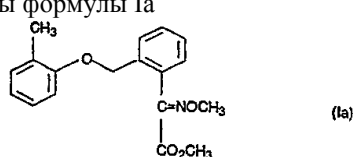


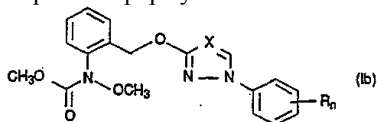
Настоящее изобретение относится к синергетической фунгицидной смеси, содержащей в качестве активных компонентов

а<sub>1</sub>) эфир оксима сложного эфира карбоновой кислоты формулы Ia



одну из его солей или один из его аддуктов и/или

а<sub>2</sub>) карбамат формулы Ib



в которой X обозначает CH и N, n обозначает 0, 1 или 2 и R обозначает галоген, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкил и C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>галогеналкил, причем радикалы R могут иметь разные значения, если n обозначает 2, одну из его солей или один из его аддуктов, а также

б) иминоктадин II

$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{NH})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_8-\text{NH}-(\text{CH}_2)_8-\text{NH}-\text{C}(=\text{NH})-\text{NH}_2$  (II)  
одну из его солей или один из его аддуктов, в синергетически эффективном количестве.

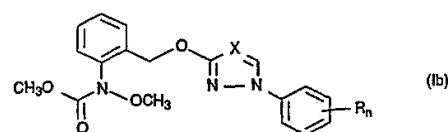
Кроме того, изобретение относится к способу борьбы с вредоносными грибами с помощью смесей из соединений Ia (и/или Ib) и II и к применению соединения Ia (и/или Ib) и соединения II для приготовления таких смесей.

Соединение формулы Ia, его получение и его действие против вредоносных грибов известны из европейской заявки EP-A 253213. В международных заявках WO-A 96/01256 и WO-A 96/01258 описаны соединения формулы Ib, их получение и их применение. Также известно соединение II (общепринятое наименование: иминоктадин), его получение и его действие против вредоносных грибов (ср. "Pesticide Manual", стр. 593).

С учетом необходимости снижения норм расхода и расширения спектра действия известных соединений Ia и/или Ib и II в основу настоящего изобретения была положена задача разработать состав смесей, которые при снижении общего количества применяемых для обработки действующих веществ обладали бы более эффективным действием против вредоносных грибов (синергетические смеси).

В соответствии с этой задачей были получены смеси указанного выше состава. Кроме того, было установлено, что при одновременном, а именно, совместном или раздельном применении соединения Ia и/или Ib и соединения II, либо при последовательном применении соединений формул Ia и/или Ib и соединений II удастся заметно повысить эффективность борьбы с вредоносными грибами, чем этого можно достигнуть только при раздельном применении указанных соединений, без их взаимодействия.

Формулой Ib представлены прежде всего карбаматы, в которых сочетание заместителей соответствует указанному в каждой из строк нижеследующей таблицы:



№	X	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 предпочтительными являются соединения I.12, I.23, I.32 и I.38.

Соединения формул Ia и Ib в силу основного характера оксимозфирного звена обладают способностью образовывать с неорганическими или органическими кислотами либо с ионами металлов соли или аддукты.

Примерами неорганических кислот являются галогеноводородные кислоты, такие как фтористый водород, хлористый водород, бромистый водород и йодистый водород, далее угольная кислота, серная кислота, фосфорная кислота и азотная кислота.

В качестве органических кислот могут рассматриваться среди прочих, например, муравьиная кислота, и алкановые кислоты, такие как уксусная кислота, трифторуксусная кислота, трихлоруксусная кислота и пропионовая кислота, а также гликолевая кислота, тиоциановая кислота, молочная кислота, янтарная кислота, лимонная кислота, бензойная кислота, коричная кислота, щавелевая кислота, алкилсульфоновые кислоты (сульфокислоты с линейными либо разветвленными алкильными остатками с 1-20 атомами углерода), арилсульфоновые кислоты либо арилдисульфоновые кислоты (ароматические остатки, такие как фенил и нафтил, несущие одну или две сульфокислотные группы), алкилфосфоновые кислоты (фосфоновые кислоты с линейными либо разветвленными алкильными остатками с 1-20 атомами углерода), арилфосфоновые кислоты либо арилдифосфоновые кислоты (ароматические остатки, такие как фенил и нафтил, несущие одну или две фосфорнокислотные группы), причем алкильные, соответственно, арильные остатки могут нести еще и другие заместители, как, например, п-толуолсульфоновая кислота, салициловая кислота, п-аминосалициловая кислота, 2-феноксibenзойная кислота, 2-ацетоксibenзойная кислота и т.д.

В качестве ионов металлов могут рассматриваться прежде всего ионы элементов с первой по восьмую побочных подгрупп, прежде всего хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка, а также второй главной группы, прежде всего кальция и магния, третьей и четвертой главных групп, прежде всего алюминия, олова и свинца. При этом металлы могут быть представлены с различной, соответствующей им валентностью.

При приготовлении смесей целесообразно применять чистые действующие вещества Ia (и/или Ib) и II, к которым при необходимости можно примешивать другие действующие вещества, эффективные против вредоносных гри-

бов или других вредителей, таких как насекомые, паукообразные или нематоды, или также гербицидные или рострегулирующие действующие вещества или удобрения.

Смеси из соединений Ia (и/или Ib) и II, соответственно при их одновременном совместном либо раздельном применении в таком сочетании отличаются исключительно высокой эффективностью действия против широкого спектра фитопатогенных грибов, прежде всего относящихся к классам аскомицетов, базидиомицетов, фикомицетов и дейтеромицетов. Они обладают частично системным действием и могут поэтому применяться в качестве фунгицидов для обработки листьев и в качестве почвенных фунгицидов.

Особое значение они имеют для борьбы с многочисленными грибами, поражающими различные культурные растения, такие как хлопчатник, овощные культуры (например, огурцы, бобовые и тыквенные), ячмень, травы, овес, кофе, кукуруза, плодово-ягодные культуры, рис, рожь, соя, виноград, пшеница, декоративные растения, сахарный тростник, а также поражающими семена многих культур.

В первую очередь они пригодны для борьбы со следующим фитопатогенными грибами: *Erysiphe graminis* (настоящая мучнистая роса) на зерновых, *Erysiphe cichoracearum* и *Sphaerotheca fuliginea* на тыквенных культурах, *Podosphaera leucotricha* на яблоневых, *Uncinula necator* на виноградной лозе, виды *Ruccinia* на зерновых, виды *Rhizoctonia* на хлопчатнике, рисе и дернине, виды *Ustilago* на зерновых и сахарном тростнике, *Venturia inaequalis* (парша) на яблоневых, виды *Helminthosporium* на зерновых, *Septoria nodorum* на пшенице, *Botrytis cinerea* (серая гниль) на землянике, овощных культурах, декоративных растениях и виноградной лозе, *Cercospora arachidicola* на земляном орехе, *Pseudocercospora herpotrichoides* на пшенице и ячмене, *Pyricularia oryzae* на рисе, *Phytophthora infestans* на картофеле и томатах, *Plasmopara viticola* на виноградной лозе, виды *Alternaria* на овощных и плодовых культурах, а также виды *Fusarium* и *Verticillium* на различных культурах.

Кроме того, они могут применяться для защиты материалов (например, для защиты древесины), в частности, от поражения грибом *Raecilomyces variotii*.

Соединения Ia и/или Ib и II могут применяться для одновременной обработки совместно либо раздельно или для последовательной обработки, причем последовательность раздельного применения указанных соединений при такой обработке в принципе не влияет на положительный конечный результат.

Соединения Ia и/или Ib и II применяют обычно в соотношении по массе от 10:1 до 0,05:2, предпочтительно от 5:1 до 0,05:1 и прежде всего от 1:1 до 0,05:1. При этом количество соединений Ia (и/или Ib) относится к таковым

формулы Ia или Ib либо, соответственно, к смеси соединений Ia и Ib.

Нормы расхода смесей по изобретению, прежде всего при их применении на сельскохозяйственных площадях, отведенных под полезные культуры, в зависимости от эффекта, который требуется получить, составляют от 0,01 до 7 кг/га, предпочтительно от 0,1 до 5 кг/га и прежде всего от 0,1 до 3,0 кг/га.

Нормы расхода при этом для соединений Ia (и/или Ib) составляют от 0,01 до 2,5 кг/га, предпочтительно от 0,05 до 2,5 кг/га и прежде всего от 0,1 до 1,0 кг/га.

Нормы расхода при этом для соединений II составляют соответственно от 0,01 до 10 кг/га, предпочтительно от 0,05 до 5 кг/га и прежде всего от 0,05 до 2 кг/га.

При обработке семенного материала нормы расхода смеси составляют, как правило, от 0,001 до 250 г/кг семян, предпочтительно от 0,01 до 100 г/кг и прежде всего от 0,01 до 50 г/кг.

При необходимости борьбы с фитопатогенными вредоносными грибами, поражающими растения, отдельную или совместную обработку соединениями Ia и/или Ib и II либо смесями из соединений Ia и/или Ib и II осуществляют опрыскиванием или опыливанием семян, растений или почвы, причем эту обработку проводят до либо после посева растений или до либо после всхода растений.

Из предлагаемых согласно изобретению фунгицидных синергетических смесей, соответственно из соединений Ia и/или Ib и II могутготавливаться, например предназначенные для непосредственного опрыскивания растворы, порошки и суспензии или высококонцентрированные водные, масляные или какие-либо другие суспензии, дисперсии, эмульсии, масляные дисперсии, пасты, препараты для опыливания, для опудривания или грануляты, которые применяют для обработки самыми разными методами, такими, как опрыскивание, мелкокапельное опрыскивание, опыливание, опудривание или полив. Технология обработки и используемые формы зависят от цели применения, но во всех случаях должно быть обеспечено максимально тонкое и равномерное распределение смеси по изобретению.

Композиции готовят по обычной методике, например, добавлением растворителей и/или носителей. Обычно в композиции вводят добавки инертных вспомогательных средств, таких как эмульгаторы или диспергаторы.

В качестве поверхностно-активных веществ могут использоваться соли щелочных и щелочно-земельных металлов и аммониевые соли ароматических сульфоновых кислот, например, лигнинсульфоновой кислоты, фенолсульфоновой кислоты, нафталинсульфоновой кислоты и дибутилнафталинсульфоновой ки-

слоты, а также жирных кислот, алкил- и алкиларилсульфонаты, алкилсульфаты, сульфаты лаурилового эфира и жирных спиртов, а также соли сульфатированных гекса-, гепта- и октадеканолов или гликолевых эфиров жирных спиртов, продукты конденсации сульфированного нафталина и его производных с формальдегидом, продукты конденсации нафталина, соответственно нафталинсульфоновых кислот с фенолом и формальдегидом, полиоксиэтиленоктилфеноловый эфир, этоксилированный изооктил-, октил- или нонилфенол, алкилфенолполигликолевый или трибутилфенилполигликолевый эфир, алкиларилполиэфирные спирты, изотридециловый спирт, конденсаты жирного спирта и этиленоксида, этоксилированное касторовое масло, простой полиоксиэтиленалкиловый эфир или полиоксипропилен, ацетат полигликолевого эфира лаурилового спирта, сложные сорбитовые эфиры, отработанный лигнинсульфитный щелок или метилцеллюлоза.

Порошковые препараты, препараты для опыливания и опудривания могут изготавливаться путем смешения либо совместного измельчения соединений Ia и/или Ib и II или смеси из соединений Ia и/или Ib и II с твердым носителем.

Грануляты, например, грануляты в оболочке, импрегнированные грануляты или гомогенные грануляты, обычно получают связыванием действующего вещества или действующих веществ с твердым носителем. В качестве наполнителей, соответственно твердых носителей могут использоваться, например, минеральные земли, такие, как силикагель, кремниевые кислоты, кизельгуры, силикаты, тальк, каолин, известняк, известь, мел, болус, лесс, глина, доломит, диатомовая земля, сульфат кальция, сульфат магния, оксид магния, измельченные синтетические вещества, а также удобрения, как, например, сульфат аммония, фосфат аммония, нитрат аммония, мочевины и продукты растительного происхождения, такие, как мука зерновых, мука из древесной коры, древесная мука и мука из ореховой скорлупы, целлюлозные порошки или другие твердые носители.

Композиции содержат, как правило, от 0,1 до 95 мас.%, предпочтительно от 0,5 до 90 мас.% одного из соединений Ia и/или Ib и II, соответственно смеси из соединений Ia и/или Ib и II. Действующие вещества применяют при этом со степенью чистоты 90-100%, предпочтительно 95-100% (согласно спектру ЯМР или ЖХВР).

Принцип применения соединений Ia и/или Ib и II, соответственно их смесей или соответствующих композиций состоит в том, что вредоносные грибы, среду их обитания или растения, семена, почву, площади, материалы или помещения, требующие защиты от поражения грибами, обрабатывают фунгицидно эффективным количеством смеси либо соответствующим ко-

личеством соединений Ia и/или Ib и II при их использовании для раздельной обработки. Таковую обработку можно проводить как до, так и после поражения вредоносными грибами.

#### Пример применения

##### Действие против *Botrytis cinerea*

Из действующих веществ раздельно либо совместно приготавливали 10%-ную эмульсию в смеси из 70 мас.% циклогексанола, 20 мас.% Nekanil® LN (Lutensol® AP6, смачивающий агент с эмульгирующим и диспергирующим действием на основе этоксилированных алкилфенолов) и 10 мас.% Emulphor® EL (Emulan® EL, эмульгатор на основе этоксилированных жирных спиртов) и разбавляли водой в соответствии с требуемой концентрацией.

Сеянцы стручкового перца сорта "Neusiedler Ideal Elite" на стадии полностью сформированных 4-5 листьев интенсивно, до появления капель, опрыскивали водными суспензиями, содержащими 80 мас.% действующего вещества и 20 мас.% эмульгатора из расчета по сухой субстанции. После высыхания опрыскиваемой жидкости растения опрыскивали взвесью конидий гриба *Botrytis cinerea* и помещали при температуре 22-24°C в камеру с высокой влажностью воздуха. По истечении 5 дней болезнь на необработанных контрольных растениях достигла такой степени развития, что образовавшиеся пятна покрывали большую часть листьев.

Оценку результатов производили, фиксируя в процентах степень поражения поверхности листьев. На основании этих процентных показателей путем соответствующего пересчета определяли коэффициенты полезного действия. Коэффициент полезного действия (W) рассчитывали по формуле Эббота следующим образом:

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

где  $\alpha$  соответствует степени поражения обработанных растений в %, а

$\beta$  соответствует степени поражения необработанных (контрольных) растений в %.

При коэффициенте полезного действия 0 степень поражения обработанных растений соответствует этому показателю на необработанных контрольных растениях; при коэффициенте полезного действия 100 поражение обработанных растений отсутствовало.

Ожидаемые коэффициенты полезного действия смесей действующих веществ рассчитывали по формуле Колби [см. R.S. Colby, Weeds 15, стр. 20-22 (1967)] и сравнивали с фактическими коэффициентами полезного действия.

Формула Колби имеет следующий вид:

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

где E означает ожидаемый коэффициент полезного действия, выраженный в % по отношению к необработанному контролю, при использовании смеси из действующих веществ A и B в концентрациях a и b;

x означает коэффициент полезного действия, выраженный в % по отношению к необработанному контролю, при использовании действующего вещества A в концентрации a;

y означает коэффициент полезного действия, выраженный в % по отношению к необработанному контролю, при использовании действующего вещества B в концентрации b.

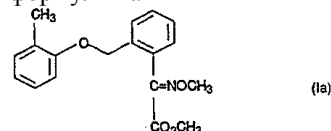
#### Действие против *Botrytis cinerea* (серая гниль)

Сеянцы стручкового перца (сорт "Neusiedler Ideal Elite") на стадии сформированных 4-5 листьев интенсивно, до появления капель, опрыскивали композицией действующих веществ. После высыхания опрыскиваемой жидкости растения опрыскивали взвесью конидий гриба *Botrytis cinerea* и в течение 5 дней выдерживали при температуре 22-24°C в условиях высокой влажности воздуха. Оценку результатов производили визуально.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

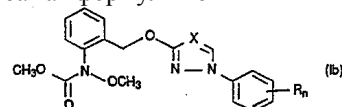
1. Фунгицидная смесь, содержащая в качестве активных компонентов

a<sub>1</sub>) эфир оксима сложного эфира карбоновой кислоты формулы Ia



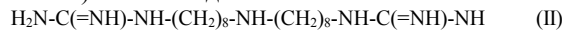
одну из его солей или один из его аддуктов и/или

a<sub>2</sub>) карбамат формулы Ib



в которой X обозначает СН и N, n обозначает 0, 1 или 2 и R обозначает галоген, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкил и C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>галогеналкил, причем радикалы R могут иметь разные значения, если n обозначает 2, одну из его солей или один из его аддуктов, а также

б) иминоктадин II



одну из его солей или один из его аддуктов, в синергетически эффективном количестве.

2. Фунгицидная смесь по п.1, отличающаяся тем, что соотношение по массе между соединениями Ia и/или Ib, их солями или аддуктами и соединением II, его солью или аддуктом составляет от 10:1 до 0,05:2.

3. Способ борьбы с вредоносными грибами, отличающийся тем, что вредоносные грибы, среду их обитания или требующие защиты от поражения ими растения, семена, почву, площади, материалы или помещения обрабатывают соединениями формулы Ia и/или Ib, одной из их солей или одним из их аддуктов по п.1 и соединением формулы II, одной из его солей или одним из его аддуктов по п.1.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что соединения Ia и/или Ib, одну из их солей или один из их аддуктов по п.1 и соединение II, одну из его солей или один из его аддуктов по п.1 применяют для обработки одновременно, а именно, совместно или раздельно, либо последовательно.

5. Способ по п.3 или 4, отличающийся тем, что соединения Ia и/или Ib, одну из их солей или один из их аддуктов по п.1 применяют в количестве от 0,01 до 2,5 кг/га.

6. Способ по любому из пп.3-5, отличающийся тем, что соединение II, одну из его солей или один из его аддуктов по п.1 применяют в количестве от 0,01 до 5 кг/га.

7. Применение соединений Ia и/или Ib, одной из их солей или одного из их аддуктов по п.1 для приготовления обладающей фунгицидным действием синергетической смеси по п.1.

8. Применение соединения II, одной из его солей или одного из его аддуктов по п.1 для приготовления обладающей фунгицидным действием синергетической смеси по п.1.

9. Средство по п.1, кондиционированное в двух частях, причем одна часть содержит соединения формулы Ia и/или Ib по п.1 в твердом либо жидком носителе, а другая часть содержит соединения формулы II по п.1 в твердом либо жидком носителе.

