавления,

т.кип.=температура кипения,

с=синглет

ушир.=широкий

д=дублет

дд=дублет дублетов

т=триплет

кв.=квартет

м=мультиплет

ч./млн.=частей на миллион

ТГФ=тетрагидрофуран

Таблица 1

Соединение	т.пл. (°С)	¹ H-ЯМР протонные сдвиги 5 (м.д.) (CDCl ₃)
A-1.1	179-181	8,06 (с, 1H), 7,69 (д, перекрытый широким сигналом, заменяемый D ₂ O, 2H), 7,18 (т, 1H), 7,06 (д, 1H), 4,00 (с, 3H), 3,96 (м, 2H), 2,12 (м, 2H), 1,51 (м, 1H), 1,39 (м, 1H).
A-1.2	137-143	8,06 (с, 1H), 7,68 (ушир.д, заменяемый D ₂ O, 1H), 7,67 (д, 1H), 7,14 (д, 1H), 4,00 (с, 3H), 3,94 (м, 2H), 2,06 (м, 2H), 1,48 (м, 1H), 1,36 (м, 1H).
A-1.3	198-200	8,06 (с, 1H), 7,71 (д, 1H), 7,68 (ушир.д, заменяемый D ₂ O, 1H), 7,18 (т, 1H), 7,05 (д, 1H), 4,00 (с, 3H), 3,95 (м, 1H), 3,93 (м, 1H), 2,12 (м, 2H), 1,50 (м, 1H), 1,38 (м, 1H).
A-1.4	183-188	7,78 (д, 1H), 7,70 (ушир.д, заменяемый D ₂ O, 1H), 7,39 (ушир.с, 1H), 7,16 (т, 1H), 7,01 (д, перекрытый ушир.с, 2H), 4,00 (м, 1H), 3,94 (м, 1H), 3,72 (с, 3H), 2,10 (м, 2H), 1,51 (м, 1H), 1,38 (м, 1H).
A-1.5	133-135	7,76 (д, 1H), 7,70 (ушир.д, заменяемый D ₂ O, 1H), 7,39 (ушир.с, 1H), 7,13 (т, 1H), 7,01 (ушир.с, 1H), 7,00 (д, 1H), 3,98 (м, 1H), 3,93 (м, 1H), 3,72 (с, 3H), 2,04 (м, 2H), 1,49 (м, 1H), 1,36 (м, 1H).
A-1.6	155-158	7,79 (д, 1H), 7,70 (ушир.д, заменяемый D ₂ O, 1H), 7,39 (ушир.с, 1H), 7,17 (т, 1H), 7,02 (д, 1H), 7,01 (ушир.с, 1H), 3,98 (м, 1H), 3,91 (м, 1H), 3,72 (с, 3H), 2,11 (м, 2H), 1,50 (м, 1H).

Компоненты (B) известны. Если компоненты (B) включены в "The Pesticide Manual" [The Pesticide Manual - A World Compendium; Thirteenth Edition; Editor: C. D. S. Tomlin; The British Crop Protection Council], они описаны в данном описании под входящим номером, данным в круглых скобках выше для конкретного компонента (B). Большинство компонентов (B) обозначены выше так называемым "общим названием", соответствующим "общим названием ISO" или другим "общим названием", используемым в отдельных случаях.

Примеры особенно подходящих соединений для компонента (B) включают соединения, выбранные из следующей группы P:

Группа P: особенно подходящие соединения для компонента (B) в композициях согласно настоящему изобретению:

азольный фунгицид, выбранный из азаконазола (40), бромуконазола (96), ципроконазола (207), дифеноконазола (247), диниконазола (267), диниконазола-М (267), эпоксиконазола (298), фенбуконазола (329), флуквиноконазола (385), флузилазола (393), флутриафола (397), гексаконазола (435), имизалила (449), имибенконазола (457), ипконазола (468), метконазола (525), миклобутанила (564), окспоконазола (607), пефуразоата (618), пенконазола (619), прохлораза (659), пропиконазола (675), протиоконазола (685), симеконазола (731), тебуконазола (761), тетраконазола (778), триадимефона (814), триадименола (815), трифлумизола (834), тритиконазола (842), диклобутразола (1068), этаконазола (1129), фурконазола (1198), фурконазола-цис (1199) и квинконазола (1378);

В данном описании выражение "композиция" применяется для различных смесей или комбинаций компонентов (A) и (B), например, в единичной "готовой" форме, в объединенной распыляемой смеси, состоящей из отдельных композиций отдельных компонентов активного ингредиента, такой как "смешиваемая" форма, и в виде объединенного применения отдельных активных ингредиентов при последовательном нанесении, т.е. один за другим через разумно короткий период, такой как несколько часов или дней. Порядок нанесения компонентов (A) и (B) не является существенным для практики настоящего изобретения.

Композиции согласно настоящему изобретению также могут содержать более одного активного компонента (B), если, например, желательно расширение спектра борьбы с фитопатогенными заболеваниями. Например, может быть предпочтительно в сельскохозяйственной практике объединять два или три компонента (B) с компонентом (A).

Другие примеры композиций согласно настоящему изобретению, которые содержат три активных ингредиента, определены в вариантах осуществления E1 и E2:

Вариант осуществления E1:

Термин "TX1" означает: "соединение A-1.1+соединение, выбранное из группы P".

Азаконазол+TX1, бромуконазол+TX1, ципроконазол+TX1, дифеноконазол+TX1, диникона-

зол+ТХ1, диниконазол-М+ТХ1, эпоксиконазол+ТХ1, фенбуконазол+ТХ1, флуквинконазол+ТХ1, флузилазол+ТХ1, флутриафол+ТХ1, гексаконазол+ТХ1, имазалил+ТХ1, имибенконазол+ТХ1, ипконазол+ТХ1, метконазол+ТХ1, миклобутанил+ТХ1, окспоконазол+ТХ1, перфуразоат+ТХ1, пенконазол+ТХ1, прохлораз+ТХ1, пропиконазол+ТХ1, протиоконазол+ТХ1, симеконазол+ТХ1, тебуконазол+ТХ1, тетраконазол+ТХ1, триадимефон+ТХ1, триадименол+ТХ1, трифлумизол+ТХ1, тритиконазол+ТХ1, диклобутразол+ТХ1, этаконазол+ТХ1, фурконазол+ТХ1, фурконазол-цис+ТХ1 и квинконазол+ТХ1.

Вариант осуществления Е2:

Термин "ТХ2" означает "соединение А-1.2+соединение, выбранное из группы Р".

Азаконазол+ТХ2, бромуконазол+ТХ2, ципроконазол+ТХ2, дифеноконазол+ТХ2, диниконазол+ТХ2, диниконазол-М+ТХ2, эпоксиконазол+ТХ2, фенбуконазол+ТХ2, флуквинконазол+ТХ2, флузилазол+ТХ2, флутриафол+ТХ2, гексаконазол+ТХ2, имазалил+ТХ2, имибенконазол+ТХ2, ипконазол+ТХ2, метконазол+ТХ2, миклобутанил+ТХ2, окспоконазол+ТХ2, перфуразоат+ТХ2, пенконазол+ТХ2, прохлораз+ТХ2, пропиконазол+ТХ2, протиоконазол+ТХ2, симеконазол+ТХ2, тебуконазол+ТХ2, тетраконазол+ТХ2, триадимефон+ТХ2, триадименол+ТХ2, трифлумизол+ТХ2, тритиконазол+ТХ2, диклобутразол+ТХ2, этаконазол+ТХ2, фурконазол+ТХ2, фурконазол-цис+ТХ2 и квинконазол+ТХ2.

Варианты осуществления Е1 и Е2 определяют композиции согласно настоящему изобретению, которые содержат 3 активных ингредиента. В таких вариантах осуществления смешиваемое соединение, выбранное из группы Р, должно отличаться от других описанных смешиваемых соединений.

Предпочтительны следующие композиции:

Композиция, содержащая (А) соединение А-1.1 и (В) соединение, выбранное из группы Р.

Композиция, содержащая (А) соединение А-1.1 и фунгицид, выбранный из ципроконазола, дифеноконазола, эпоксиконазола, флутриафола, ипконазола, метконазола, миклобутанила, пенконазола, пропиконазола, протиоконазола, тебуконазола и тетраконазола.

Композиция, содержащая (А) соединение А-1.1 и фунгицид, выбранный из ципроконазола, эпоксиконазола, флутриафола, ипконазола, метконазола, миклобутанила, пропиконазола, протиоконазола, тебуконазола и тетраконазола.

Композиция, содержащая (А) соединение А-1.2 и (В) соединение, выбранное из группы Р.

Композиция, содержащая (А) соединение А-1.2 и фунгицид, выбранный из ципроконазол, дифеноконазол, эпоксиконазол, флутриафол, ипконазол, метконазол, миклобутанил, пенконазол, пропиконазол, протиоконазол, тебуконазол и тетраконазол.

Композиция, содержащая (А) соединение А-1.2 и фунгицид, выбранный из ципроконазола, эпоксиконазола, флутриафола, ипконазола, метконазола, миклобутанила, пропиконазола, протиоконазола, тебуконазола и тетраконазола. Композиция, содержащая (А) соединение А-1.3 и (В) соединение, выбранное из группы Р.

Композиция, содержащая (А) соединение А-1.3 и фунгицид, выбранный из ципроконазола, дифеноконазола, эпоксиконазола, флутриафола, ипконазола, метконазола, миклобутанила, пенконазола, пропиконазола, протиоконазола, тебуконазола и тетраконазола.

Композиция, содержащая (А) соединение А-1.3 и фунгицид, выбранный из ципроконазола, эпоксиконазола, флутриафола, ипконазола, метконазола, миклобутанила, пропиконазола, протиоконазола, тебуконазола и тетраконазола.

Композиция, содержащая (А) соединение А-1.4 и (В) соединение, выбранное из группы Р.

Композиция, содержащая (А) соединение А-1.5 и (В) соединение, выбранное из группы Р.

Композиция, содержащая (А) соединение А-1.6 и (В) соединение, выбранное из группы Р.

Композиции согласно настоящему изобретению эффективны против вредных микроорганизмов, таких как микроорганизмы, которые вызывают фитопатогенные заболевания, в частности, против фитопатогенных грибов и бактерий.

Композиции согласно настоящему изобретению являются эффективными особенно против фитопатогенных грибов, принадлежащих к следующим классам: аскомицеты (например, *Venturia*, *Podosphaera*, *Erysiphe*, *Monilinia*, *Mycosphaerella*, *Uncinula*); базидиомицеты (например, род *Hemileia*, *Rhizoctonia*, *Phakopsora*, *Puccinia*, *Ustilago*, *Tilletia*); *Fungi imperfecti* (также известные как дейтеромицеты; например, *Botrytis*, *Helminthosporium*, *Rhynchosporium*, *Fusarium*, *Septoria*, *Cercospora*, *Alternaria*, *Pyricularia* и *Pseudocercospora*); оомицеты (например, *Phytophthora*, *Peronospora*, *Pseudoperonospora*, *Albugo*, *Bremia*, *Rythium*, *Pseudosclerospora*, *Plasmopara*).

Согласно настоящему изобретению "полезные растения" обычно включают следующие виды растений: виноград; злаки, такие как пшеница, ячмень, рожь или овес; свеклу, такую как сахарная свекла или кормовая свекла; фрукты, такие как семечковые, косточковые или ягоды, например яблоки, груши, сливы, персики, миндаль, вишни, клубника, малина или черная смородина; бобовые растения, такие как бобы, чечевица, горох или соя; масличные культуры, такие как рапс, горчица, мак, олива, подсолнечник, кокос, клещевина, какао или земляной орех; тыквенные культуры, такие как кабачок, огурец или дыня; волокнистые культуры, такие как хлопок, лен, конопля или джут; цитрусовые фрукты, такие как апельсин, лимон, грейпфрут или мандарин; овощи, такие как шпинат, латук, спаржа, капуста, морковь, лук, томат, картофель, тыква или сладкий перец; лавровые, такие как авокадо, корица или камфара; кукуруза;

табак; орехи; кофе; сахарный тростник; чай; лоза; хмель; дуриан; банан; каучуконосы; газонная трава или декоративные культуры, такие как цветы, кустарники, широколиственные деревья или вечнозеленые культуры, например хвойные. Это список не является ограничивающим.

Термин "полезные растения" понимается, как включающий также полезные растения, которые остаются стойкими к гербицидам, таким как бромоксинил или классам гербицидов (таким как, например, ингибиторы HPPD, ингибиторы ALS, например примисульфурон, просульфурон и трифлорисульфурон, ингибиторы EPSPS (5-енолпировиллицикат-3-фосфатсинтаза), ингибиторы GS (глутаминсинтазы) или ингибиторы PPO (протопорфириногенаксидазы)) в результате обычных методов селекции или генной инженерии. Примером культуры, которая устойчива к имидазолинонам, например имазамоксу, при обычных методах селекции (мутагенез), является сурепица Clearfield® (Canola). Примеры культур, которые толерантны к гербицидам или классам гербицидов при применении методов генной инженерии, включают устойчивые к глифосату и глюфосинату виды кукурузы, коммерчески доступные под торговыми наименованиями RoundupReady®, Herculex I® и LibertyLink®.

Термин "полезные растения" понимается, как включающий также полезные растения, которые настолько изменены применением методик рекомбинантной ДНК, что способны синтезировать один или несколько селективно действующих токсинов, которые известны, например из вырабатывающих токсины бактерий, особенно рода Bacillus.

Термин "полезные растения" понимается, как включающий также полезные растения, которые настолько изменены применением методик рекомбинантной ДНК, что способны синтезировать антипатогенные вещества, обладающие селективным действием, такие как, например, так называемые "связанные с патогеном белки" (PRP, см., например, EP-A-0392225). Примеры таких антипатогенных веществ и трансгенных растений, способных синтезировать такие антипатогенные вещества, известны, например, из EP-A-0392225, WO 95/33818 и EP-A-0353191. Способы получения таких трансгенных растений обычно известны специалистам в данной области и описаны, например, в указанных выше публикациях.

Термин "местоположение" полезного растения в данном описании охватывает место, в котором полезное растение растет, где высевается семенной материал полезных растений или где семенной материал полезных растений помещают в почву. Примером такого местоположения является поле, на котором выращивают полезную культуру.

Термин "семенной материал растения" понимается, как размножающиеся части растения, такие как семена, которые могут использоваться для размножения последнего, и вегетативный материал, такой как побег или клубень, например картофель. Например, могут быть приведены семена (в узком смысле), корни, плоды, клубни, луковицы, ризомы и части растений.

Проросшие растения и молодые побеги, которые должны быть перенесены после проращивания или после выхода из почвы, также могут быть приведены. Такие молодые побеги могут быть защищены перед пересадкой полной или частичной обработкой погружением. Предпочтительно "семенной материал растения" означает семена.

Композиции согласно настоящему изобретению также могут применяться в области защиты хранящихся товаров от поражения грибами. Согласно настоящему изобретению, термин "хранящиеся товары" означает природные вещества растительного и/или животного происхождения и их обработанные формы, которые исключены из естественного жизненного цикла и для которых желательно длительное хранение. Хранящиеся товары растительного происхождения, такие как растения или их части, например черешки, листья, клубни, семена, плоды или зерна, могут быть защищены в свежесобранном состоянии или в обработанной форме, например предварительно высушенной, увлажненной, истолченной, размолотой, прессованной или обжаренной. Также под определение хранящихся товаров попадает древесина, или в форме сырой древесины, такой как строительные лесоматериалы, опоры линий электропередачи и барьеров, или в форме готовых изделий, таких как мебель или объекты, сделанные из дерева. Хранящиеся продукты животного происхождения включают кожевенное сырье, кожу, мех, волосы и подобное. Композиции согласно настоящему изобретению могут предотвращать нежелательные эффекты, такие как гниение, обесцвечивание или плесневение. Предпочтительно "хранящиеся товары" означают природные вещества растительного происхождения и/или их обработанные формы, более предпочтительно фрукты и их обработанные формы, такие как яблоки, косточковые фрукты, ягоды и цитрусовые, и их обработанные формы. В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения "хранящиеся товары" означают древесину.

Поэтому другим аспектом настоящего изобретения является способ защиты хранящихся товаров, который включает нанесение на хранящиеся товары композиции согласно настоящему изобретению.

Композиции согласно настоящему изобретению также могут применяться в области защиты технических материалов от поражения грибами. Согласно настоящему изобретению, термин "технический материал" включает бумагу; ковры; конструкции; системы охлаждения и нагревания; облицовочные плиты; системы вентиляции и кондиционирования и подобные; предпочтительно, "технический материал" означает облицовочные плиты. Композиции согласно настоящему изобретению могут предотвращать нежелательные эффекты, такие как гниение, обесцвечивание и плесневение.

Композиции согласно настоящему изобретению особенно эффективны против настоящей мучнистой росы; ржавчины; всех видов пятнистости листьев; церкоспороза и плесени; особенно против *Septoria*, *Puccinia*, *Erysiphe*, *Pyrenophora* и *Tapesia* у злаков; *Phakopsora* у сои; *Hemileia* у кофе; *Phragmidium* у роз; *Alternaria* у картофеля, томатов и тыквенных растений; *Sclerotinia* у газона, овощей, подсолнечника и рапса; черной гнили, краснухи, настоящей мучнистой росы, серой плесени и высыхания винограда; *Botrytis cinerea* у плодов; *Monilinia* spp. у плодов и *Penicillium* spp. у плодов.

Композиции согласно настоящему изобретению также особенно эффективны против передающихся с семенами и передающихся через почву заболеваний, таких как *Alternaria* spp., *Ascochyta* spp., *Botrytis cinerea*, *Cercospora* spp., *Claviceps purpurea*, *Cochliobolus sativus*, *Colletotrichum* spp., *Epicoccum* spp., *Fusarium graminearum*, *Fusarium moniliforme*, *Fusarium oxysporum*, *Fusarium proliferatum*, *Fusarium solani*, *Fusarium subglutinans*, *Gaumannomyces graminis*, *Helminthosporium* spp., *Microdochium nivale*, *Phoma* spp., *Pyrenophora graminea*, *Pyricularia oryzae*, *Rhizoctonia solani*, *Rhizoctonia cerealis*, *Sclerotinia* spp., *Septoria* spp., *Sphacelotheca reilliana*, *Tilletia* spp., *Typhula incarnata*, *Urocystis occulta*, *Ustilago* spp. или *Verticillium* spp.; в частности, против патогенов злаков, таких как пшеница, ячмень, рожь или овес; кукурузы; риса; хлопка; сои; газона; сахарной свеклы; рапса; картофеля; зернобобовых культур, таких как горох, чечевица или нут; и подсолнечника.

Композиции согласно настоящему изобретению также особенно эффективны против заболеваний, возникающих после сбора урожая, таких как *Botrytis cinerea*, *Colletotrichum musae*, *Curvularia lunata*, *Fusarium semitectura*, *Geotrichum candidum*, *Monilinia fructicola*, *Monilinia fructigena*, *Monilinia laxa*, *Mucor piriformis*, *Penicillium italicum*, *Penicillium solitum*, *Penicillium digitatum* или *Penicillium expansum*, в частности, против патогенов у плодов, таких как семечковые плоды, например яблоки и груши, косточковые плоды, например персики и сливы, цитрусовые, дыня, папайя, киви, манго, ягоды, например клубника, авокадо, гранаты и бананы, и орехов.

Композиции согласно настоящему изобретению особенно полезны для борьбы со следующими заболеваниями следующих культур:

виды *Alternaria* у фруктов и овощей; виды *Ascochyta* у зернобобовых; *Botrytis cinerea* у клубники, томатов, подсолнечника, зернобобовых, овощей и винограда; *Cercospora arachidicola* у арахиса; *Cochliobolus sativus* у злаковых; виды *Colletotrichum* у зернобобовых; виды *Erysiphe* у злаковых; например *Erysiphe graminis* у пшеницы и *Erysiphe graminis* у ячменя; *Erysiphe cichoracearum* и *Sphaerotheca fuliginea* у тыквенных; виды *Fusarium* у злаковых и кукурузы; *Gaumannomyces graminis* у злаковых и газонных трав; виды *Helminthosporium species* у кукурузы, риса и картофеля; *Hemileia vastatrix* у кофе; виды *Microdochium* у пшеницы и ржи; *Mycosphaerella fijiensis* у банана; виды *Phakopsora* у сои, например, *Phakopsora pachyizi* у сои; виды *Puccinia* у злаковых, широколистных культур и многолетних культур; например *Puccinia recondita* у пшеницы, *Puccinia striiformis* у пшеницы и *Puccinia recondita* у ячменя; виды *Pseudocercospora* у злаковых, например, *Pseudocercospora herpotrichoides* у пшеницы; *Phragmidium mucronatum* у роз; виды *Podosphaera* у плодов; виды *Pyrenophora* у ячменя, например, *Pyrenophora teres* у ячменя; *Pyricularia oryzae* у риса; *Ramularia collo-cygni* у ячменя; виды *Rhizoctonia* у хлопка, сои, злаковых, кукурузы, картофеля, риса и газонных трав, например, *Rhizoctonia solani* у картофеля, риса, газонных трав и хлопка; *Rhynchosporium secalis* у ячменя, *Rhynchosporium secalis* у ржи; виды *Sclerotinia* у газонных трав, латука, овощей и рапса, например, *Sclerotinia sclerotiorum* у рапса и *Sclerotinia homeocarpa* у газонных трав; виды *Septoria* у злаковых, сои и овощей, например, *Septoria tritici* у пшеницы, *Septoria nodorum* у пшеницы и *Septoria glycines* у сои; *Sphacelotheca reilliana* у кукурузы; виды *Tilletia* у злаковых; *Uncinula necator*, *Guignardia bidwellii* и *Phomopsis viticola* у винограда; *Urocystis occulta* у ржи; *Uromyces species* у бобов; виды *Ustilago* у злаковых и кукурузы; виды *Venturia* у фруктов, например, *Venturia inaequalis* у яблок; виды *Monilinia* у фруктов; виды *Penicillium* у цитрусовых и яблок.

В общем, массовое соотношение компонента (А) к компоненту (В) составляет от 2000:1 до 1:1000. Неограничивающим примером таких мас. соотношений является соотношение соединения формулы I:соединение формулы B-1=10:1. Массовое соотношение компонента (А) к компоненту (В) предпочтительно составляет от 100:1 до 1:100; более предпочтительно, от 20:1 до 1:50.

Неожиданно было обнаружено, что определенные массовые соотношения компонента (А) к компоненту (В) способны увеличивать синергическое действие. Поэтому другой аспект настоящего изобретения включает композиции, где компонент (А) и компонент (В) присутствуют в композиции в количествах, обеспечивающих синергическое действие. Такое синергическое действие очевидно из того факта, что фунгицидная активность композиции, содержащей компонент (А) и компонент (В), больше, чем суммарная фунгицидная активность компонента (А) и компонента (В). Такая синергическая активность увеличивает действие компонента (А) и компонента (В) двумя путями. Во-первых, объем нанесения компонента (А) и компонента (В) снижается, в то время как действие остается таким же хорошим, что означает, что смесь активных ингредиентов достигает высокой степени фитопатогенной борьбы, даже там, где два отдельных компонента были неэффективными при таком низком объеме нанесения. Во-вторых, имеется значительное расширение спектра фитопатогенов, с которыми можно бороться.

Синергический эффект существует там, где действие комбинации активных ингредиентов больше, чем сумма действий отдельных компонентов. Ожидаемое действие E для данной комбинации активных

ингредиентов подчиняется так называемой формуле COLBY и может быть рассчитано следующим образом (COLBY, S.R. "Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combination". Weeds, vol. 15, pages 20-22; 1967):

ч./млн.=миллиграммы активного ингредиента (=а.и.) на литр распыляемой смеси;

X=% действия активного ингредиента А) с применением р ч./млн. активного ингредиента;

Y=% действия активного ингредиента В) с применением q ч./млн. активного ингредиента.

Согласно COLBY, ожидаемое (аддитивное) действие активных ингредиентов А)+В) с применением $p+q$ ч./млн. активного ингредиента составляет $E=X+Y-(X \cdot Y)/100$

Если наблюдаемое действие (O) больше, чем ожидаемое действие (E), тогда действие комбинации является сверхаддитивным, т.е. имеется синергический эффект. В математических терминах синергизм соответствует положительному значению разности (O-E). В случае полностью дополняющего добавления активностей (ожидаемая активность), указанная разность (O-E) равна нулю. Отрицательное значение указанной разности (O-E) указывает на потерю активности по сравнению с ожидаемой активностью.

Однако кроме действительного синергического действия в отношении фунгицидной активности, композиции согласно настоящему изобретению также обладают другими неожиданными благоприятными свойствами. Примеры таких благоприятных свойств включают более благоприятную разлагаемость; улучшенное токсикологическое и/или экотоксикологическое поведение или улучшенные характеристики полезных растений, включающие всхожесть, урожайность, более развитую корневую систему, улучшение побегообразования, повышение высоты растений, большие пластинки листа, меньшее количество отмерших нижних листьев, более сильные побеги, более зеленые листья, уменьшенная потребность в удобрениях, уменьшенный расход семян, более продуктивные побеги, более раннее цветение, более раннее созревание зерен, меньшее полегание растений, повышенный рост побегов, улучшенная мощность растения и раннее прорастание.

Некоторые композиции согласно настоящему изобретению обладают системным действием и могут применяться в качестве фунгицидов для обработки листьев, почвы и семян.

С применением композиций согласно настоящему изобретению можно ингибировать или уничтожать фитопатогенные микроорганизмы, которые существуют в растениях или в частях растений (плодах, цветах, листьях, стеблях, клубнях, корнях) различных полезных растений, одновременно защищая части растений, которые вырастают позже, от поражения фитопатогенными микроорганизмами.

Композиции согласно настоящему изобретению могут наноситься на фитопатогенные микроорганизмы, полезные растения, их местонахождения, их посевной материал, хранящиеся товары или технические материалы, пораженные микроорганизмами.

Композиции согласно настоящему изобретению могут наноситься до или после заражения полезных растений, посевного материала, хранящихся товаров или технических материалов микроорганизмами.

Количество наносимой композиции согласно настоящему изобретению зависит от различных факторов, таких как применяемые соединения; объект обработки, такой как, например, растения, почва или семена; тип обработки, такой как, например, распыление, опыливание или протравливание семян; цель обработки, такая как, например, профилактика или лечение; тип грибов, против которых борются, или время нанесения.

При применении на полезных растениях компонент (А) обычно наносят в количестве 5-2000 г а.и./га, предпочтительно, 10-1000 г а.и./га, например, 50, 75, 100 или 200 г а.и./га, обычно в комбинации с 1-5000 г а.и./га, предпочтительно, 2-2000 г а.и./га, например, 100, 250, 500, 800, 1000, 1500 г а.и./га компонента (В).

В сельскохозяйственной практике количество нанесенной композиции согласно настоящему изобретению зависит от типа желаемого эффекта, и обычно составляет от 20 до 4000 г композиции на гектар.

Если композицию согласно настоящему изобретению применяют для обработки семян, количество 0,001-50 г соединения компонента (А) на кг семян, предпочтительно 0,01-10 г на кг семян и 0,001-50 г соединения компонента (В) на кг семян, предпочтительно от 0,01 до 10 г на кг семян, обычно является достаточным.

Композиция согласно настоящему изобретению может применяться в любой общепринятой форме, например в форме двояной упаковки, в виде порошка для сухой обработки семян (DS), эмульсии для обработки семян (ES), текучего концентрата для обработки семян (FS), раствора для обработки семян (LS), диспергируемого в воде порошка для обработки семян (WS), инкапсулированной суспензии для обработки семян (CF), геля для обработки семян (GF), концентрированной эмульсии (EC), концентрированной суспензии (SC), суспензии (SE), инкапсулированной суспензии (CS), диспергируемых в воде гранул (WG), эмульгируемых гранул (EG), эмульсии "вода в масле" (EO), эмульсии "масло в воде" (EW), микроэмульсии (ME), дисперсии в масле (OD), смешиваемого с маслом текучего порошка (OF), смешиваемой с маслом жидкости (OL), растворимого концентрата (SL), суспензии сверхнизкого объема (SU), жидкости сверхнизкого объема (UL), технического концентрата (TK), диспергируемого концентрата (DC), смачиваемого порошка (WP) или любой технической возможной композиции в комбинации с при-

емлемыми в сельском хозяйстве адьювантами.

Такие композиции могут быть получены обычными методами, например смешиванием активных ингредиентов с по меньшей мере одним подходящим инертным адьювантом для композиции (например, разбавителями, растворителями, наполнителями и необязательными другими ингредиентами для композиций, такими как поверхностно-активные вещества, биоциды, антифриз, связующие вещества, загустители и соединения, которые обеспечивают эффект содействия). Также могут применяться обычные композиции с замедленным высвобождением, если необходимо длительное воздействие. Предпочтительно, композиции, наносимые в распыляемых формах, таких как диспергируемые в воде концентраты (например, EC, SC, DC, OD, SE, EW, EO и подобные), смачиваемые порошки и гранулы, могут содержать поверхностно-активные вещества, такие как смачивающие и диспергирующие агенты, и другие соединения, которые обеспечивают эффект содействия, например продукт конденсации формальдегида и сульфонатом нафталина, алкиларилсульфонат, сульфонат лигнина, сульфат жирного алкила и этоксилированный алкилфенол и этоксилированный жирный спирт.

Композиции согласно настоящему изобретению также могут содержать другие пестициды, такие как, например, фунгициды, инсектициды или гербициды.

Композицию для протравливания семян наносят известными методами на семена с использованием композиций согласно настоящему изобретению и разбавителя в форме, подходящей для композиции для протравливания семян, например, в виде водной суспензии или сухого порошка, который хорошо прилипает к семенам. Такие композиции для протравливания семян известны в данной области. Композиции для протравливания семян могут содержать отдельные активные ингредиенты или комбинацию активных ингредиентов в инкапсулированной форме, например в капсулах с замедленным высвобождением или микрокапсулах.

Как правило, композиции содержат от 0,01 до 90 мас.% активного агента, от 0 до 20% приемлемого в сельском хозяйстве поверхностно-активного вещества и от 10 до 99,99% твердых или жидких инертных наполнителей и адьювантов композиции, где активный ингредиент содержит, по меньшей мере, соединение компонента (A) вместе с соединением компонента (B), и необязательно другие активные агенты, особенно микробиоциды или консерванты, или подобные. Концентрированные формы композиций обычно содержат примерно от 2 до 70 мас.% активного агента. Наносимые формы композиции могут, например, содержать от 0,01 до 20 мас.%, предпочтительно от 0,01 до 5 мас.% активного агента. Хотя коммерческие продукты предпочтительно имеют форму концентратов, конечный потребитель обычно использует разбавленные композиции.

Способы согласно настоящему изобретению, особенно где соединение формулы (I) используется в комбинации с по меньшей мере одним соединением (B), как описано выше, также дают хорошую возможность борьбы с другими вредными грибами, часто находимыми на соевых растениях. Наиболее важными грибковыми заболеваниями на сое является *Phakopsora pachyrhizi*, *Microspora diffusa*, *Cercospora kikuchi*, *Cercospora soja*, *Septoria glycines* и *Colletotrichum truncatum*, некоторые из которых включают так называемый "комплекс заболеваний позднеспелых сортов", а также *Rhizoctonia solani*, *Corynespora cassicola*, *Sclerotinia sclerotiorum* и *Sclerosium rolfsii*.

Другие характеристики композиций, содержащих соединения формулы (I), методы их нанесения на сою и объем их применения являются такими, как описано для композиций, содержащих соединения формулы (I) и, дополнительно, по меньшей мере один компонент (B), как описано выше. Их применение может быть как до, так и после заражения соевых растений или их частей грибами. Обработку предпочтительно проводят перед заражением. Если соединение формулы (I) используют само по себе, объем нанесения в способе согласно настоящему изобретению будет таким, как описано выше, например, обычно составляет 5-2000 г а.и./га, предпочтительно 10-1000 г а.и./га, например 50, 75, 100 или 200 г а.и./га. Соединения формулы (I) могут наноситься на соевые растения один раз или более одного раза в течение сезона роста. Для использования в способе согласно настоящему изобретению соединения формулы (I) может быть превращено в обычные композиции, описанные выше, например растворы, эмульсии, суспензии, дусты, порошки, пасты и гранулы. Применяемая форма зависит от конкретной цели; в каждом случае она должна обеспечивать мелкодисперсное и равномерное распределение соединения формулы (I).

Как описано выше, для термина "полезное растение", термин "соевое растение" включает все соевые растения и все варианты, включая трансгенные растения. Термин "соевое растение" включает предпочтительно толерантные к глифосату соевые растения.

Под "толерантностью к глифосату" понимают растения, которые при применении способов устойчивы к нанесению глифосата или устойчивы к глифосату. Толерантные к глифосату растения делаются толерантными к глифосату обычной селекцией или трансгенными манипуляциями, которые обеспечивают устойчивость к глифосату. Некоторые примеры таких предпочтительных трансгенных растений, которые наделены резистентностью к глифосату, описаны в патентах США 5914451; 5866775; 5804425; 5776760; 5633435; 5627061; 5463175; 5312910; 5310667; 5188642; 5145783; 4971908 и 4940835. Применение "сложных" трансгенных объектов в растениях также рассматривается.

Сложные трансгенные объекты, включая дополнительные признаки резистентности к гербициду, такие как резистентность к ингибиторам HPPD, сульфонилмочевинам, глюфосинату и бромксинулу, ши-

роко применяются и описаны в легко доступных источниках. Сложенные трансгенные объекты также могут быть направлены на признаки резистентности к другим пестицидам, таким как инсектицид, нематод, фунгицид и т.д., которые могут быть получены обычной селекцией или введением трансгенного объекта. Линии трансгенных, толерантных к глифосату, злаковых, предназначенных для применения в способах согласно настоящему изобретению, включают, например, Roundup Ready® Soybean 40-3-2.

"Трансгенное растение" относится к растению, которое содержит генетический материал, отсутствующий (т.е. "экзогенный") в диком типе растения того же вида, его разновидности или культурных сортах. Генетический материал может включать трансген, объект инсерционного мутагенеза (такой как транспозон или Т-ДНК инсерционный мутагенез), последовательность активационного мечения, мутированная последовательность, гомологичный рекомбинированный объект или последовательность, модифицированная химерапластикой. Обычно, чужеродный генетический материал вводят в растение вручную, но может быть использован любой метод, известный специалисту в данной области. Трансгенное растение может содержать вектор экспрессии или полигенный экспрессирующий кластер. Полигенный экспрессирующий кластер обычно содержит полипептид-кодирующую последовательность, функционально связанную (т.е. под регулирующим контролем) с подходящей индуцируемой или конститутивной регуляторной последовательностью, которые дают возможность экспрессии полипептида. Полигенный экспрессирующий кластер может быть введен в растение трансформацией или селекцией после трансформации исходного растения. Как описано выше, растение относится к целому растению, включая рассаду и зрелые растения, а также к частям растения, таким как семена, плоды, листья или корни, ткани растения, клетки растения или любой другой растительный материал, например эксплантат растения, а также его потомство, и к системам *in vitro*, которые имитируют биохимические или клеточные компоненты или процессы в клетке.

Представленные ниже примеры служат для иллюстрации изобретения, "активный ингредиент" означает смесь компонента (А) и компонента (В) в определенном соотношении.

Примеры композиций

<u>Смачиваемые порошки</u>	a)	b)
активный ингредиент [А]:[В]=1:3(a), 1:1(b)]	25%	75%
лигносульфонат натрия	5%	-
лаурилсульфат натрия	3%	5%
диизобутилнафталинсульфонат натрия (7-8 моль этиленоксида)	-	10%
высокодиспергированная кремниевая кислота	5%	10%
каолин	62%	-

Активный ингредиент тщательно смешивают с другими компонентами композиции и смесь тщательно измельчают в подходящей мельнице с получением смачиваемых порошков, которые могут быть разбавлены водой, с получением суспензий желаемой концентрации.

<u>Порошки для сухой обработки семян</u>	a)	b)
активный ингредиент [А]:[В]=1:3(a), 1:1(b)]	25%	75%
легкое минеральное масло	5%	5%
высокодиспергированная кремниевая кислота	5%	-
каолин	65%	-
тальк	-	20

Активный ингредиент тщательно смешивают с другими компонентами композиции и смесь тщательно измельчают в подходящей мельнице с получением порошков, которые могут применяться непосредственно для обработки семян.

Эмульгируемый концентрат

активный ингредиент (А):[В]=1:6)	10%
октилфеноловый эфир полиэтиленгликоля (4-5 моль этиленоксида)	3%
додецилбензолсульфонат кальция	3%
полигликолевый эфир касторового масла (35 моль этиленоксида)	4%
циклогексанон	30%
смесь ксилола	50%

Эмульсии любой требуемой степени разбавления, которые могут применяться для защиты растений, можно получить из данного концентрата разбавлением водой.

<u>Распыляемые порошки</u>	a)	b)
активный ингредиент [A]:B)=1:6(a), 1:10(b)]	5%	6%
тальк	95%	-
каолин	-	94%

Готовые к применению порошки получают смешиванием активного ингредиента с носителями и измельчением смеси в подходящей мельнице. Такие порошки также могут применяться для сухого протравливания семян.

<u>Экструдированные гранулы</u>	% масс./масс.
активный ингредиент (A):B)=2:1)	15%
лигносульфонат натрия	2%
алкилнафталин сульфонат натрия	1%
каолин	82%

Активный ингредиент смешивают и измельчают с другими компонентами композиции, и смесь увлажняют водой. Смесь экструдировать и затем сушат в токе воздуха.

<u>Концентрат суспензии</u>	
активный ингредиент (A): B)=1:8)	40%
пропиленгликоль	10%
нонилфеноловый эфир полиэтиленгликоля (15 моль этиленоксида)	6%
лигносульфонат натрия	10%
карбоксиметилцеллюлоза	1%
силиконовое масло (в виде 75% эмульсии в воде)	1%
вода	32%

Тонкоизмельченный активный ингредиент тщательно смешивают с другими компонентами композиции с получением концентрата суспензии, который может быть разбавлен в воде до любой желаемой концентрации. Такими разбавлениями могут быть обработаны и защищены от заражения микроорганизмами живые растения и семенной материал путем распыления, полива или погружения.

<u>Сыпучий концентрат для обработки семян</u>	
активный ингредиент (A):B)=1:8)	40%
пропиленгликоль	5%
сополимер бутанол ПО/ЭО	2%
этоксилат тристиролфенола (с 10-20 молями ЭО)	2%
1,2-бензизотиазолин-3-он	0,5%
моноазопигментная соль кальция	5%
силиконовое масло (в виде 75% эмульсии в воде)	0,2%
вода	45,3%

Тонкоизмельченный активный ингредиент тщательно смешивают с другими компонентами композиции, с получением концентрата суспензии, который может быть разбавлен в воде для нанесения на семена. Такими разбавлениями может быть обработан и защищен от заражения микроорганизмами семенной материал путем распыления, полива или погружения.

Биологические примеры

Пример В1. Фунгицидное действие против *Septoria tritici* (пятнистость листьев огурцов).

Конидию грибов из криогенного хранилища примешивают непосредственно в питательный бульон (КДБ картофельно-декстрозный бульон). После помещения (ДМСО) раствора тестируемых соединений в титровальный микропланшет (96-луночный) добавляют питательный бульон, содержащий споры грибов. Тестируемые планшеты инкубируют при 24°C, и ингибирование роста оценивают через 4 дня. Ожидаемое фунгицидное действие рассчитывают методом Колби. Результаты приведены в табл. В1.

Таблицы В1. Фунгицидное действие против *Septoria tritici*

Таблица В1.1

Соединение А-1.2	Дифеноконазол		
ч/млн.	ч/млн.	% активности	
0,2500		20	
0,0156		0	
0,0078		0	
	0,0625	90	
	0,0313	50	Ожидаемое действие (Colby)
0,2500	0,0625	70	92
0,0156	0,0313	70	50
0,0078	0,0313	70	50

Пример В2. Фунгицидное действие против *Alternaria solani* (бурая пятнистость томата/картофеля).

Конидию грибов из криогенного хранилища примешивают непосредственно в питательный бульон (КДБ картофельно-декстрозный бульон). После помещения (ДМСО) раствора тестируемых соединений в титровальный микропланшет (96-луночный) добавляют питательный бульон, содержащий споры грибов. Тестируемые планшеты инкубируют при 24°C и ингибирование роста оценивают через 3 дня. Ожидаемое фунгицидное действие рассчитывают методом Колби. Результаты приведены в табл. В4.

Таблицы В2. Фунгицидное действие против *Alternaria solani*.

Таблица В2.1

Соединение А-1.1	Ципроконазол		
ч/млн.	ч/млн.	% активности	
0,2500		50	
0,1250		50	
	0,5000	20	
	0,2500	0	
	0,1250	0	Ожидаемое действие (Colby)
0,2500	0,5000	70	60
0,2500	0,2500	70	50
0,1250	0,2500	70	50
0,1250	0,1250	70	50

Пример В3. Фунгицидное действие против *Pseudocercospora herpotrichoides* (син. *Tapesia yallundae*), глазковая мозаика у злаковых.

Конидию грибов из криогенного хранилища примешивают непосредственно в питательный бульон (КДБ картофельно-декстрозный бульон). После помещения (ДМСО) раствора тестируемых соединений в титровальный микропланшет (96-луночный) добавляют питательный бульон, содержащий споры грибов. Тестируемые планшеты инкубируют при 24°C, и ингибирование роста оценивают через 4 дня. Ожидаемое фунгицидное действие рассчитывают методом Колби. Результаты приведены в табл. В3.

Таблицы В3. Фунгицидное действие против *Pseudocercospora herpotrichoides*.

Таблица В3.1

Соединение А-1.2	Дифеноконазол		
ч/млн.	ч/млн.	% активности	
0,2500		20	
0,1250		0	
0,0625		0	
	0,1250	50	Ожидаемое действие (Colby)
0,2500	0,1250	70	60
0,1250	0,1250	70	50
0,0625	0,1250	70	50

Таблица В3.2

Соединение А-1.2	Ципроконазол		
ч/млн.	ч/млн.	% активности	
0,1250		20	
0,0625		0	
	0,2500	70	Ожидаемое действие (Colby)
0,1250	0,2500	90	76
0,0625	0,2500	90	70

Таблица В3.3

Соединение А-1.1	Эпоксиконазол		
ч/млн.	ч/млн.	% активности	
0,0313		50	
0,0156		20	
	0,1250	70	
	0,0625	20	
	0,0313	0	Ожидаемое действие (Colby)
0,0313	0,1250	100	85
0,0313	0,0625	70	60
0,0156	0,0313	50	20
0,0156	0,0625	70	36

Таблица В3.4

Соединение А-1.2	Эпоксиконазол		
ч/млн.	ч/млн.	% активности	
0,0625		0	
0,0313		0	
0,0156		0	
0,0078		0	
0,0039		0	
	0,2500	90	
	0,1250	70	
	0,0625	50	
	0,0313	20	
	0,0156	0	Ожидаемое действие (Colby)
0,0625	0,2500	100	90
0,0313	0,1250	100	70
0,0156	0,0625	70	50
0,0078	0,0313	50	20
0,0039	0,0156	50	0

Пример В4. Фунгицидное действие против *Rugophora teres* (сетчатая пятнистость)

Конидию грибов из криогенного хранилища примешивают непосредственно в питательный бульон (КДБ картофельно-декстрозный бульон). После помещения (ДМСО) раствора тестируемых соединений в титровальный микропланшет (96-луночный) добавляют питательный бульон, содержащий споры грибов. Тестируемые планшеты инкубируют при 24°C, и ингибирование роста оценивают через 4 дня. Ожидаемое фунгицидное действие рассчитывают методом Колби. Результаты приведены в табл. В4.

Таблицы В4. Фунгицидное действие против *Rugophora teres*.

Таблица В4.1

Соединение А-1.1	Дифеноконазол		
ч/млн.	ч/млн.	% активности	
1,0000		70	
0,5000		50	
0,2500		50	
0,1250		20	
0,0625		20	
0,0313		20	
0,0156		20	
	1,0000	70	
	0,2500	50	
	0,1250	50	
	0,0625	20	Ожидаемое действие (Colby)
1,0000	0,2500	100	85
0,5000	1,0000	100	85
0,5000	0,2500	90	75
0,5000	0,1250	90	75
0,2500	0,2500	90	75
0,2500	0,1250	90	75
0,2500	0,0625	70	60
0,1250	0,2500	90	60
0,1250	0,1250	90	60
0,1250	0,0625	70	36
0,0625	0,2500	70	60
0,0625	0,1250	70	60
0,0625	0,0625	70	36
0,0313	0,1250	70	60
0,0313	0,0625	50	36
0,0156	0,0625	50	36

Таблица В4.2

Соединение А-1.2	Дифеноконазол		
ч/млн.	ч/млн.	% активности	
0,2500		20	
0,1250		20	
	1,0000	70	
	0,5000	70	
	0,1250	50	
	0,0625	20	Ожидаемое действие (Colby)
0,2500	1,0000	90	76
0,2500	0,5000	90	76
0,2500	0,0625	50	36
0,1250	0,1250	70	60

Таблица В4.3

Соединение А-1.2	Пропримоназол		
ч/млн.	ч/млн.	% активности	
1,0000		50	
0,5000		50	
0,2500		20	
	2,0000	50	
	1,0000	20	Ожидаемое действие (Colby)
1,0000	2,0000	90	75
0,5000	2,0000	90	75
0,5000	1,0000	70	60
0,2500	1,0000	50	36

Таблица В4.4

Соединение А-1.1	Эпоксиконазол		
ч/млн.	ч/млн.	% активности	
0,2500		50	
0,1250		50	
0,0625		20	
0,0313		20	
	0,5000	50	
	0,2500	20	
	0,1250	20	Ожидаемое действие (Colby)
0,2500	0,5000	90	75
0,2500	0,2500	70	60
0,1250	0,5000	90	75
0,1250	0,2500	70	60
0,0625	0,2500	70	36
0,0625	0,1250	50	36
0,0313	0,1250	70	36

Таблица В4.5

Соединение А-1.2	Эпоксиконазол		
ч/млн.	ч/млн.	% активности	
1,0000		50	
0,5000		50	
0,2500		20	
0,1250		20	
0,0625		0	
	1,0000	70	
	0,5000	50	
	0,2500	50	
	0,1250	20	Ожидаемое действие (Colby)
1,0000	0,5000	90	75
0,5000	0,5000	90	75
0,2500	1,0000	90	76
0,2500	0,5000	90	60
0,2500	0,2500	70	60
0,2500	0,1250	50	36
0,1250	0,5000	70	60
0,1250	0,2500	70	60
0,0625	0,2500	70	50

Пример В5. Фунгицидное действие против *Gaeumannomyces graminis* (выпревание злаковых)

Фрагменты мицелия грибов из криогенного хранилища примешивают непосредственно в питательный бульон (КДБ картофельно-декстрозный бульон). После помещения (ДМСО) раствора тестируемых соединений в титровальный микропланшет (96-луночный) добавляют питательный бульон, содержащий споры грибов. Тестируемые планшеты инкубируют при 24°C и ингибирование роста оценивают через 4 дня. Ожидаемое фунгицидное действие рассчитывают методом Колби. Результаты приведены в табл. В5.

Таблицы В5. Фунгицидное действие против *Gaeumannomyces graminis*

Таблица В5.1

Соединение А-1.1	Ципроконазол		
ч/млн.	ч/млн.	% активности	
0,0156		50	
0,0078		20	
	0,0625	20	
	0,0313	0	
	0,0039	0	Ожидаемое действие (Colby)
0,0156	0,0625	90	60
0,0156	0,0313	90	50
0,0156	0,0039	90	50
0,0078	0,0039	50	20

Таблица В5.2

Соединение А-1.1	Дифеноконазол		
ч/млн.	ч/млн.	% активности	
0,0156		50	
	0,0625	0	
	0,0313	0	
	0,0156	0	
	0,0039	0	Ожидаемое действие (Colby)
0,0156	0,0625	70	50
0,0156	0,0313	70	50
0,0156	0,0156	70	50
0,0156	0,0039	90	50

Таблица В5.3

Соединение А-1.1	Пропроназол		
ч/млн.	ч/млн.	% активности	
0,0156		70	
	0,0625	0	
	0,0078	0	
	0,0039	0	Ожидаемое действие (Colby)
0,0156	0,0625	90	70
0,0156	0,0078	90	70
0,0156	0,0039	90	70

Таблица В5.4

Соединение А-1.2	Протионазол		
ч/млн.	ч/млн.	% активности	
0,2500		20	
0,1250		0	
0,0625		0	
0,0156		0	
	0,5000	90	
	0,2500	90	
	0,0625	50	Ожидаемое действие (Colby)
0,2500	0,0625	70	60
0,1250	0,5000	100	90
0,1250	0,2500	100	90
0,0625	0,2500	100	90
0,0625	0,0625	90	50
0,0156	0,0625	90	50

Таблица В5.5

Соединение А-1.2	Тебуконазол		
ч/млн.	ч/млн.	% активности	
0,2500		20	
0,1250		0	
0,0313		0	
	0,1250	50	Ожидаемое действие (Colby)
0,2500	0,1250	90	60
0,1250	0,1250	70	50
0,0313	0,1250	90	50

Пример В6. Фунгицидное действие против *Cercospora arachidicola* (син. *Mycosphaerella arachidis*), бурая пятнистость земляного ореха (арахиса)

Конидию грибов из криогенного хранилища примешивают непосредственно в питательный бульон (КДБ картофельно-декстрозный бульон). После помещения (ДМСО) раствора тестируемых соединений в титровальный микропланшет (96-луночный) добавляют питательный бульон, содержащий споры грибов. Тестируемые планшеты инкубируют при 24°C и ингибирование роста оценивают через 7 дней. Ожидаемое фунгицидное действие рассчитывают методом Колби. Результаты приведены в табл. В6:

Таблицы В6. Фунгицидное действие против *Cercospora arachidicola*.

Таблица В6.1

Соединение А-1,2	Пропиконазол		
ч/млн.	ч/млн.	% активности	
0,1250		20	
0,0313		0	
	0,1250	90	
	0,0625	70	
	0,0313	20	Ожидаемое действие (Colby)
0,0313	0,1250	100	90
0,0313	0,0625	90	70
0,1250	0,0313	50	36

Таблица В6.2

Соединение А-1.2	Протиоконазол		
ч/млн.	ч/млн.	% активности	
0,0625		0	
0,0313		0	
0,0156		0	
	0,0625	70	Ожидаемое действие (Colby)
0,0625	0,0625	90	70
0,0313	0,0625	90	70
0,0156	0,0625	90	70

Пример В7. Фунгицидное действие против *Colletotrichum lagenarium* (син. *Glomerella lagenarium*), антракноз тыквенных.

Конидию грибов из криогенного хранилища примешивают непосредственно в питательный бульон (КДБ картофельно-декстрозный бульон). После помещения (ДМСО) раствора тестируемых соединений в титровальный микропланшет (96-луночный) добавляют питательный бульон, содержащий споры грибов. Тестируемые планшеты инкубируют при 24°C и ингибирование роста оценивают через 3 дней. Ожидаемое фунгицидное действие рассчитывают методом Колби. Результаты приведены в табл. В7.

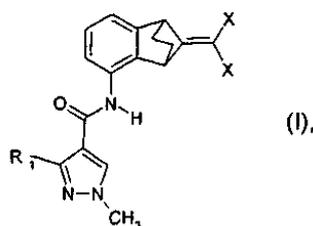
Таблицы В7. Фунгицидное действие против *Colletotrichum lagenarium*

Таблица В7.1

Соединение А-1.2	Ипконазол		
ч/млн.	ч/млн.	% активности	
0,5000		20	
0,1250		0	
0,0625		0	
0,0313		0	
	0,1250	20	Ожидаемое действие (Colby)
0,5000	0,1250	50	36
0,1250	0,1250	50	20
0,0625	0,1250	50	20
0,0313	0,1250	50	20

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композиция для борьбы с заболеваниями, вызванными фитопатогенами, содержащая:
(А) соединение формулы I



где R₁ является дифторметилом или трифторметилом и

X является хлором, фтором или бромом; и

(В) по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, включающей (В2) азольный фунгицид.

2. Композиция по п.1, где компонентом (А) является соединение формулы (I), где R₁ является дифторметилом.

3. Композиция по п.1, где компонентом (А) является соединение формулы (I), где R₁ является дифторметилом и X является хлором.

4. Композиция по п.1, где компонентом (А) является соединение формулы (I), где R₁ является дифторметилом и X является фтором.

5. Композиция по п.1, где компонентом (А) является соединение формулы (I), где R₁ является дифторметилом и X является бромом.

6. Композиция по п.1, где компонент (В) выбирают из группы, включающей дифеноконазол, ципроконазол, пропиконазол и эпоксиконазол.

7. Композиция по п.1, где компонент (А) выбирают из (9-дихлорметилиденбензонорборнен-5-ил)амида 3-дифторметил-1-метил-1Н-пиразол-4-карбоновой кислоты и (9-дифторметилиденбензонорборнен-5-ил)амида 3-дифторметил-1-метил-1Н-пиразол-4-карбоновой кислоты, и компонент (В) выбирают из дифеноконазола, тебуконазола, ипконазола, ципроконазола, протиоконазола, пропиконазола и эпоксиконазола.

8. Композиция по п.1, содержащая в качестве компонента (А) (9-дихлорметилиденбензонорборнен-5-ил)амид 3-дифторметил-1-метил-1Н-пиразол-4-карбоновой кислоты и в качестве компонента (В) соединение, выбранное из дифеноконазола, пропиконазола, ципроконазола и эпоксиконазола.

9. Композиция по п.1, содержащая в качестве компонента (А) (9-дифторметилиденбензонорборнен-5-ил)амид 3-дифторметил-1-метил-1Н-пиразол-4-карбоновой кислоты и в качестве компонента (В) соединение, выбранное из дифеноконазола, ипконазола, протиоконазола, тебуконазола, эпоксиконазола, пропиконазола и ципроконазола.

10. Композиция по п.1, где массовое отношение (А) к (В) составляет от 2000:1 до 1:1000.

11. Способ борьбы с заболеваниями полезных растений или их семенного материала, вызванными фитопатогенами, который включает нанесение на полезное растение, их местонахождение или их семенной материал композиции по п.1.

12. Способ борьбы с заболеваниями соевых растений, вызванными фитопатогенами, который включает нанесение на соевое растение или его местонахождение композиции по п.1.

13. Способ по п.12, где фитопатогеном является *Phakopsora pachythizi*.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2