



(12) PATENT

(19) NO

(11) 338388

(13) B1

NORGE

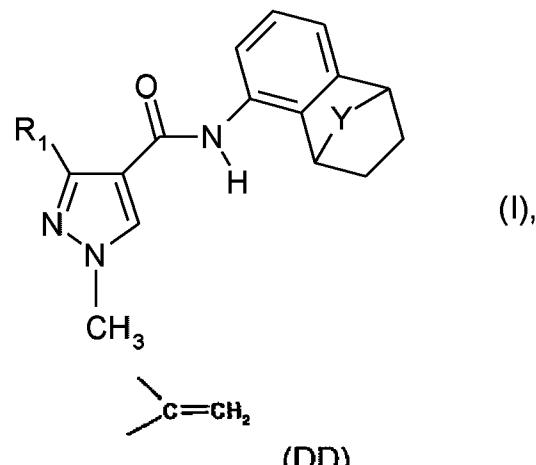
(51) Int Cl.

A01N 45/02 (2006.01)
A01N 47/24 (2006.01)
A01N 43/90 (2006.01)
A01N 43/84 (2006.01)
A01N 43/54 (2006.01)
A01N 43/653 (2006.01)
A01N 37/38 (2006.01)
A01N 37/34 (2006.01)
A01N 43/40 (2006.01)
A01N 43/36 (2006.01)
A01N 43/56 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20071611	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2005.10.06
(22)	Inng.dag	2007.03.27	(85)	Videreføringsdag	2007.03.27
(24)	Løpedag	2005.10.06	(30)	Prioritet	2004.10.08, GB, 0422401.0
(41)	Alm.tilgj	2007.07.02			
(45)	Meddelt	2016.08.15			
(73)	Innehaver	Syngenta Participations AG, Schwarzwaldallee 215, CH-4058 BASEL, Sveits			
(72)	Oppfinner	Harald Walter, c/o Syngenta Crop Protection AG, Schwarzwaldallee 215, CH-4058 BASEL, Sveits Josef Ehrenfreund, c/o Syngenta Crop Protection AG, Schwarzwaldallee 215, CH-4058 BASEL, Sveits Hans Tobler, c/o Syngenta Crop Protection AG, Schwarzwaldallee 215, CH-4058 BASEL, Sveits Camilla Corsi, c/o Syngenta Crop Protection AG, Schwarzwaldallee 215, CH-4058 BASEL, Sveits Clemens Lamberth, c/o Syngenta Crop Protection AG, Schwarzwaldallee 215, CH-4058 BASEL, Sveits			
(74)	Fullmektig	Bryn Aarflot AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO, Norge			
(54)	Benevnelse	Fungicide preparater og anvendelse av slike for å beskytte nytteplanter			
(56)	Anførte publikasjoner	WO 2004035589 A			
(57)	Sammendrag				

En metode for å kontrollere fytopatogene sykdommer på nytteplanter eller på formeringsmateriale av disse, som omfatter å applisere på nytteplantene, lokaliteten til disse eller formeringsmateriale av disse, en kombinasjon av komponent A) og B) i en synergistisk effektiv mengde, hvor komponent A) er en forbindelse med formel I
hvor R₁ er difluormetyl eller trifluormetyl; Y er -
CHR₂- eller >c=CH₂ og R₂ er hydrogen eller C₁-C₆alkyl; eller en tautomer av en slik forbindelse; og hvor komponent B) er en forbindelse som er valgt fra forbindelser som er kjente for deres fungicide og/eller insekticide aktivitet, er spesielt effektiv for å kontrollere eller forebygge soppsykdommer på nytteplanter.



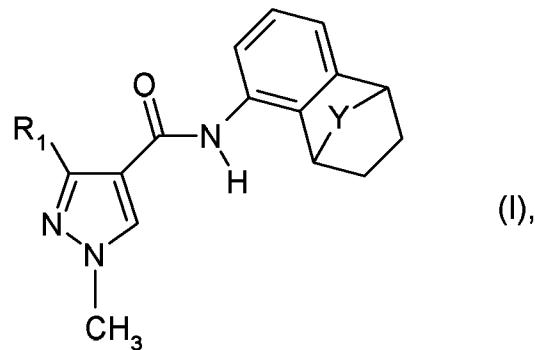
Foreliggende sopper, og en metode for å kontrollere fytopatogene sopper på nytteplanter.

Det er kjent fra WO 04/035589 at visse tricykliske karboksamid-derivater har biologisk aktivitet mot fytopatogene sopper. På den annen side er forskjellige fungicide forbindelser fra forskjellige kjemiske klasser, viden kjent som plantefungicider for anvendelse på forskjellige typer dyrkede planter. I mange tilfeller og aspekter er det imidlertid slik at plantens toleranse og virkningen mot fytopatogene plantesopper ikke alltid tilfredstiller behovene innenfor agrikulturell praksis.

10

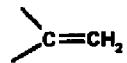
I henhold til foreliggende oppfinnelse er det derfor foreslått en metode for å kontrollere fytopatogen sopp på nytteplanter eller på formeringsmateriale av disse, som omfatter å påføre nytteplantene, lokaliteten av disse eller formeringsmateriale av disse, en kombinasjon av komponent A) og B) i en synergistisk effektiv mengde, hvor

komponent A) er en forbindelse med formel I



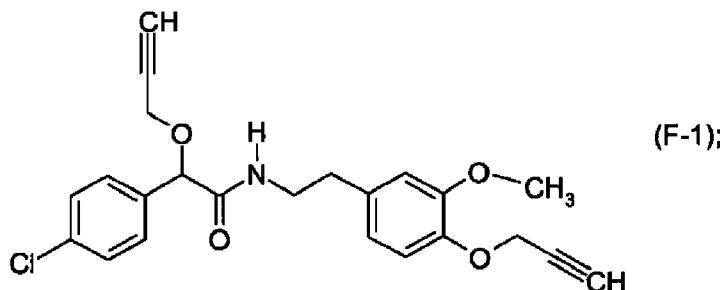
hvor

R₁ er difluormetyl eller trifluormetyl; Y er -CHR₂- eller

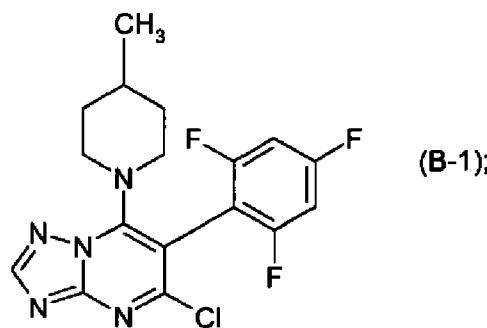


og R₂ er hydrogen eller C₁-C₆alkyl; eller en tautomer av en slik forbindelse; og komponent B) er en forbindelse valgt fra gruppen bestående av Azoksystrobin; Pikoksystrobin; Cyprokonazol; Difenokonazol; Propikonazol; Fludioxonil; Cyprodinil; Fenpropimorf; Fenpropidin; en forbindelse med formelen F-1

25



en forbindelse med formel B-1



Klortalonil, Epoxikonazol og Protiokonazol.

5

Det er nå overraskende funnet at virkestoffblandingen ifølge oppfinnelsen ikke bare medfører additiv forbedring av virkningsspekteret med hensyn til fytopatogenet som skal kontrolleres, hvilket var forventet i prinsippet, men medfører en synergistisk effekt som overskrides virkningen til komponent (A) og komponent (B) på to måter. For det første blir appliseringsmengden av komponent (A) og komponent (B) redusert, mens virkningen forblir like god. For det andre gir virkestoffblandingen fortsatt høy grad av fytopatogen kontroll selv når de to individuelle komponenter har blitt fullstendig ineffektive i en så lav appliseringsmengde. Dette muliggjør på den ene side en vesentlig utvidelse av spekteret av fytopatogener som kan kontrolleres, og på den annen side økt sikkerhet ved anvendelse.

I tillegg til den aktuelle synergistiske virkning med hensyn til fungicid aktivitet, har videre pesticid-preparatene ifølge oppfinnelsen overraskende fordelaktige egenskaper som i en videre betydning også kan beskrives som synergistisk aktivitet. Eksempler på slike fordelaktige egenskaper som kan nevnes, er: utvidelse av spekteret av fungicid aktivitet overfor andre fytopatogener, for

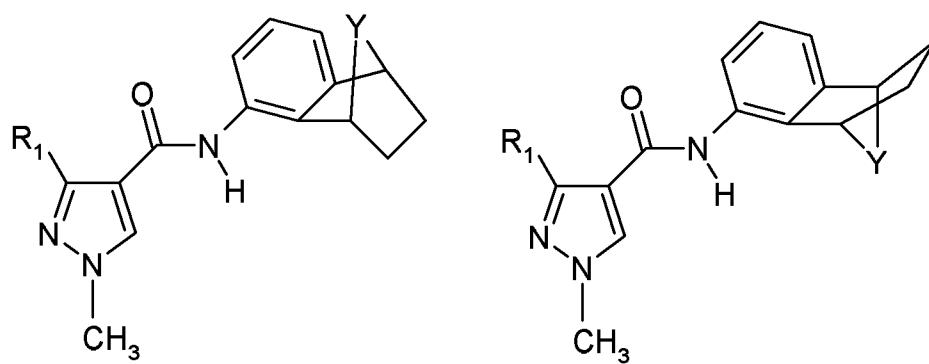
20

eksempel overfor resistente stammer; redusert appliseringsmengde av virkestoffene; tilstrekkelig sykdomskontroll ved hjelp av preparatene ifølge oppfinnelsen, til og med i en appliseringsmengde hvor de individuelle forbindelser er fullstendig ineffektive; fordelaktige egenskaper under formulering og/eller ved applisering, for eksempel ved maling, sikting, emulgering, oppløsning eller dispensering; økt lagringsstabilitet; forbedret lysstabilitet; mer fordelaktig nedbrytning; forbedrede toksikologiske og/eller ekotoksikologiske egenskaper; forbedrede egenskaper hos nytteplantene, inkludert: fremkomst, avling, bedre utviklet rotssystem, flere rotsekunder, høyere planter, større blader, færre døde basalblader, sterkere rotsekunder, grønnere bladfarge, behov for mindre gjødningsmidler, behov for mindre frø, mer produktive rotsekunder, tidligere blomstring, tidligere kornmodning, mindre plantehelling ("plant verse") (falling), økt skuddvekst, forbedret livskraft hos planten og tidligere spiring; eller hvilke som helst andre fordeler som er velkjente for fagfolk på området.

15

Alkylgruppene som opptrer i substituent-definisjonene, kan være rettkjedede eller forgrenede og er for eksempel methyl, etyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sek-butyl, isobutyl, tert-butyl, pentyl, heksyl og de forgrenede isomerer av pentyl og heksyl, foretrukne alkylgrupper er methyl, isopropyl og tert-butyl, den mest foretrukne alkylgruppen er isopropyl.

Forbindelsene med formel I forekommer i forskjellig stereoisomere former, som er beskrevet i formlene I_I og I_{II}:

I_II_{II}

25

hvor R₁ og Y er som definert for formel I. Oppfinnelsen dekker alle slike stereoisomerer og blandinger derav i alle forhold.

- 5 Siden forbindelser med formel I også kan inneholde asymmetriske karbonatomer i definisjonen av substituenten Y, er også alle stereoisomerer, alle syn- og anti-former og alle kirale <R>- og <S>-former inkludert.

10 Komponentene (B) er kjente. Disse er beskrevet i "The Pesticide Manual" [The Pesticide Manual - A World Compendium; 13. utgave; utgiver: C. D. S. Tomlin; The British Crop Protection Council] og /eller inkludert i "Compendium of Pesticide Common Names", som er tilgjengelig på internett [A. Wood; Compendium of Pesticide Common Name, Copyright © 1995-2004].

15 De fleste av komponentene (B) blir ovenfor nevnt ved et såkalt "trivialnavn", det relevante "ISO trivialnavn" eller et annet "trivialnavn" som anvendes i individuelle tilfeller. Dersom betegnelsen ikke er et "trivialnavn", er typebetegnelsen som blir anvendt, istedet angitt i runde paranteser for den spesielle komponent (B); i dette tilfellet blir IUPAC-navnet, IUPAC/Chemical Abstracts-navnet, et "kjemisk navn", et "tradisjonelt navn", et "forbindelsenavn" eller en "utviklingskode" anvendt, eller dersom hverken én av disse betegnelsene eller et "trivialnavn" blir anvendt, blir et "alternativt navn" anvendt.

20

25 Forbindelsen med formel F-1 er beskrevet i WO 01/87822. Forbindelser med formel B-1 er beskrevet i WO 98/46607.

I henhold til foreliggende oppfinnelse betyr en "racemisk forbindelse" en blanding av to enantiomerer i et forhold på hovedsakelig 50 : 50 av de to enantiomerer.

30 Gjennom hele dette dokumentet står uttrykket "kombinasjon" for de forskjellige kombinasjoner av komponent A) og B), for eksempel i en enkel form som er lett å blande, i en kombinert sprayblanding som består av separate formuleringer av de enkelte virkestoff-komponenter, så som en reservoar-blanding ("tank-mix"), og i en

kombinert anvendelse av de enkelte virkestoffer når de appliseres sekvensielt, dvs. den éne etter den andre i løpet av en rimelig kort period, så som noen få timer eller dager. Appliseringsrekkefølgen av komponentene A) og B) er ikke essensiell for at foreliggende oppfinnelse skal fungere.

5

Kombinasjonene ifølge oppfinnelsen kan også omfatte mer enn én av de aktive komponenter B), dersom for eksempel en utvidelse av spekteret av fytopatogen soppkontroll er ønsket. Innenfor agrikulturell praksis kan det for eksempel være fordelaktig å kombinere to eller tre komponenter B) med hvilken som helst av forbindelsene med formel I eller med et hvilket som helst foretrukket medlem av gruppen av forbindelser med formel I.

10

En foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en forbindelse med formel I, hvor R₁ er difluormetyl eller trifluormetyl; Y er -CHR₂- og R₂ er hydrogen eller C₁-C₆alkyl; og én komponent B) som beskrevet ovenfor.

15

En foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en forbindelse med formel I, hvor R₁ er trifluormetyl; og én komponent B) som beskrevet ovenfor.

20

En foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en forbindelse med formel I, hvor R₁ er difluormetyl; og én komponent B) som beskrevet ovenfor.

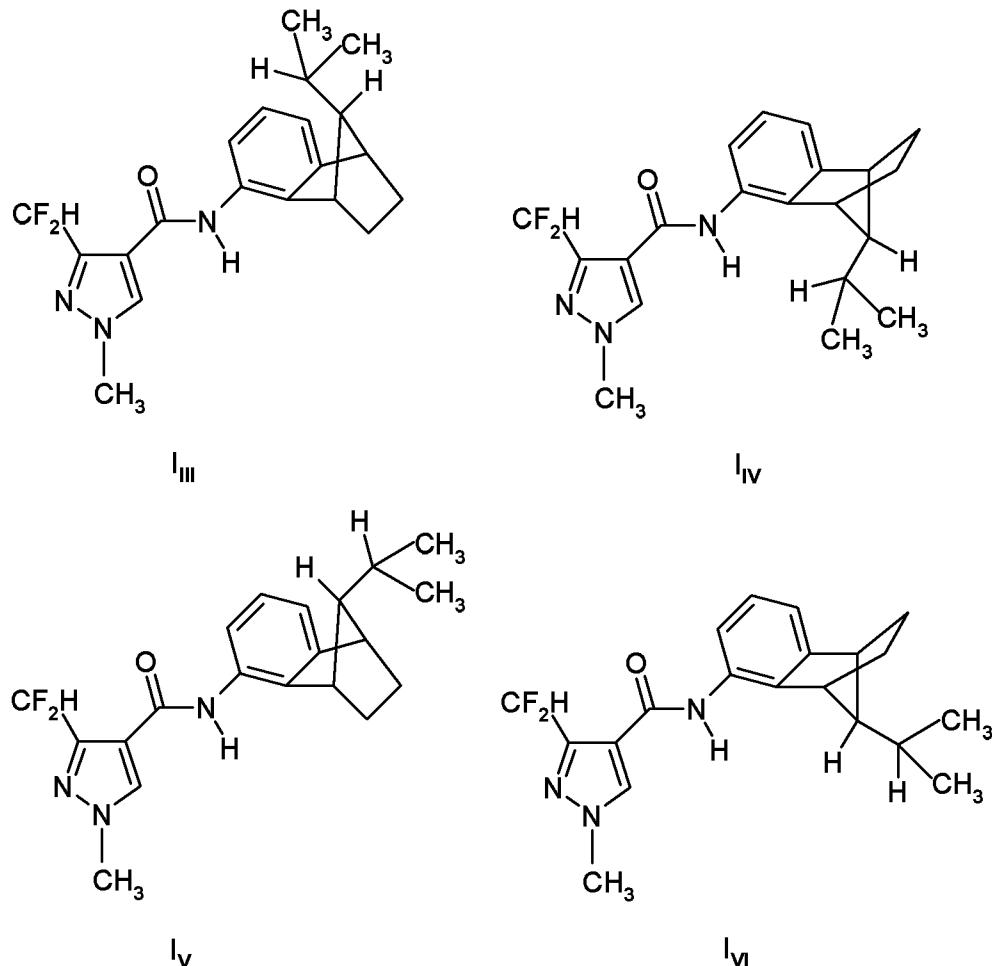
25

En foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en forbindelse med formel I, hvor R₁ er difluormetyl; og R₂ er C₁-C₆alkyl, og én komponent B) som beskrevet ovenfor.

30

En foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en forbindelse med formel I, hvor R₁ er difluormetyl, Y er -CHR₂- og R₂ er isopropyl; og én komponent B) som

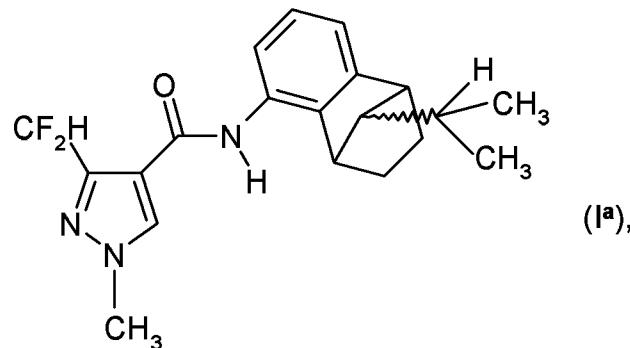
beskrevet ovenfor. Innenfor denne utførelsesformen av oppfinnelsen forekommer forbindelser med formel I i forskjellige stereoisomere former som er beskrevet som de enkelte enantiomerer med formlene I_{III}, I_{IV}, I_V og I_{VI}:



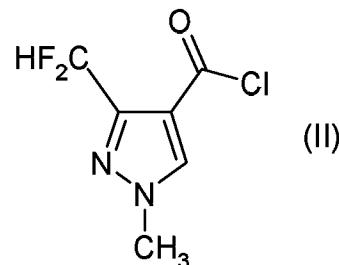
- 5 Oppfinnelsen dekker alle slike enkle enantiomerer og blandinger derav i alle
forhold.

Forbindelsene med formel I og deres fremstillingsprosesser med utgangspunkt i kjente og kommersielt tilgjengelige forbindelser, er beskrevet i WO 04/035589.

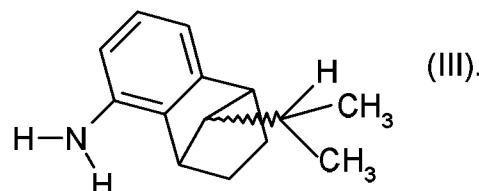
- 10 Spesielt er det beskrevet i WO 04/035589 at den foretrukne forbindelsen med
formel I, hvor R₁ er difluormetyl, Y er -CHR₂- og R₂ er isopropyl, som er
representert ved strukturen I^a,



kan fremstilles ved omsetning av et syreklorid med formel II

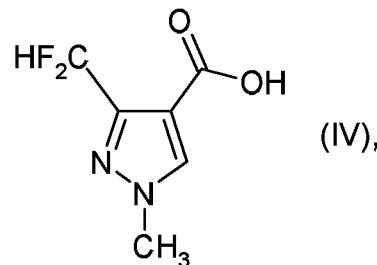


med et amin med formel III



5

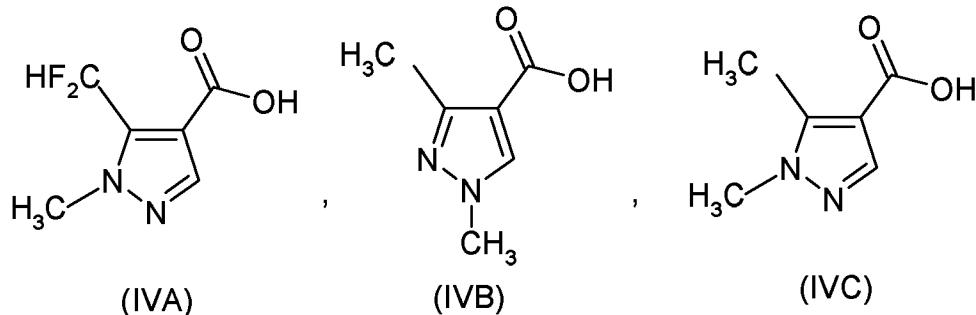
Syrer med formel IV



blir anvendt for fremstilling av syrekloridene med formel II, via reaksjonstrinn som beskrevet i WO 04/035589. Når syrene med formel IV fremstilles ved anvendelse av nevnte metodologi, kan urenheter med formel IVA, IVB og/eller IVC dannes:

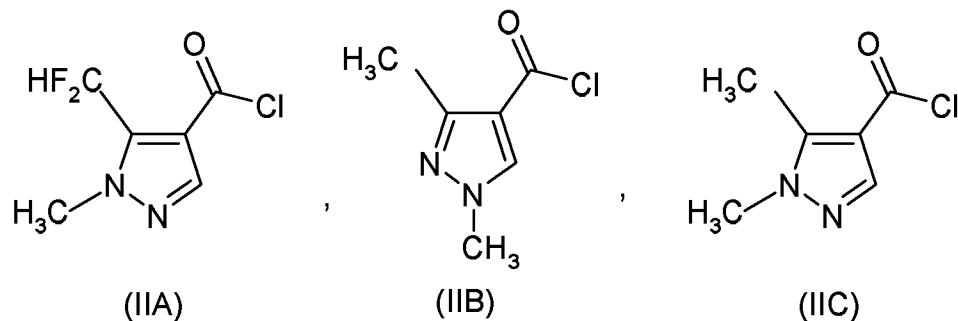
10

8

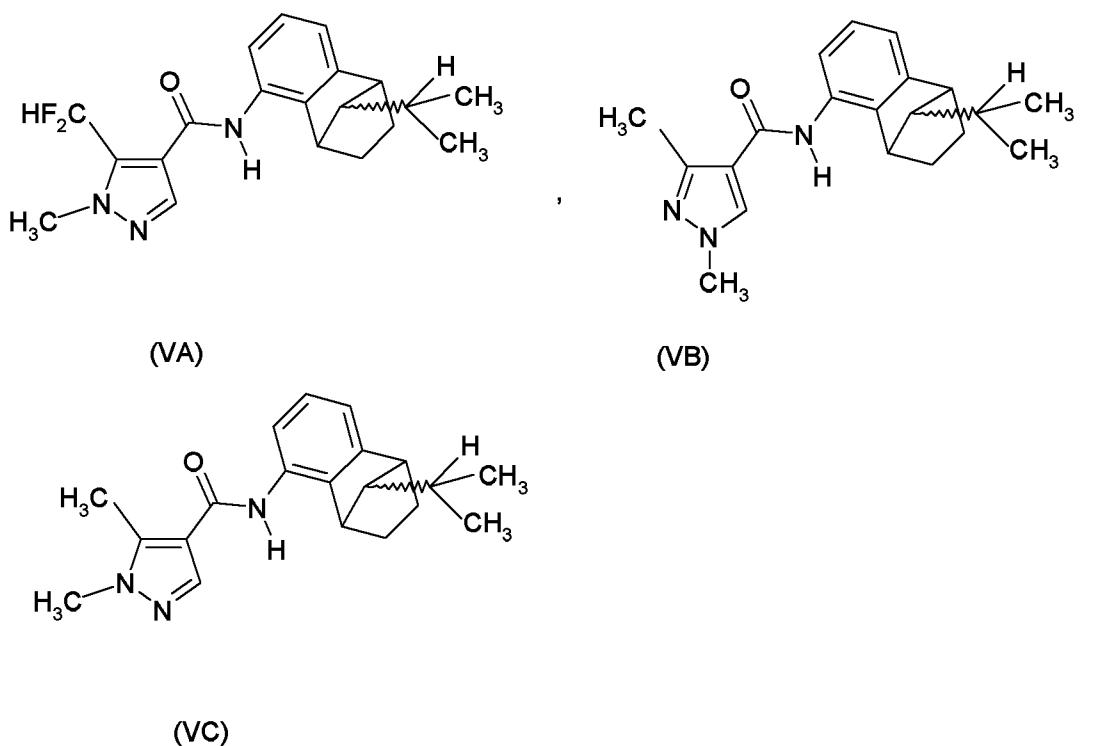


5

Når man anvender de beskrevne fremstillingsprosesser for forbindelser med formel I^a, kan noen/alle urenheter føres gjennom de forskjellig trinn i de nevnte fremstillingsprosesser. Dette kan deretter føre til dannelse av de korresponderende syreklorider (IIA, IIB og/eller IIC)

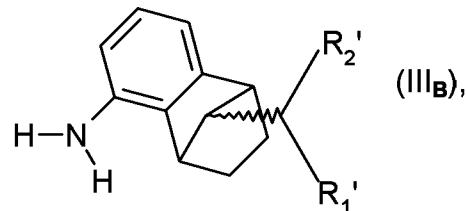


og til dannelse av de korresponderende amider (VA, VB og/eller VC)



som ytterligere urenheter i forbindelser med formel I^a. Tilstedeværelsen/mengden av de nevnte urenheter i fremstillinger av de nevnte forbindelser med formel I^a, varierer, avhengig av hvilke rensetrinn som blir anvendt.

5 Aminer med formel III_B



hvor både R₁' og R₂' er uavhengig valgt fra hydrogen eller C₁-C₅alkyl, men både

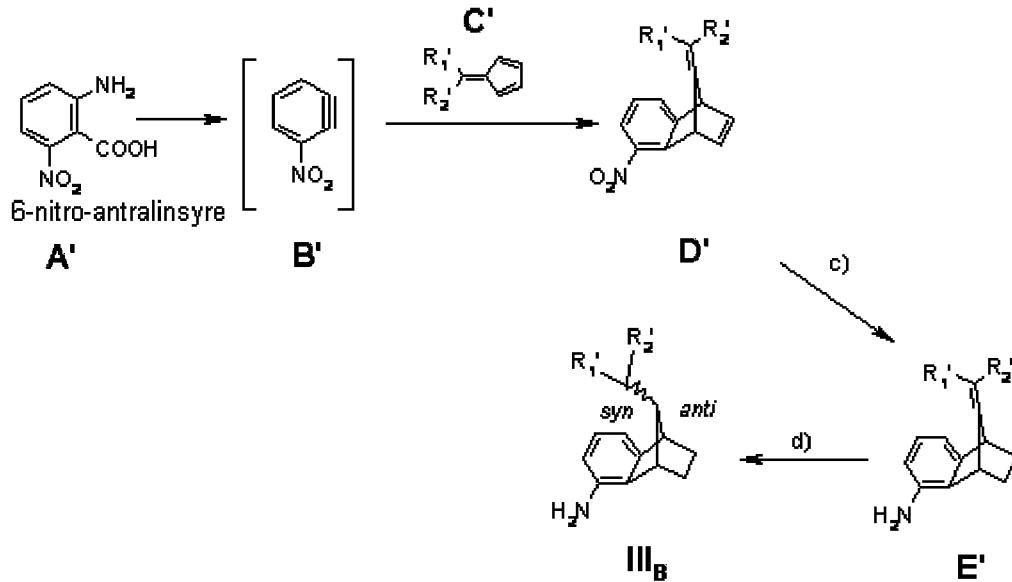
R₁' og R₂' er valgt på en slik måte at grupperingen -CHR₁'R₂' til sammen er en

C₁-C₆alkylgruppe. Nevnte gruppering -CHR₁'R₂' representerer en foretrukket

10 definisjon av substituenten R₂ i forbindelser med formel I.

De nevnte aminer med formel III_B kan fremstilles i henhold til skjema 1.

Skjema 1: Syntese av III_B ved anvendelse av 6-nitroanilinsyre



15

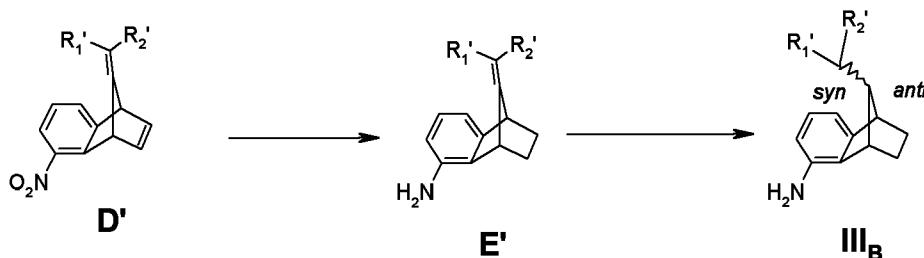
9-alkyliden-5-nitro-benzonorbornadiener med formel D', hvor R₁' og R₂' er som definert for forbindelser med formel III_B, kan syntetiseres ved *Diels-Alder-addisjon*

av et *in situ*-dannet benzyn **B'** [for eksempel med utgangspunkt i en 6-nitro-antranilsyre med formel (**A'**) ved diazotering med *i*-amyl- eller *t*-butyl-nitritt], som beskrevet av L. Paquette et al, *J. Amer. Chem. Soc.* 99, 3734 (1977) eller fra andre egnede prekursorer (se H. Pellissier et al. *Tetrahedron*, 59, 701 (2003), R. Muneyuki og H. Tanida, *J. Org. Chem.* 31, 1988 (1966)] til et 6-alkyl- eller 6,6-dialkylfulven i henhold til eller analogt med R. Muneyuki og H. Tanida, *J. Org. Chem.* 31, 1988 (1966), P. Knochel et al, *Angew. Chem.* 116, 4464 (2004), J.W. Coe et al, *Organic Letters* 6, 1589 (2004), L. Paquette et al, *J. Amer. Chem. Soc.* 99, 3734 (1977), R.N. Warrener et al. *Molecules*, 6, 353 (2001), R.N. Warrener et al. *Molecules*, 6, 194 (2001).

Egnede aprotiske løsningsmidler for dette trinnet er for eksempel dietyleter, butylmetyleter, etylacetat, diklormetan, aceton, tetrahydrofuran, toluen, 2-butanon eller dimetoksytan. Reaksjonstemperaturer er i området fra romtemperatur til 100 °C, fortrinnsvis 35-80 °C.

6-alkyl- eller 6,6-dialkylfulvener med formel **C'** er tilgjengelige i henhold til M. Neuenschwander et al, *Helv. Chim. Acta*, 54, 1037 (1971), ibid 48, 955 (1965). R.D. Little et al, *J. Org. Chem.* 49, 1849 (1984), I. Erden et al, *J. Org. Chem.* 60, 813 (1995) og S. Collins et al, *J. Org. Chem.* 55, 3395 (1990).

Skjema 2: To-trinns hydrogenering



Aniliner med formel **E'** kan oppnås i henhold til skjema 2 ved partiell hydrogenolyse av **D'**, for eksempel ved å avbryte H₂-opptaket etter 4 ekvivalenter.

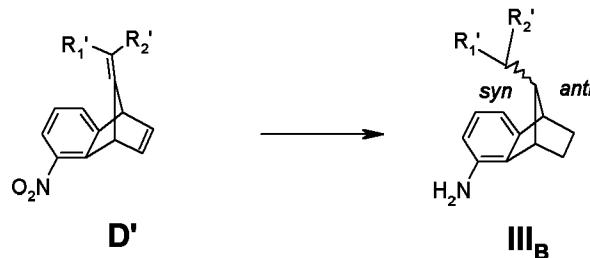
Egnede løsningsmidler omfatter tetrahydrofuran, etylacetat, metanol, etanol, toluen eller benzen og annet. Katalysatorer er for eksempel Ra/Ni, Rh/C eller Pd/C. Trykk: atmosfærisk trykk eller trykk opptil 6 bar, fortrinnsvis atmosfærisk trykk. Temperaturer er i området fra romtemperatur eller opptil 50 °C, fortrinnsvis 20-30 °C.

Aniliner med formel **III_B** kan oppnås fra aniliner med formel **D'** ved hydrogenering. Egnede løsningsmidler er for eksempel tetrahydrofuran, metanol, etanol, toluen, diklorometan, etylacetat. Foretrukne løsningsmidler er tetrahydrofuran og metanol. Temperaturer er i området fra 10 til 50 °C, fortrinnsvis 20-30 °C, mer foretrukket romtemperatur. Trykk: atmosfærisk trykk til 150 bar, foretrukket er atmosfærisk trykk til 100 bar. Valg av katalysator påvirker syn/anti-forholdet. Katalysatorer så som Rh/C, Rh/Al₂O₃, Rh₂O₃, Pt/C eller PtO₂ resulterer i syn-anrikning (foretrukket Rh/C). Katalysatorer så som Ra/Ni, Ir(COD)Py(Pcy) eller Pd/C resulterer i anti-anrikning (foretrukket Pd/C).

10

Aniliner med formel **III_B** kan også fremstilles i henhold til skjema 3.

Skjema 3: Én-beholder-hydrogenering

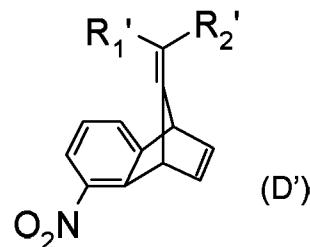


15

Aniliner **III_B** kan oppnås fra forbindelser med formel **D'** ved en én-beholder-reaksjon med fullstendig hydrogenering (skjema 3). Egnede løsningsmidler er for eksempel tetrahydrofuran, metanol, etanol, toluen eller etylacetat. Foretrukne løsningsmidler er tetrahydrofuran eller metanol. Temperaturer er i området fra romtemperatur til 50 °C, foretrukket er romtemperatur til 30 °C, mest foretrukket romtemperatur. Trykk: atmosfærisk trykk til 100 bar, mer foretrukket 50 bar, enda mer foretrukket 20 bar, mest foretrukket atmosfærisk trykk til 4-6 bar. Som beskrevet for skjema 2 ovenfor, påvirker valg av katalysator syn/anti-forholdet. Katalysatorer så som Rh/C, Rh/Al₂O₃, Rh₂O₃, Pt/C eller PtO₂ resulterer i syn-anrikning. Katalysatorer så som Pd/C, Ir(COD)Py(Pcy) eller Ra/Ni resulterer i anti-anrikning (foretrukket katalysator er Pd/C).

De følgende forbindelser med formel D' er anvendelige for fremstilling av foretrukne forbindelser med formel I.

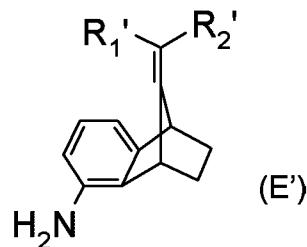
Tabell 1: Forbindelser med formel D'



5

Forb. nr.	R ₁ '	R ₂ '	Merknad
Z1,01	H	CH ₃	E/Z-blanding
Z1,02	H	C ₂ H ₅	E/Z-blanding
Z1,03	H	n-C ₃ H ₇	E/Z-blanding
Z1,04	H	i-C ₃ H ₇	E/Z-blanding
Z1,05	H	c-C ₃ H ₅	E/Z-blanding
Z1,06	H	n-C ₄ H ₉	E/Z-blanding
Z1,07	H	i-C ₄ H ₉	E/Z-blanding
Z1,08	H	sec-C ₄ H ₉	E/Z-blanding
Z1,09	H	t-C ₄ H ₉	E/Z-blanding
Z1,10	H	n-C ₅ H ₁₁	E/Z-blanding
Z1,11	CH ₃	CH ₃	
Z1,12	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
Z1,13	CH ₃	C ₂ H ₅	E/Z-blanding
Z1,14	CH ₃	n-C ₃ H ₇	E/Z-blanding
Z1,15	CH ₃	i-C ₃ H ₇	E/Z-blanding
Z1,16	CH ₃	c-C ₃ H ₅	E/Z-blanding
Z1,17	H	H	

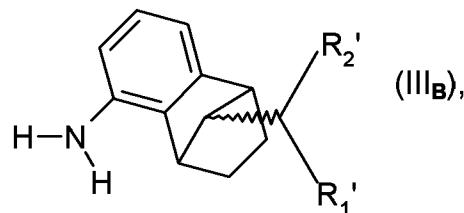
De følgende forbindelser med formel E' er anvendelige for fremstilling av foretrukne forbindelser med formel I.

Tabell 2: Forbindelser med formel E'

Forb. nr.	R ₁ '	R ₂ '	Merknad
Z2,01	H	CH ₃	E/Z-blanding
Z2,02	H	C ₂ H ₅	E/Z-blanding
Z2,03	H	n-C ₃ H ₇	E/Z-blanding
Z2,04	H	i-C ₃ H ₇	E/Z-blanding
Z2,05	H	c-C ₃ H ₅	E/Z-blanding
Z2,06	H	n-C ₄ H ₉	E/Z-blanding
Z2,07	H	i-C ₄ H ₉	E/Z-blanding
Z2,08	H	sec-C ₄ H ₉	E/Z-blanding
Z2,09	H	t-C ₄ H ₉	E/Z-blanding
Z2,10	H	n-C ₅ H ₁₁	E/Z-blanding
Z2,11	CH ₃	CH ₃	
Z2,12	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
Z2,13	CH ₃	C ₂ H ₅	E/Z-blanding
Z2,14	CH ₃	n-C ₃ H ₇	E/Z-blanding
Z2,15	CH ₃	i-C ₃ H ₇	E/Z-blanding
Z2,16	CH ₃	c-C ₃ H ₅	E/Z-blanding
Z2,17	H	H	

5

De følgende forbindelser med formel III_B er anvendelige for fremstilling av foretrukne forbindelser med formel I.

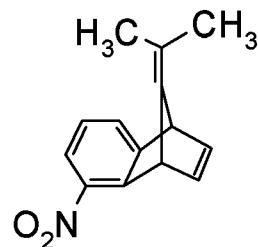
Tabell 3: Forbindelser med formel III_B

5

Forb. nr.	R ₁ '	R ₂ '	Merknad
Z3,01	H	CH ₃	syn/anti-blanding
Z3,02	H	C ₂ H ₅	syn/anti-blanding
Z3,03	H	<i>n</i> -C ₃ H ₇	syn/anti-blanding
Z3,04	H	<i>i</i> -C ₃ H ₇	syn/anti-blanding
Z3,05	H	<i>c</i> -C ₃ H ₅	syn/anti-blanding
Z3,06	H	<i>n</i> -C ₄ H ₉	syn/anti-blanding
Z3,07	H	<i>i</i> -C ₄ H ₉	syn/anti-blanding
Z3,08	H	sec-C ₄ H ₉	syn/anti-blanding
Z3,09	H	<i>t</i> -C ₄ H ₉	syn/anti-blanding
Z3,10	H	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	syn/anti-blanding
Z3,11	CH ₃	CH ₃	syn/anti-blanding
Z3,12	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	syn/anti-blanding
Z3,13	CH ₃	C ₂ H ₅	syn/anti-blanding
Z3,14	CH ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇	syn/anti-blanding
Z3,15	CH ₃	<i>i</i> -C ₃ H ₇	syn/anti-blanding
Z3,16	CH ₃	<i>c</i> -C ₃ H ₅	syn/anti-blanding
Z3,17	H	H	syn/anti-blanding

De følgende eksempler illustrerer fremstilling av forbindelser med formel III_B.

a) Benzyn-addukt

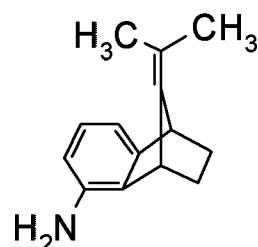
Eksempel H1: 9-isopropyliden-5-nitro-benzonorbornadien (forb. nr. Z1,11):

En blanding av 6-nitroantranilsyre (110,4 g, 0,6 mol) og 6,6-dimetylfulven (98,5 g,

5 1,5 ekv.) i 700 ml dimetoksyetan, ble satt dråpevis til en løsning av *t*-butylnitritt
 (96,3 g, 1,4 ekv.) i 2 liter 1,2-dimetoksyetan under N₂-atmosfære ved 72 °C i 20
 minutter. Kraftig gassdannelse oppstod umiddelbart, og temperaturen steg til 79
 °C. Gassdannelsen opphørte etter 30 min. Etter 3 timer ved tilbakeløpstemperatur
 ble blandingen avkjølt til romtemperatur, inndampet og renset på silikagel i
 10 heksan-etylacetat 95:5, hvilket ga 76,7 g 9-isopropyliden-5-nitro-benzonor-
 bornadien som et gult, fast stoff (sm.p. 94-95 °C). ¹H-NMR (CDCl₃), ppm: 7,70 (d,
 1H), 7,43 (d, 1H), 7,06 (t, 1H), 6,99 (m, 2H), 5,34 (brd s, 1H), 4,47 (brd s, 1H),
 1,57 (2 d, 6H). ¹³C-NMR (CDCl₃), ppm: 159,83, 154,30, 147,33, 144,12, 142,89,
 141,93, 125,23 (2x), 119,32, 105,68, 50,51, 50,44, 19,05, 18,90.

15

b) To-trinns hydrogenering

Eksempel H2: 9-isopropyliden-5-amino-benzonorbornen (forb. nr. Z2,11):

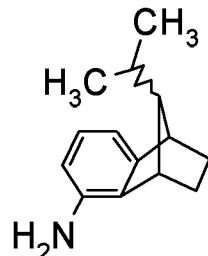
5,0 g 9-isopropyliden-5-nitro-benzonorbornadien (forb. nr. Z1,11) (22 mmol) ble

20 hydrogenert i 50 ml tetrahydrofuran i nærvær av 1,5 g 5% Rh/C ved 25 °C og
 atmosfærisk trykk. Etter opptak av 4 ekvivalenter hydrogen (2,01 liter eller 102%
 av teoretisk verdi) ble blandingen filtrert, inndampet og renset på silikagel i
 heksan-etylacetat-6:1, hvilket ga 2,76 g 9-isopropyliden-5-amino-benzonorbornen
 som et fast stoff (sm.p. 81-82 °C; utbytte: 62,9% av teoretisk verdi). ¹H-NMR
 (CDCl₃), ppm: 6,90 (t, 1H), 6,67 (d, 1H), 6,46 (d, 1H), 3,77 (m, 1H), 3,73 (m, 1H),

25

3,35 (brd, utskiftbar med D₂O, 2H), 1,89 (m, 2H), 1,63 (2 s, 6H), 1,26 (m, 2H). ¹³C-NMR (CDCl₃), ppm: 148,73, 147,65, 138,30, 131,75, 126,19, 113,12, 110,89, 110,19, 43,97, 39,44, 26,98, 26,06, 19,85, 19,75.

5 Eksempel H3: 9-isopropyl-5-amino-benzonorbornen (forb. nr. Z3,11):



200 mg 9-isopropyliden-5-amino-benzonorbornen (forb. nr. Z2,11) ble hydrogenert i nærvær av 100 mg 5 % Rh/C i 40 ml tetrahydrofuran i en autoklav av rustfritt stål ved romtemperatur ved 100 bar, hvilket ga 9-isopropyl-5-amino-benzonorbornen i form av en olje (syn/anti-forhold 9 : 1). Syn-epimer : ¹H-NMR (CDCl₃), ppm: 6,91 (t, 1H), 6,64 (d, 1H), 6,48 (d, 1H), 3,54 (brd, utskiftbar med D₂O, 2H), 3,20 (m, 1H), 3,15 (m, 1H), 1,92 (m, 2H), 1,53 (d, 1H), 1,18 (m, 2H), 1,02 (m, 1H), 0,81 (m, 6H); ¹³C-NMR (CDCl₃), ppm: 147,73, 140,03, 130,15, 126,41, 113,35, 112,68, 69,00, 46,62, 42,06, 27,74, 26,83, 25,45, 22,32, 22,04; anti-epimer : ¹H-NMR (CDCl₃), ppm: 6,89 (t, 1H), 6,63 (d, 1H), 6,46 (d, 1H), 3,55 (brd, utskiftbar med D₂O, 2H), 3,16 (m, 1H), 3,13 (m, 1H), 1,87 (m, 2H), 1,48 (d, 1H), 1,42 (m, 1H), 1,12 (m, 2H), 0,90 (m, 6H); ¹³C-NMR (CDCl₃), ppm: 150,72, 138,74, 133,63, 126,15, 112,94, 111,53, 68,05, 45,21, 40,61, 26,25, 24,47, 23,55, 20,91 (2x). Bestemmelser ble utført på grunnlag av NOE-NMR-eksperimenter.

10

15 200 mg 9-isopropyliden-5-nitro-benzonorbornadien (forb. nr. Z1,11) i 400 ml tetrahydrofuran, ble grundig hydrogenert i nærvær av 25 g 5 % Rh/C i 106 timer. Filtrering og avdamping av løsningsmidlet resulterte i 32,15 g 9-isopropyl-5-amino-benzonorbornen (forb. nr. Z3,11) i form av en olje (syn/anti-forhold 9 : 1; utbytte: 97,4% av teoretisk verdi). NMR data: se ovenfor.

c) Én-beholder-hydrogenering:

Eksempel H4: 9-isopropyl-5-amino-benzonorbornen (forb. nr. Z3,11): syn-anrikning

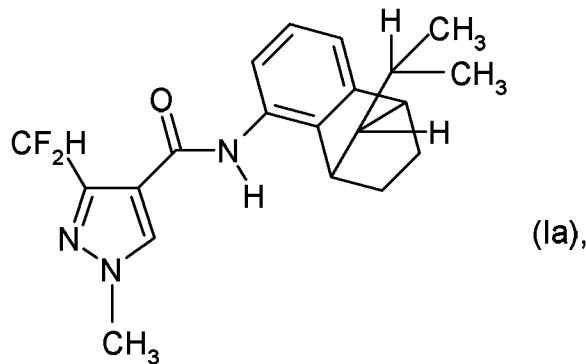
35,9 g 9-isopropyliden-5-nitro-benzonorbornadien (forb. nr. Z1,11) i 400 ml

25 tetrahydrofuran, ble grundig hydrogeneret i nærvær av 25 g 5 % Rh/C i 106 timer. Filtrering og avdamping av løsningsmidlet resulterte i 32,15 g 9-isopropyl-5-amino-benzonorbornen (forb. nr. Z3,11) i form av en olje (syn/anti-forhold 9 : 1; utbytte: 97,4% av teoretisk verdi). NMR data: se ovenfor.

Eksempel H5: 9-isopropyl-5-amino-benzonorbornen (forb. nr. Z3,11): anti-anrikning

41,41 g 9-isopropyliden-5-nitro-benzonorbornadien (forb. nr. Z1,11) i 1 liter tetrahydrofuran, ble grundig hydrogenert i fire timer i nærvær av 22 g 5% Pd/C ved romtemperatur og atmosfærisk trykk. Filtrering og inndamping, fulgt av rensing på silikagel i heksan-etylacetat-7:1, ga 29,91 g 9-isopropyl-5-amino-benzonorbornen (forb. nr. Z3,11) (syn/anti-forhold 3 : 7; utbytte: 81,5%) i form av en olje. NMR data: se ovenfor.

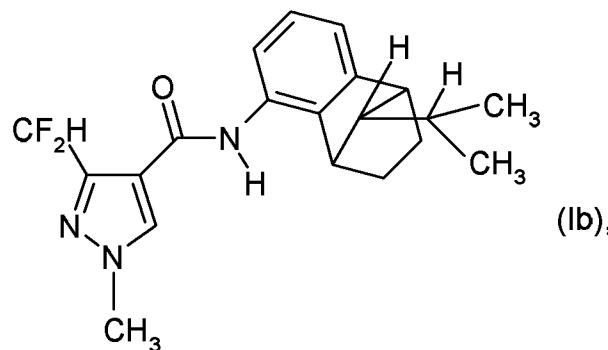
- 10 En foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en forbindelse med formel Ia (syn)



15 som representerer en enkelt enantiomer med formel I_{III}, en enkelt enantiomer med formel I_{IV} eller en blanding i hvilket som helst forhold av de enkelte enantiomerer med formlene I_{III} og I_{IV}; og én komponent B) som beskrevet ovenfor.

I denne utførelsesformen av oppfinnelsen foretrekkes de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en racemisk forbindelse med formel Ia (syn), som representerer en racemisk blanding av de enkelte enantiomerer med formlene I_{III} og I_{IV}; og én komponent B) som beskrevet ovenfor.

En ytterligere foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en forbindelse med formel Ib (anti),



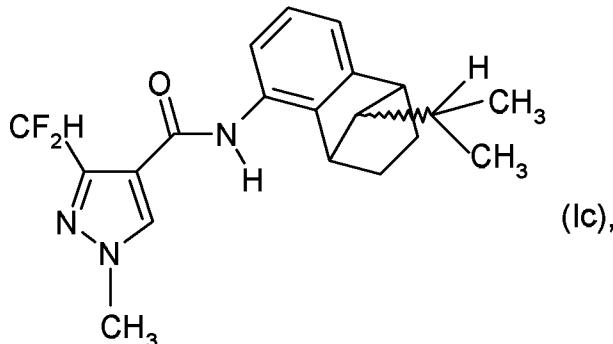
som representerer en enkelt enantiomer med formel I_V, en enkelt enantiomer med formel I_{VI} eller en blanding i hvilket som helst forhold av de enkelte enantiomerer med formlene I_V og I_{VI}; og én komponent B) som beskrevet ovenfor.

5

En ytterligere foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en racemisk forbindelse med formel Ib (anti), som representerer en racemisk blanding av de enkelte enantiomerer med formlene I_V og I_{VI}; og én komponent B) som beskrevet ovenfor.

10

En ytterligere foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en forbindelse med formel Ic



15

som representerer en epimer blanding av de racemiske forbindelser med formel Ia (syn) og Ib (anti), hvor forholdet mellom den racemiske forbindelse med formel Ia (syn), som representerer en racemisk blanding av de enkelte enantiomerer med formlene I_{III} og I_{IV}, og den racemiske forbindelse med formel Ib (anti), som representerer en racemisk blanding av de enkelte enantiomerer med formlene I_V og I_{VI}, er fra 1000 : 1 til 1 : 1000; og én komponent B) som beskrevet ovenfor.

20

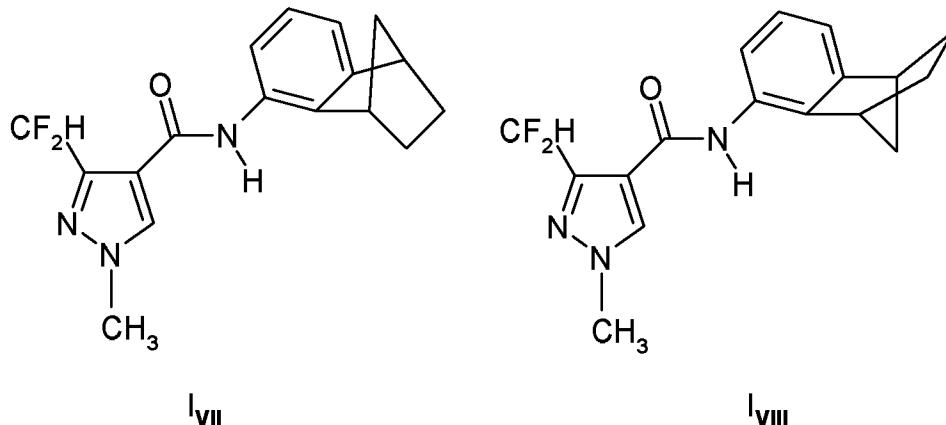
En ytterligere foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en forbindelse med formel Ic, som representerer en epimer blanding av de racemiske forbindelser med formel Ia (syn) og Ib (anti), hvor mengden av den racemiske forbindelse med formel Ia (syn), som representerer en racemisk blanding av de enkelte enantiomerer med formlene I_{III} og I_{IV}, er fra 80 til 99 vekt%, fortrinnsvis 85 til 90 vekt%; og én komponent B) som beskrevet ovenfor.

En ytterligere foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de

10 kombinasjoner som omfatter som komponent A) en forbindelse med formel Ic, som representerer en epimer blanding av de racemiske forbindelser med formel Ia (syn) og Ib (anti), hvor mengden av den racemiske forbindelse med formel Ib (anti), som representerer en racemisk blanding av de enkelte enantiomerer med formlene I_V og I_{VI}, er fra 60 til 99 vekt%, fortrinnsvis 64 til 70 vekt%; og én komponent B) som beskrevet ovenfor.

15 En ytterligere foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en forbindelse med formel I, hvor R₁ er difluormetyl og R₂ er hydrogen; og én komponent B) som beskrevet ovenfor.

20 I denne utførelsesformen av oppfinnelsen forekommer forbindelser med formel I i to enantiomere former, som er beskrevet som de enkelte enantiomerer med formlene I_{VII} og I_{VIII}:



25 Oppfinnelsen dekker alle slike enkle enantiomerer og blandinger derav i hvilke som helst forhold.

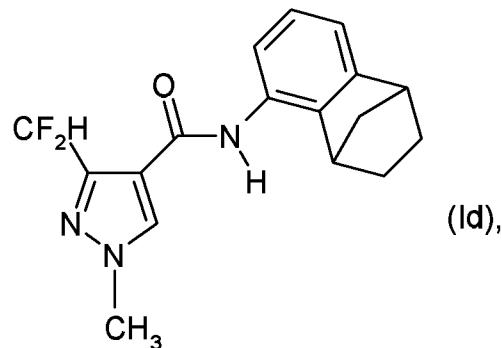
En ytterligere foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en enkelt enantiomer med formel I_{VII}; og én komponent B) som beskrevet ovenfor.

5

En ytterligere foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en enkelt enantiomer med formel I_{VIII}; og én komponent B) som beskrevet ovenfor.

10

En ytterligere foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en forbindelse med formel Id



som representerer en blanding av de enkelte enantiomerer med formlene I_{VII} og I_{VIII},

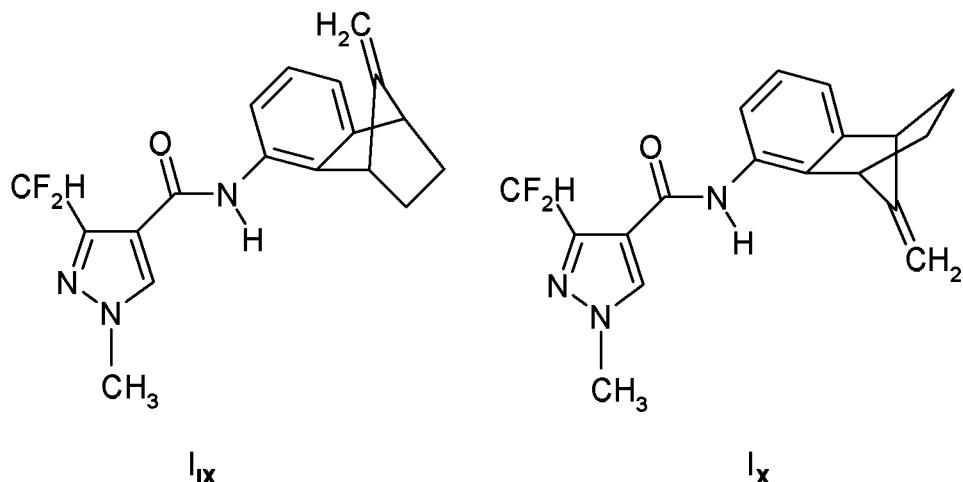
15

hvor forholdet mellom den enkelte enantiomer med formel I_{VII} og den enkelte enantiomer med formel I_{VIII}, er fra 1000 : 1 til 1 : 1000; og én komponent B) som beskrevet ovenfor.

20

En ytterligere foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en forbindelse med formel I, hvor

Y er >c=ch₂ og R₁ er difluormetyl; og én komponent B) som beskrevet ovenfor. I denne utførelsesformen av oppfinnelsen forekommer forbindelser med formel I i to enantiomere former, som er beskrevet som de enkelte enantiomerer med formlene I_{IX} og I_X:

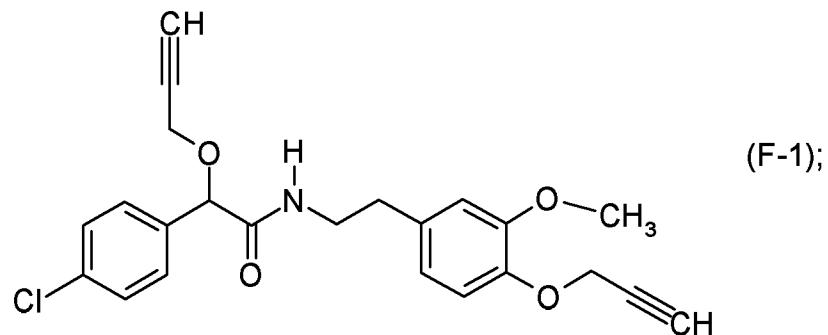


Oppfinnelsen dekker alle slike enkle enantiomerer og blandinger derav i hvilke som helst forhold.

5

I henhold til foreliggende oppfinnelse betyr en "racemisk blanding" av to enantiomerer eller en "racemisk forbindelse" en blanding av to enantiomerer i et forhold på hovedsakelig 50 : 50 av de to enkelte enantiomerer.

- 10 En enda mer foretrukket komponent B) er Azoksystrobin; Pikoksystrobin; Cyprokonazol; Difenokonazol; Propikonazol; Fludioksonil; Cyprodinil; Fenpropimorf; Fenpropidin; en forbindelse med formelen F-1



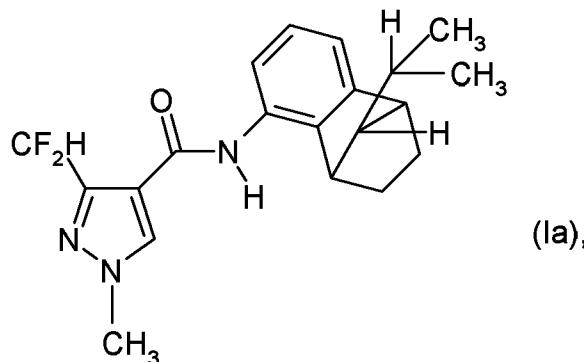
eller Klortalonil.

15

En foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en forbindelse med formel I, hvor R_1 er trifluormetyl; og én komponent B) valgt fra gruppen som består av

Azoksystrobin; Pikoksystrobin; Cyprokonazol; Difenokonazol; Propikonazol; Fludioksonil; Cyprodinil; Fenpropimorf; Fenpropidin; en forbindelse med formelen F-1; en forbindelse med formelen B-1; Klortalonil, Epoksikonazol og Protikonazol.

- 5 En foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en forbindelse med formel I, hvor R₁ er difluormetyl; og én komponent B) valgt fra gruppen som består av Azoksystrobin; Pikoksystrobin; Cyprokonazol; Difenokonazol; Propikonazol; Fludioksonil; Cyprodinil; Fenpropimorf; Fenpropidin; en forbindelse med formelen F-1; en forbindelse med formelen B-1; Klortalonil, Epoksikonazol og Protikonazol.
- 10 En foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en forbindelse med formel I, hvor R₁ er difluormetyl; og R₂ er C₁-C₆alkyl, og én komponent B) valgt fra gruppen som består av
- 15 Azoksystrobin; Pikoksystrobin; Cyprokonazol; Difenokonazol; Propikonazol; Fludioksonil; Cyprodinil; Fenpropimorf; Fenpropidin; en forbindelse med formelen F-1; en forbindelse med formelen B-1; Klortalonil, Epoksikonazol og Protikonazol.
- 20 En foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en forbindelse med formel I, hvor R₁ er difluormetyl, Y er -CHR₂- og R₂ er isopropyl; og én komponent B) valgt fra gruppen som består av
- 25 Azoksystrobin; Pikoksystrobin; Cyprokonazol; Difenokonazol; Propikonazol; Fludioksonil; Cyprodinil; Fenpropimorf; Fenpropidin; en forbindelse med formelen F-1; en forbindelse med formelen B-1; Klortalonil, Epoksikonazol og Protikonazol.
- En foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en forbindelse med formel Ia
30 (syn)



som representerer en enkelt enantiomer med formel I_{III}, en enkelt enantiomer med formel I_{IV} eller en blanding i hvilket som helst forhold av de enkelte enantiomerer med formlene I_{III} og I_{IV}; og én komponent B) valgt fra gruppen som består av

- 5 Azoksystrobin; Pikoksystrobin; Cyprokonazol; Difenokonazol; Propikonazol; Fludioksonil; Cyprodinil; Fenpropimorf; Fenpropidin; en forbindelse med formelen F-1; en forbindelse med formelen B-1; Klortalonil, Epoksikonazol og Protikonazol.

En foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de

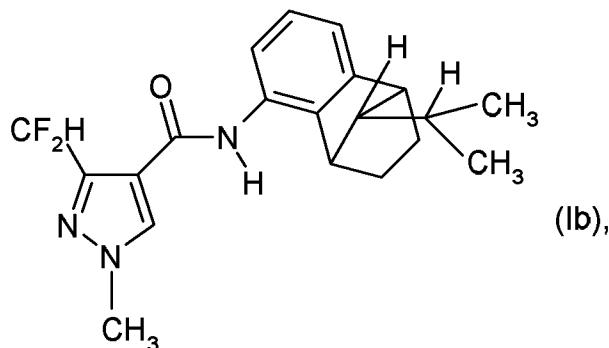
- 10 kombinasjoner som omfatter som komponent A) en racemisk forbindelse med formel Ia (*syn*), som representerer en racemisk blanding av de enkelte enantiomerer med formlene I_{III} og I_{IV}; og én komponent B) valgt fra gruppen som består av

Azoksystrobin; Pikoksystrobin; Cyprokonazol; Difenokonazol; Propikonazol;

- 15 Fludioksonil; Cyprodinil; Fenpropimorf; Fenpropidin; en forbindelse med formelen F-1; en forbindelse med formelen B-1; Klortalonil, Epoksikonazol og Protikonazol.

En ytterligere foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en forbindelse med formel Ib

- 20 (anti)



som representerer en enkelt enantiomer med formel I_V, en enkelt enantiomer med formel I_{VI} eller en blanding i hvilket som helst forhold av de enkelte enantiomerer med formlene I_V og I_{VI}; og én komponent B) valgt fra gruppen som består av Azoksystrobin; Pikoksystrobin; Cyprokonazol; Difenokonazol; Propikonazol;

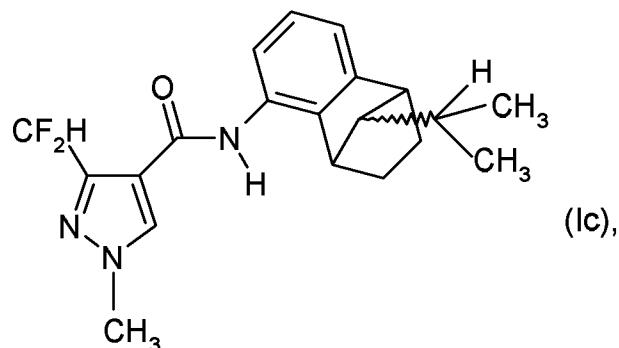
- 5 Fludioksonil; Cyprodinil; Fenpropimorf; Fenpropidin; en forbindelse med formelen F-1; en forbindelse med formelen B-1; Klortalonil, Epoksikonazol og Protikonazol.

En ytterligere foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en racemisk forbindelse med

- 10 formel I_b (anti), som representerer en racemisk blanding av de enkelte enantiomerer med formlene I_V og I_{VI}; og én komponent B) valgt fra gruppen som består av

Azoksystrobin; Pikoksystrobin; Cyprokonazol; Difenokonazol; Propikonazol; Fludioksonil; Cyprodinil; Fenpropimorf; Fenpropidin; en forbindelse med formelen F-1; en forbindelse med formelen B-1; Klortalonil, Epoksikonazol og Protikonazol.

15 En ytterligere foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en forbindelse med formel I_c



- 20 som representerer en epimer blanding av de racemiske forbindelser med formel I_a (syn) og I_b (anti), hvor forholdet mellom den racemiske forbindelse med formel I_a (syn), som representerer en racemisk blanding av de enkelte enantiomerer med formlene I_{III} og I_{IV}, og den racemiske forbindelse med formel I_b (anti), som representerer en racemisk blanding av de enkelte enantiomerer med formlene I_V og I_{VI}, er fra 1000 : 1 til 1 : 1000; og én komponent B) valgt fra gruppen som består av

Azoksystrobin; Pikoksystrobin; Cyprokonazol; Difenokonazol; Propikonazol; Fludioksonil; Cyprodinil; Fenpropimorf; Fenpropidin; en forbindelse med formelen F-1; en forbindelse med formelen B-1; Klortalonil, Epoksikonazol og Protikonazol.

- 5 En ytterligere foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en forbindelse med formel Ic, som representerer en epimer blanding av de racemiske forbindelser med formel Ia (syn) og Ib (anti), hvor mengden av den racemiske forbindelse med formel Ia (syn), som representerer en racemisk blanding av de enkelte enantiomerer med formlene I_{III} og I_{IV}, er fra 80 til 99 vekt%, fortrinnsvis 85 til 90 vekt%; og én komponent B) valgt fra gruppen som består av
- 10 Azoksystrobin; Pikoksystrobin; Cyprokonazol; Difenokonazol; Propikonazol; Fludioksonil; Cyprodinil; Fenpropimorf; Fenpropidin; en forbindelse med formelen F-1; en forbindelse med formelen B-1; Klortalonil, Epoksikonazol og Protikonazol.
- 15 En ytterligere foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en forbindelse med formel Ic, som representerer en epimer blanding av de racemiske forbindelser med formel Ia (syn) og Ib (anti), hvor mengden av den racemiske forbindelse med formel Ib (anti), som representerer en racemisk blanding av de enkelte enantiomerer med formlene I_V og I_{VI}, er fra 60 til 99 vekt%, fortrinnsvis 64 til 70 vekt%; og én komponent B) valgt fra gruppen som består av
- 20 Azoksystrobin; Pikoksystrobin; Cyprokonazol; Difenokonazol; Propikonazol; Fludioksonil; Cyprodinil; Fenpropimorf; Fenpropidin; en forbindelse med formelen F-1; en forbindelse med formelen B-1; Klortalonil, Epoksikonazol og Protikonazol.
- 25 En ytterligere foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en forbindelse med formel I, hvor R₁ er difluormetyl og R₂ er hydrogen; og én komponent B) valgt fra gruppen som består av
- 30 Azoksystrobin; Pikoksystrobin; Cyprokonazol; Difenokonazol; Propikonazol; Fludioksonil; Cyprodinil; Fenpropimorf; Fenpropidin; en forbindelse med formelen F-1; en forbindelse med formelen B-1; Klortalonil, Epoksikonazol og Protikonazol.

En ytterligere foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en enkelt enantiomer med formel I_{VII}; og én komponent B) valgt fra gruppen som består av

- 5 Azoksystrobin; Pikoksystrobin; Cyprokonazol; Difenokonazol; Propikonazol; Fludioksonil; Cyprodinil; Fenpropimorf; Fenpropidin; en forbindelse med formelen F-1; en forbindelse med formelen B-1; Klortalonil, Epoksikonazol og Protikonazol.

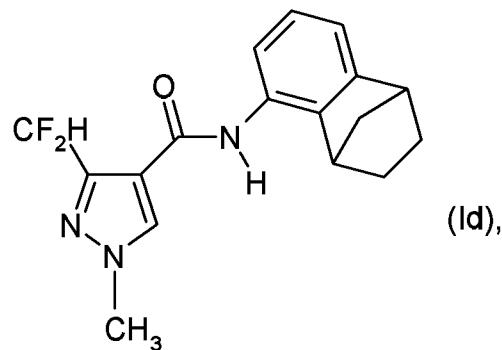
En ytterligere foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de

- 10 kombinasjoner som omfatter som komponent A) en enkelt enantiomer med formel I_{VIII}; og én komponent B) valgt fra gruppen som består av

Azoksystrobin; Pikoksystrobin; Cyprokonazol; Difenokonazol; Propikonazol; Fludioksonil; Cyprodinil; Fenpropimorf; Fenpropidin; en forbindelse med formelen F-1; en forbindelse med formelen B-1; Klortalonil, Epoksikonazol og Protikonazol.

15

En ytterligere foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en forbindelse med formel Id



som representerer en blanding av de enkelte enantiomerer med formlene I_{VII} og I_{VIII},

hvor forholdet mellom den enkelte enantiomer med formel I_{VII} og den enkelte enantiomer med formel I_{VIII}, er fra 1000 : 1 til 1 : 1000; og én komponent B) valgt fra gruppen som består av

Azoksystrobin; Pikoksystrobin; Cyprokonazol; Difenokonazol; Propikonazol;

- 25 Fludioksonil; Cyprodinil; Fenpropimorf; Fenpropidin; en forbindelse med formelen F-1; en forbindelse med formelen B-1; Klortalonil, Epoksikonazol og Protikonazol.

En foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en forbindelse med formel I, hvor Y er $\text{C}=\text{CH}_2$ og R₁ er difluormetyl; og én komponent B) valgt fra gruppen som består av

- 5 Azoksystrobin; Pikoksystrobin; Cyprokonazol; Difenokonazol; Propikonazol; Fludioksonil; Cyprodinil; Fenpropimorf; Fenpropidin; en forbindelse med formelen F-1; en forbindelse med formelen B-1; Klortalonil, Epoksikonazol og Protiekonazol.

- 10 En foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en forbindelse med formel I, hvor R₁ er trifluormetyl; og én komponent B) valgt fra gruppen som består av Azoksystrobin; Pikoksystrobin; Cyprokonazol; Difenokonazol; Propikonazol; Fludioksonil; Cyprodinil; Fenpropimorf; Fenpropidin; en forbindelse med formelen F-1 og Klortalonil.

- 15 En foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en forbindelse med formel I, hvor R₁ er difluormetyl; og én komponent B) valgt fra gruppen som består av Azoksystrobin; Pikoksystrobin; Cyprokonazol; Difenokonazol; Propikonazol; Fludioksonil; Cyprodinil; Fenpropimorf; Fenpropidin; en forbindelse med formelen F-1 og Klortalonil.

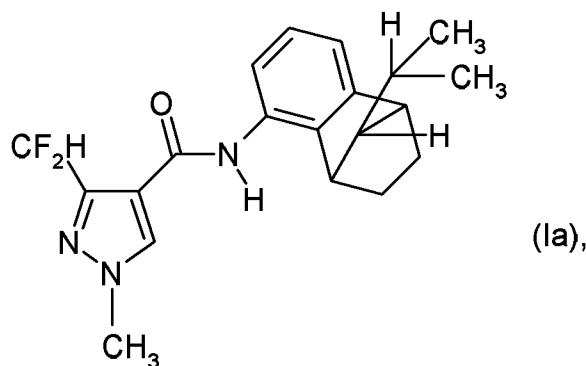
- 25 En foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en forbindelse med formel I, hvor R₁ er difluormetyl; og R₂ er C₁-C₆alkyl, og én komponent B) valgt fra gruppen som består av Azoksystrobin; Pikoksystrobin; Cyprokonazol; Difenokonazol; Propikonazol; Fludioksonil; Cyprodinil; Fenpropimorf; Fenpropidin; en forbindelse med formelen F-1 og Klortalonil.

- 30 En foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en forbindelse med formel I, hvor

R₁ er difluormetyl, Y er -CHR₂- og R₂ er isopropyl; og én komponent B) valgt fra gruppen som består av

Azoksystrobin; Pikoksystrobin; Cyprokonazol; Difenokonazol; Propikonazol; Fludioksonil; Cyprodinil; Fenpropimorf; Fenpropidin; en forbindelse med formelen F-1 og Klortalonil.

En foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en forbindelse med formel Ia (syn)

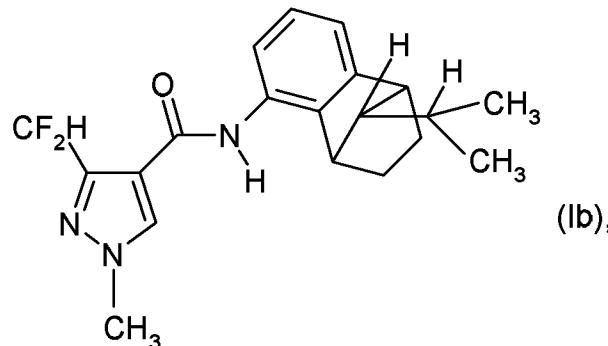


som representerer en enkelt enantiomer med formel I_{III}, en enkelt enantiomer med formel I_{IV} eller en blanding i hvilket som helst forhold av de enkelte enantiomerer med formlene I_{III} og I_{IV}; og én komponent B) valgt fra gruppen som består av Azoksystrobin; Pikoksystrobin; Cyprokonazol; Difenokonazol; Propikonazol; Fludioksonil; Cyprodinil; Fenpropimorf; Fenpropidin; en forbindelse med formelen F-1 og Klortalonil.

En foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en racemisk forbindelse med formel Ia (syn), som representerer en racemisk blanding av de enkelte enantiomerer med formlene I_{III} og I_{IV}; og én komponent B) valgt fra gruppen som består av

Azoksystrobin; Pikoksystrobin; Cyprokonazol; Difenokonazol; Propikonazol; Fludioksonil; Cyprodinil; Fenpropimorf; Fenpropidin; en forbindelse med formelen F-1 og Klortalonil.

En ytterligere foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en forbindelse med formel Ib (anti)



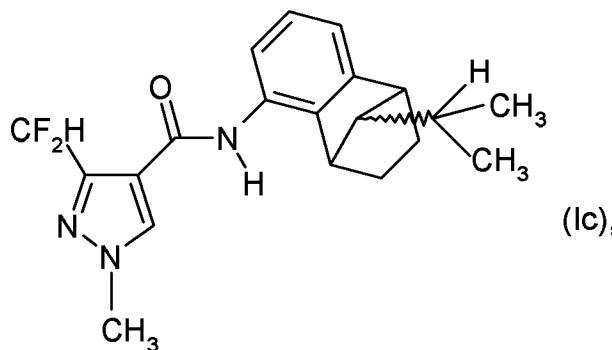
- 5 som representerer en enkelt enantiomer med formel I_V, en enkelt enantiomer med formel I_{VI} eller en blanding i hvilket som helst forhold av de enkelte enantiomerer med formlene I_V og I_{VI}; og én komponent B) valgt fra gruppen som består av Azoksystrobin; Pikoksystrobin; Cyprokonazol; Difenokonazol; Propikonazol; Fludiokszonil; Cyprodinil; Fenpropimorf; Fenpropidin; en forbindelse med formelen F-1 og Klortalonil.
- 10

En ytterligere foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en racemisk forbindelse med formel Ib (anti), som representerer en racemisk blanding av de enkelte

- 15 enantiomerer med formlene I_V og I_{VI}; og én komponent B) valgt fra gruppen som består av Azoksystrobin; Pikoksystrobin; Cyprokonazol; Difenokonazol; Propikonazol; Fludiokszonil; Cyprodinil; Fenpropimorf; Fenpropidin; en forbindelse med formelen F-1 og Klortalonil.

20

En ytterligere foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en forbindelse med formel Ic



som representerer en epimer blanding av de racemiske forbindelser med formel Ia (syn) og Ib (anti), hvor forholdet mellom den racemiske forbindelse med formel Ia (syn), som representerer en racemisk blanding av de enkelte enantiomerer med

- 5 formlene I_{III} og I_{IV}, og den racemiske forbindelse med formel Ib (anti), som representerer en racemisk blanding av de enkelte enantiomerer med formlene I_V og I_{VI}, er fra 1000 : 1 til 1 : 1000; og én komponent B) valgt fra gruppen som består av

Azoksystrobin; Pikoksystrobin; Cyprokonazol; Difenokonazol; Propikonazol;

- 10 Fludioksonil; Cyprodinil; Fenpropimorf; Fenpropidin; en forbindelse med formelen F-1 og Klortalonil.

En ytterligere foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en forbindelse med formel Ic,

- 15 som representerer en epimer blanding av de racemiske forbindelser med formel Ia (syn) og Ib (anti), hvor mengden av den racemiske forbindelse med formel Ia (syn), som representerer en racemisk blanding av de enkelte enantiomerer med formlene I_{III} og I_{IV}, er fra 80 til 99 vekt%, fortrinnsvis 85 til 90 vekt%; og én komponent B) valgt fra gruppen som består av

20 Azoksystrobin; Pikoksystrobin; Cyprokonazol; Difenokonazol; Propikonazol;

Fludioksonil; Cyprodinil; Fenpropimorf; Fenpropidin; en forbindelse med formelen F-1 og Klortalonil.

En ytterligere foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de

- 25 kombinasjoner som omfatter som komponent A) en forbindelse med formel Ic, som representerer en epimer blanding av de racemiske forbindelser med formel Ia (syn) og Ib (anti), hvor mengden av den racemiske forbindelse med formel Ib

(anti), som representerer en racemisk blanding av de enkelte enantiomerer med formlene I_V og I_{VI}, er fra 60 til 99 vekt%, fortrinnsvis 64 til 70 vekt%; og én komponent B) valgt fra gruppen som består av

Azoksystrobin; Pikoksystrobin; Cyprokonazol; Difenokonazol; Propikonazol;

- 5 Fludioksonil; Cyprodinil; Fenpropimorf; Fenpropidin; en forbindelse med formelen F-1 og Klortalonil.

En ytterligere foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en forbindelse med formel I, hvor

- 10 R₁ er difluormetyl og R₂ er hydrogen; og én komponent B) valgt fra gruppen som består av

Azoksystrobin; Pikoksystrobin; Cyprokonazol; Difenokonazol; Propikonazol;

- Fludioksonil; Cyprodinil; Fenpropimorf; Fenpropidin; en forbindelse med formelen F-1 og Klortalonil.

15

En ytterligere foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en enkelt enantiomer med formel I_{VII}; og én komponent B) valgt fra gruppen som består av

Azoksystrobin; Pikoksystrobin; Cyprokonazol; Difenokonazol; Propikonazol;

- 20 Fludioksonil; Cyprodinil; Fenpropimorf; Fenpropidin; en forbindelse med formelen F-1 og Klortalonil.

En ytterligere foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en enkelt enantiomer med formel

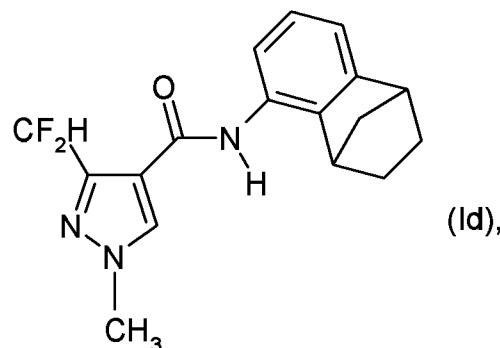
- 25 I_{VIII}; og én komponent B) valgt fra gruppen som består av

Azoksystrobin; Pikoksystrobin; Cyprokonazol; Difenokonazol; Propikonazol;

- Fludioksonil; Cyprodinil; Fenpropimorf; Fenpropidin; en forbindelse med formelen F-1 og Klortalonil.

30

En ytterligere foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en forbindelse med formel I_d



som representerer en blanding av de enkelte enantiomerer med formlene I_{VII} og I_{VIII},

hvor forholdet mellom den enkelte enantiomer med formel I_{VII} og den enkelte

- 5 enantiomer med formel I_{VIII}, er fra 1000 : 1 til 1 : 1000; og én komponent B) valgt fra gruppen som består av

Azoksystrobin; Pikoksystrobin; Cyprokonazol; Difenokonazol; Propikonazol; Fludioksonil; Cyprodinil; Fenpropimorf; Fenpropidin; en forbindelse med formelen F-1 og Klortalonil.

10

En foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er representert ved de kombinasjoner som omfatter som komponent A) en forbindelse med formel I, hvor

Y er $\text{>c}=\text{ch}_2$ og R₁ er difluormetyl; og én komponent B) valgt fra gruppen som

består av

15

Azoksystrobin; Pikoksystrobin; Cyprokonazol; Difenokonazol; Propikonazol; Fludioksonil; Cyprodinil; Fenpropimorf; Fenpropidin; en forbindelse med formelen F-1 og Klortalonil.

Virkestoff-kombinasjonene er effektive mot mot fytopatogene sopper.

20

Virkestoff-kombinasjonene er spesielt effektive mot fytopatogene sopper som tilhører de følgende klasser: Ascomycetes (f.eks. Venturia, Podosphaera, Erysiphe, Monilinia, Mycosphaerella, Uncinula); Basidiomycetes (f.eks. slekten Hemileia, Rhizoctonia, Phakopsora, Puccinia, Ustilago, Tilletia); Fungi imperfecti (også kjent som Deuteromycetes; f.eks. Botrytis, Helminthosporium, Rhynchosporium, Fusarium, Septoria, Cercospora, Alternaria, Pyricularia og

Pseudocercospora); Oomycetes (f.eks. Phytophtora, Peronospora, Pseudoperonospora, Albugo, Bremia, Pythium, Pseudosclerospora, Plasmopara).

Ifølge oppfinnelsen omfatter "nytteplanter" typisk de følgende arter av planter:

- 5 vinranker; korn, så som hvete, bygg, rug eller havre; beter, så som sukkerbete eller fôrbete; frukter, så som kjernefrukt, steinfrukter eller myke frukter, for eksempel epler, pærer, plommer, ferskener, mandler, kirsebær, jordbær, bringebær eller bjørnebær; belgplanter, så som bønner, linser, erter eller soyabønner; oljeplanter, så som raps, sennep, valmue, oliven, solsikker, kokosnøtt, ricinusolje-planter, kakaobønner eller jordnøtter; agurkplanter, så som gresskar, agurk eller meloner; fiberplanter, så som bomull, lin, hamp eller jute; citrusfrukter, så som appelsiner, sitroner, grapefrukt eller mandariner; grønnsaker, så som spinat, salat, asparges, kål, gulrøtter, løk, tomater, poteter, gresskar eller paprika; planter fra laurbærfamilien, så som avokado, kanel eller kamfer; mais; tobakk; nøtter; kaffe; sukkerrør; te; vinranker; humle; durian; bananer; planter med naturlig gummi; gress eller prydvekster, så som blomster, busker, bredbladete trær eller vintergrønne planter, for eksempel koniferer. Denne listen representerer ikke noen som helst begrensning.
- 10
- 15
- 20 Betegnelsen "nytteplanter" skal forstås slik at den også omfatter nytteplanter som er blitt tolerante overfor herbicider som bromxynil eller klasser av herbicider (som for eksempel HPPD-inhibitorer, ALS-inhibitorer, for eksempel primisulfuron, prosulfuron og trifloksysulfuron, EPSPS-inhibitorer (5-enol-pyrovinyl-shikimat-3-fosfat-syntase-inhibitorer), GS-inhibitorer (glutaminsyntetase)) som et resultat av konvensjonelle metoder for avl eller genteknologi. Et eksempel på en type som er blitt tolerant overfor imidazolinoner, f.eks. imazamox, ved konvensjonelle metoder for avl (mutagenese), er Clearfield® sommerraps (Canola). Eksempler på typer som er blitt tolerante overfor herbicider eller klasser av herbicider ved genteknologiske metoder, omfatter glyfosat- og glufosinat-resistente maistyper, som er kommersielt tilgjengelige under handelsnavnene RoundupReady®, Herculex IØ® og LibertyLink®.
- 25
- 30

Betegnelsen "nytteplanter" skal forstås slik at den også omfatter nytteplanter som er endret ved anvendelse av rekombinante DNA-metoder slik at de kan syntetisere én eller flere selektivt virkende toksiner, for eksempel slike som er kjente fra toksin-produserende bakterier, spesielt de av slekten *Bacillus*.

5

Toksiner som kan uttrykkes av slike transgene planter, omfatter for eksempel insekticide proteiner, for eksempel insekticide proteiner fra *Bacillus cereus* eller *Bacillus popilliae*; eller insekticide proteiner fra *Bacillus turingiensis*, så som δ-endotoksiner, f.eks. CryIA(b), CryIA(c), CryIF, CryIF(a2), CryIIA(b), CryIIIA, CryIIIB(b1) eller Cry9c, eller vegetative, insekticide proteiner (VIP), f.eks. VIP1, VIP2, VIP3 eller VIP3A; eller insekticide proteiner av bakterie-koloniserende nematoder, for eksempel *Photorhabdus* spp. eller *Xenorhabdus* spp., så som *Photorhabdus luminescens*, *Xenorhabdus nematophilus*; toksiner som blir produsert av dyr, så som skorpion-toksiner, edderkopp-toksiner, veps-toksiner og andre insekt-spesifikke nevrotoksiner; toksiner som blir produsert av sopp, så som Streptomycetes-toksiner, plantelektiner, så som ertelektiner, bygglektiner eller snøklokkelektiner; agglutininer; proteinase-inhibitorer, så som trypsin-inhibitorer, serinprotease-inhibitorer, patatin, cystatin, papain-inhibitorer; ribosome-inaktiverende proteiner (RIP), så som ricin, mais-RIP, abrin, luffin, saporin eller bryodin; steroidmetabolisme-enzymer, så som 3-hydroksysteroidoksidase, ekdysteroid-UDP-glykosyl-transferase, kolesterol-oksidaser, ekdyson-inhibitorer, HMG-KOA-reduktase, ionekanal-blokkere, så som blokkere av natrium- eller kalsiumkanaler, juvenilt hormon-esterase, diuretisk hormon-reseptorer, stilbensyntase, bibenzylsyntase, chitinaser og glukanaser.

20

I sammenheng med foreliggende oppfinnelse er det underforstått at δ-endo-toksiner, for eksempel CryIA(b), CryIA(c), CryIF, CryIF(a2), CryIIA(b), CryIIIA, CryIIIB(b1) eller Cry9c, eller vegetative, insekticide proteiner (VIP), for eksempel VIP1, VIP2, VIP3 eller VIP3A, også omfatter hybridtoksiner, forkortede toksiner og modifiserte toksiner. Hybridtoksiner blir dannet rekombinant ved en ny kombinasjon av forskjellige domener i disse proteinene (se for eksempel WO 02/15701). Ett eksempel på et forkortet toksin er forkortet CryIA(b), som blir uttrykt i Bt11-mais fra Syngenta Seed SAS, som beskrevet nedenfor. Når det gjelder

25

30

modifiserte toksiner, blir én eller flere aminosyrer i det naturlig forekommende toksin substituert. I slike aminosyre-substitusjoner blir fortrinnsvis ikke naturlig tilstedeværende, protease-gjenkjennende sekvenser innsatt i toksinet, som for eksempel i tilfellet med CryIIIA055 blir en katepsin-D-gjenkjennende sekvens innsatt i et CryIIIA-toksin (se WO 03/018810)

Eksempler på slike toksiner eller transgene planter som er i stand til å syntetisere slike toksiner, er beskrevet for eksempel i EP-A-0 374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, EP-A-0 427 529, EP-A-451 878 og WO 03/052073.

10

Prosessene for fremstilling av slike transgene planter er generelt kjente for fagfolk på området og er beskrevet for eksempel i publikasjonene som er nevnt ovenfor. CryI-type deoksyribonukleinsyrer og fremstillingen av disse er kjent for eksempel fra WO 95/34656, EP-A-0 367 474, EP-A-0 401 979 og WO 90/13651.

15

Toksinet som finnes i de transgene plantene gjør plantene tolerante overfor skadeinsekter. Slike insekter kan forekomme i en hvilken som helst taksonomisk gruppe av insekter, men er spesielt vanlig bland biller (Coleoptera), tovingede insekter (Diptera) og sommerfugler (Lepidoptera).

20

Transgene planter som inneholder ett eller flere gener som koder for insekticid resistens og uttrykker ett eller flere toksiner, er kjente, og noen av dem er kommersielt tilgjengelige. Eksempler på slike planter er: YieldGard® (maisvariant som uttrykker et CryIA(b)-toksin); YieldGard Rootworm® (maisvariant som uttrykker et CryIIB(b1)-toksin); YieldGard Plus® (maisvariant som uttrykker et CryIA(b)- og et CryIIB(b1)-toksin); Starlink® (maisvariant som uttrykker et Cry9(c)-toksin); Herculex I® (maisvariant som uttrykker et CryIF(a2)-toksin og enzymet fosfinotrinic-N-acetyltransferase (PAT) for å oppnå toleranse overfor herbicidet glufosinat-ammonium); NuCOTN 33B® (bomullsvariant som uttrykker et CryIA(c)-toksin); Bollgard I® (bomullsvariant som uttrykker et CryIA(c)-toksin); Bollgard II® (bomullsvariant som uttrykker et CryIA(c)- og et CryIIA(b)-toksin); VIPCOT® (bomullsvariant som uttrykker et VIP-toksin); NewLeaf® (potetvariant som uttrykker et CryIIIA-toksin); Nature-Gard® og Protecta®.

Ytterligere eksempler på slike transgene typer, er:

1. **Bt11-mais** fra Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Hobit 27, F-31 790 St.

Sauveur, Frankrike, registreringsnummer C/FR/96/05/10. Genetisk modifisert *Zea mays* som er blitt resistent mot angrep fra den europeiske maisborer (*Ostrinia nubilalis* og *Sesamia nonagrioides*) ved transgen ekspresjon av et forkortet CryIA(b)-toksin. Bt11-mais uttrykker også enzymet PAT transient for å oppnå toleranse overfor herbicidet glufosinatammonium.

2. **Bt176-mais** fra Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Hobit 27, F-31 790 St.

Sauveur, Frankrike, registreringsnummer C/FR/96/05/10. Genetisk modifisert *Zea mays* som er blitt resistent mot angrep fra den europeiske maisborer (*Ostrinia nubilalis* og *Sesamia nonagrioides*) ved transgen ekspresjon av et CryIA(b)-toksin. Bt176-mais uttrykker også enzymet PAT transient for å oppnå toleranse overfor herbicidet glufosinatammonium.

3. **MIR604-mais** fra Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Hobit 27, F-31 790 St.

Sauveur, Frankrike, registreringsnummer C/FR/96/05/10. Mais som er blitt insekt-resistent ved transgen ekspresjon av et modifisert CryIIIA-toksin. Dette toksinet er Cry3A055-modifisert ved insersjon av en katepsin-D-protease-gjenkjennende sekvens. Fremstilling av slike transgene maisplanter er beskrevet i WO

03/018810.

4. **MON 863-mais** fra Monsanto Europa S.A. 270-272 Avenue de Tervuren, B-1150 Brussels, Belgia, registreringsnummer C/DE/02/9. MON 863 uttrykker et CryIIIB(b1)-toksin og er resistent mot visse Coleoptera-insekter.

5. **IPC 531-bomull** fra Monsanto Europa S.A. 270-272 Avenue de Tervuren, B-1150 Brussels, Belgia, registreringsnummer C/ES/96/02.

6. **1507-mais** fra Pioneer Overseas Corporation, Avenue Tedesco, 7 B-1160 Brussels, Belgia, registreringsnummer C/NL/00/10. Genetisk modifisert mais for ekspresjon av proteinet Cry1F for å oppnå resistens mot visse Lepidoptera-insekter og av PAT-proteinet for å oppnå toleranse overfor herbicidet glufosinatammonium.

7. **NK603 × MON 810-mais** fra Monsanto Europa S.A. 270-272 Avenue de Tervuren, B-1150 Brussels, Belgia, registreringsnummer C/GB/02/M3/03. Består av konvensjonelt avlede, hybride maisvarianter ved kryssing av de genetisk

modifiserte varianter NK603 og MON 810. NK603 × MON 810-mais uttrykker proteinet CP4 EPSPS transgent, oppnådd fra *Agrobacterium sp.*-stamme CP4, som gir toleranse overfor herbicidet Roundup® (inneholder glyfosat), og også et CryIA(b)-toksin som er oppnådd fra *Bacillus thuringiensis* subsp. *Kurstaki*, som medfører toleranse overfor visse Lepidoptera, inkludert den europeiske maisboreren.

Transgene typer av insekt-resistente planter er også beskrevet i BATS (Zentrum für Biosicherheit und Nachhaltigkeit, Zentrum BATS, Clarastrasse 13, 4058 Basel, Sveits) Report 2003, (<http://bats.ch>).

10

Betegnelsen "nytteplanter" skal forstås slik at den også omfatter nytteplanter som er endret ved anvendelse av rekombinante DNA-teknikker slik at de kan syntetisere antipatogene substanser som har selektiv virkning, som for eksempel de såkalte "patogenese-beslektede proteiner" (PRPs, se f.eks. EP-A-0 392 225).

15

Eksempler på slike antipatogene substanser og transgene planter som er i stand til syntetisere slike antipatogene substanser, er kjente for eksempel fra EP-A-0 392 225, WO 95/33818 og EP-A-0 353 191. Metodene for produsering av slike transgene planter er generelt kjente for fagfolk på området og er beskrevet for eksempel i publikasjonene som er nevnt ovenfor.

20

Antipatogene substanser som kan uttrykkes av slike transgene planter, omfatter for eksempel ionekanal-blokkere, så som blokkere av natrium- og kalsiumkanaler, for eksempel de virale KP1-, KP4- eller KP6-toksiner; stilbensyntaser; bibenzylsyntaser; chitinaser; glukanaser; de såkalte "patogenese-beslektede proteiner" (PRPs; se f.eks. EP-A-0 392 225); antipatogene substanser som blir produsert av mikroorganismer, for eksempel peptidantibiotika eller heterocyklistisk antibiotika (se f.eks. WO 95/33818) eller protein- eller polypeptid-faktorer som er involvert i plantepatogent forsvar (såkalt "plantesykdom-resistente gener", som beskrevet i WO 03/000906).

25

Nytteplanter av ekstra interesse i forbindelse med foreliggende oppfinnelse, er korn; soyabønner; ris; oljeraps; kjernefrukter; steinfrukter; peanøtter; kaffe; te;

jordbær; gress; vinranker og grønnsaker, så som tomater, poteter, gresskar og salat.

Slik den anvendes her, skal betegnelsen "lokalitet" for en nytteplante omfatte
5 plantens voksested, hvor planterformeringsmaterialene av nytteplantene er sådd
eller hvor planterformeringsmaterialene av nytteplantene plasseres i jorden. Ett
eksempel på en slik lokalitet er et jorde hvor nytteplanter vokser.

Det er underforstått at betegnelsen "planterformeringsmateriale" betyr generative
10 deler av en plante, så som frø, som kan anvendes for formering av den sistnevnte,
og vegetativt materiale, så som avleggere eller knoller, for eksempel poteter. Vi
kan nevne for eksempel frø (i snever for tolkning), røtter, frukter, knoller, løk,
rhizomer og deler av planter. Spirede planter og unge planter som skal omplantes
etter spiring eller etter fremkomst fra jorden, kan også nevnes. Disse unge
15 plantene kan beskyttes før omplanting med en total eller delvis behandling ved
dypping. Det er foretrukket at "planterformeringsmateriale" skal bety frø.

Et ytterligere aspekt ved foreliggende oppfinnelse er en metode for å beskytte
naturlige substanser av vegetabilsk og/eller animalsk opprinnelse som er tatt fra
20 den naturlige livscyklus, og/eller deres bearbeidede former, mot angrep fra sopper,
som omfatter å applisere på de nevnte naturlige substanser av vegetabilsk og/eller
animalsk opprinnelse eller deres bearbeidede former, en kombinasjon av
komponent A) og B) i en synergistisk effektiv mengde.

I henhold til foreliggende oppfinnelse betyr betegnelsen "naturlige substanser av
vegetabilsk opprinnelse som er tatt fra den naturlige livscyklus", planter eller deler
av planter som er høstet fra den naturlige livscyklus og som foreligger i nylig
høstet form. Eksempler på slike naturlige substanser av vegetabilsk opprinnelse er
stengler, blader, knoller, frø, frukter eller korn. I henhold til foreliggende
25 oppfinnelse er det underforstått at betegnelsen "bearbeidet form av en naturlig
substans av vegetabilsk opprinnelse" betyr en form av en naturlig substans av
vegetabilsk opprinnelse som er resultatet av en modifikasjonsprosess. Slike
modifikasjonsprosesser kan anvendes for å endre den naturlige substans av

vegetabilsk opprinnelse til en mer lagringsbar form av en slik substans (en lagringsdyktig). Eksempler på slike modifikasjonsprosesser er fortørking, fukting, knusing, findeling, maling, komprimering eller risting. Også tømmer, enten i form av rått tømmer, så som konstruksjonstømmer, elektrisitetspyloner og -barrierer, eller i form av ferdige produkter, så som møbler eller gjenstander som er fremstilt av tre, omfattes av definisjonen av en bearbeidet form av en naturlig substans av vegetabilsk opprinnelse.

I henhold til foreliggende oppfinnelse er det underforstått at betegnelsen "naturlige substanser av animalsk opprinnelse som er tatt fra den naturlige livscyklus, og/eller deres bearbeidede former" betyr materiale av animalsk opprinnelse, så som skinn, hud, lær, pels og håر.

Kombinasjonene i henhold til foreliggende oppfinnelse kan forebygge ufordelaktige effekter så som nedbrytning, misfarging eller mugg.

En foretrukket utførelsesform er en metode for å beskytte naturlige substanser av vegetabilsk opprinnelse som er tatt fra den naturlige livscyklus, og/eller deres bearbeidede former mot angrep fra sopper, som omfatter å applisere på de nevnte naturlige substanser av vegetabilsk og/eller animalsk opprinnelse eller deres bearbeidede former, en kombinasjon av komponent A) og B) i en synergistisk effektiv mengde.

En ytterligere foretrukket utførelsesform er en metode for å beskytte frukter, fortrinnsvis kjernefrukter, steinfrukter, myke frukter og sitrusfrukter, som er tatt fra den naturlige livscyklus, og/eller deres bearbeidede former, som omfatter å applisere på de nevnte frukter og/eller deres bearbeidede former, en kombinasjon av komponent A) og B) i en synergistisk effektiv mengde.

Kombinasjonene ifølge foreliggende oppfinnelse kan også anvendes innenfor området beskyttelse av industrielt materiale mot angrep fra sopper. I henhold til foreliggende oppfinnelse betyr betegnelsen "industrielt materiale" ikke-levende materiale som er fremstilt for anvendelse innen industri. Industrielle materialer som

skal beskyttes mot angrep fra sopper, kan for eksempel være lim, seis, papir, bord, tekstiler, tepper, lær, tre, byggverk, maling, plastartikler, kjølende smøremidler ("cooling lubricants"), vandige hydraulikkvæsker og andre materialer som kan bli infisert med eller kan dekomponeres av mikroorganismer. Avkjølings-
5 og oppvarmingssystemer, ventilasjons- og luftkondisjoneringssystemer og deler av produksjonsanlegg, for eksempel kjølevannkretsløp, som kan forringes ved formering av mikroorganismer, kan også nevnes blant blant materialene som kan beskyttes. Kombinasjonene i henhold til foreliggende oppfinnelse kan forebygge ufordelaktige effekter så som nedbrytning, misfarging eller mugg.

10

Kombinasjonene ifølge foreliggende oppfinnelse kan også anvendes innen området beskyttelse av teknisk materiale mot soppangrep. I henhold til foreliggende oppfinnelse omfatter betegnelsen "teknisk materiale" papir; tepper; byggverk; avkjølings- og oppvarmingssystemer; ventilasjons- og luftkondisjoneringssystemer og lignende. Kombinasjonene i henhold til foreliggende oppfinnelse kan forebygge ufordelaktige effekter så som nedbrytning, misfarging eller mugg.

15

Kombinasjonene ifølge foreliggende oppfinnelse er spesielt effektive mot meldugg;

20

rustarter; typer av bladfleksykdommer; "early blights" og mugg; spesielt mot Septoria, Puccinia, Erysiphe, Pyrenophora og Tapesia på korn; Phakopsora på soyabønner; Hemileia på kaffe; Phragmidium på roser; Alternaria på poteter, tomater og gresskar; Sclerotinia på gress, grønnsaker, solsikke og oljeraps; svartråte, "red fire", meldugg, gråskimmel og "dead arm disease" på vinranker; Botrytis cinerea på frukter; Monilinia spp. på frukter og Penicillium spp. på frukter.

25

Kombinasjonene ifølge foreliggende oppfinnelse er videre spesielt effektive mot frøbårne og jordbårne sykdommer, så som Alternaria spp., Ascochyta spp.,

Botrytis cinerea, Cercospora spp., Claviceps purpurea, Cochliobolus sativus,

Colletotrichum spp., Epicoccum spp., Fusarium graminearum, Fusarium

30

moniliforme, Fusarium oxysporum, Fusarium proliferatum, Fusarium solani,

Fusarium subglutinans, Gäumannomyces graminis, Helminthosporium spp.,

Microdochium nivale, Phoma spp., Pyrenophora graminea, Pyricularia oryzae,

Rhizoctonia solani, Rhizoctonia cerealis, Sclerotinia spp., Septoria spp.,

Sphaceloteca reilliana, Tilletia spp., Typhula incarnata, Urocystis occulta, Ustilago spp. eller Verticillium spp.; spesielt mot patogener på korn, så som hvete, bygg, rug eller havre; mais; ris; bomull; soyabønner; gress; sukkerbeter; oljeraps; poteter; belgfrukt, så som erter, linser eller kikerter; og solsikker.

- 5 Kombinasjonene ifølge foreliggende oppfinnelse er videre spesielt effektive mot sykdommer etter høsting, så som Botrytis cinerea, Colletotrichum musae, Curvularia lunata, Fusarium semitecum, Geotrichum candidum, Monilinia fructicola, Monilinia fructigena, Monilinia laxa, Mucor piriformis, Penicillium italicum, Penicillium solitum, Penicillium digitatum eller Penicillium ekspansum, spesielt mot patogener på frukter, så som kjernefrukter, for eksempel epler og pærer, steinfrukter, for eksempel ferskener og plommer, sitrus, meloner, papaya, kiwi, mango, bær, for eksempel jordbær, avokado, granatepler og bananer og nøtter.
- 10
- 15 Mengden av en kombinasjon av oppfinnelsen som appliseres, vil avhenge av forskjellige faktorer, så som den anvendte forbindelsen; kasus for behandlingen, som for eksempel planter, jord eller frø; type behandling, som for eksempel spraying, strøsing eller frøbeising; formålet med behandlingen, som for eksempel profylaktisk eller terapeutisk; type sopp som skal kontrolleres, eller påføringstiden.
- 20 Det er funnet at anvendelse av komponenter B) i kombinasjon med forbindelsen med formel I, overraskende og hovedsakelig forsterker effektiviteten av den sistnevnte mot sopp, og omvendt. I tillegg er metoden ifølge oppfinnelsen effektiv mot et bredere spekter av slike sopper som kan bekjempes med virkestoffene ifølge denne metoden når de anvendes alene.
- 25
- Vektforholdet A):B) er valgt slik at det gir en synergistisk aktivitet. Generelt er vektforholdet A) : B) mellom 2000 : 1 og 1 : 1000, fortrinnsvis mellom 100 : 1 og 1: 100, mer foretrukket mellom 20 : 1 og 1: 50.
- 30 Den synergistiske virkningen til kombinasjonen er opplagt ut ifra det faktum at den fungicide virkning av preparatet av A) + B) er større enn summen av de fungicide virknings av A) og B).

Metoden ifølge oppfinnelsen omfatter å applisere på nytteplantene, deres lokalitet eller formeringsmateriale av disse, i blanding eller separat, en synergistisk effektiv totalmengde av en forbindelse med formel I og en forbindelse ifølge komponent B).

Noen av de nevnte kombinasjoner ifølge oppfinnelsen har systemisk virkning og kan anvendes som blad-, jord- og frøbehandlingsfungicider.

Med kombinasjonene ifølge oppfinnelsen er det mulig å hemme eller destruere de fytopatogene mikroorganismer som forekommer på planter eller på deler av planter (frukt, blomster, blader, stilker, knoller, røtter) i forskjellige nytteplanter, mens delene av planten som vokser senere, samtidig er beskyttet fra angrep fra fytopatogene mikroorganismer.

Kombinasjonene ifølge foreliggende oppfinnelse er av spesiell interesse for å kontrollere et stort antall sopper på forskjellige nytteplanter eller deres frø, spesielt på åkeravlinger, så som poteter, tobakk og sukkerbeter og hvete, rug, bygg, havre, ris, mais, gressplen, bomull, soyabønner, oljeraps, belgfrukt, solsikke, kaffe, sukkerrør, frukt og prydvekster innenfor hortikultur og vitikultur, på grønnsaker så som agurk, bønner og gresskar.

Kombinasjonene ifølge oppfinnelsen blir anvendt ved å behandle soppene, nytteplantene, deres lokalitet, formeringsmateriale av dem, de naturlige substanser av vegetabilsk og/eller animalsk opprinnelse som er tatt fra den naturlige livscyklus, og/eller deres bearbeidede former, eller industrielle materialer som trues av soppangrep, med en kombinasjon av komponent A) og B) i en synergistisk effektiv mengde.

Kombinasjonene ifølge oppfinnelsen kan anvendes før eller etter at nytteplantene, formeringsmateriale av dem, de naturlige substanser av vegetabilsk og/eller animalsk opprinnelse som er tatt fra den naturlige livscyklus, og/eller deres bearbeidede former, eller industrielle materialer, er infisert av soppene.

Kombinasjonene ifølge oppfinnelsen er spesielt anvendelige for å kontrollere de følgende plantesykdommer:

Alternaria-arter på frukt og grønnsaker,

5 Askochyta-arter på belgfrukt,

Botrytis cinerea på jordbær, tomater, solsikker, belgfrukt, grønnsaker og druer,

Cercospora arachidicola på peanøtter,

Cochliobolus sativus på korn,

Collethrichum-arter på belgfrukt,

10 Erysiphe-arter på korn,

Erysiphe cichoracearum og Sphaerotheca fuliginea på gresskar,

Fusarium-arter på korn og mais,

Gäumannomyces graminis på korn og gressplen,

Helminthosporium-arter på mais, ris og poteter,

15 Hemileia vastatrix på kaffe,

Microdochium-arter på hvete og rug,

Phakopsora-arter på soyabønner,

Puccinia-arter på korn, bredbladede planter og flerårige planter,

Pseudocercosporella-arter på korn,

20 Fragmidium mucronatum på roser,

Podosphaera-arter på frukter,

Pyrenophora-arter på bygg,

Pyricularia oryzae på ris,

Ramularia collo-cygni på bygg,

25 Rhizoctonia-arter på bomull, soyabønner, korn, mais, poteter, ris og gressplen,

Rhynchosporium secalis på bygg og rug,

Sclerotinia-arter på gressplen, salat, grønnsaker og oljeraps,

Septoria-arter på korn, soyabønner og grønnsaker,

Sphacelotheca reilliana på mais,

30 Tilletia-arter på korn,

Uncinula necator, Guignardia bidwellii og Phomopsis viticola på vinranker,

Urocystis occulta på rug,

Ustilago-arter på korn og mais,

Venturia-arter på frukter,
Monilinia-arter på frukter,
Penicillium-arter på sitrus og epler.

- 5 Kombinasjonene ifølge oppfinnelsen er nyttige virkestoffer for forebygging og kurering innen faget sykdomskontroll, til og med i lave appliseringsmengder, har et meget fordelaktig biocid-spektrum og blir godt tolerert av varmblodige arter, fisker og planter.
- 10 Når forbindelsen med formel I blir påført nytteplantene, blir den påført i en mengde på 5 til 2000 g a.i./ha, spesielt 10 til 1000 g a.i./ha, f.eks. 50, 75, 100 eller 200 g a.i./ha, sammen med 1 til 5000 g a.i./ha, spesielt 2 til 2000 g a.i./ha, f.eks. 100, 250, 500, 800, 1000, 1500 g a.i./ha av en forbindelse ifølge komponent B), avhengig av kjemisk klasse for komponent B).
- 15 Innenfor agritkulturell praksis avhenger appliseringsmengden av kombinasjonen ifølge oppfinnelsen, av type ønsket effekt og er typisk i området fra 20 til 4000 g total kombinasjon pr. hektar.
- 20 Når kombinasjonene ifølge foreliggende oppfinnelse blir anvendt for behandling av frø, er det vanligvis tilstrekkelig med en mengde på 0,001 til 50 g av en forbindelse med formel I pr. kg frø, fortrinnsvis fra 0,01 til 10 g pr. kg frø og 0,001 til 50 g av en forbindelse ifølge komponent B), pr. kg frø, fortrinnsvis fra 0,01 til 10 g pr. kg frø.
- 25 Oppfinnelsen tilveiebringer også fungicide preparater som omfatter en forbindelse med formel I og en forbindelse ifølge komponent B i en synergistisk effektiv mengde.
- 30 Preparatet ifølge oppfinnelsen kan anvendes i en hvilken som helst konvensjonell form, for eksempel i form av en dobbelpakning, et pulver for tørrbehandling av frø (DS), en emulsjon for frøbehandling (ES), et flytbart konsentrat for frøbehandling (FS), en løsning for frøbehandling (LS), et vanndispergerbart pulver for frøbehandling (WS), en kapselsuspensjon for frøbehandling (CF), en gel for

frøbehandling (GF), et emuljonkonsentrat (EC), et suspensjonkonsentrat (SC), en suspo-emuljon (SE), en kapselsuspensjon (CS), et vanndispergerbart granulat (WG), et emulgerbart granulat (EG), en vann-i-olje-emuljon (EO), en olje-i-vann-emuljon (EW), en mikroemuljon (ME), en oljedispersjon (OD), et oljeblandbart, flytbart preparat (OF), en oljeblandbar væske (OL), et oppløselig konsentrat (SL), en suspensjon med ultralavt volum (SU), en væske med ultralavt volum (UL), et teknisk konsentrat (TK), et dispergerbart konsentrat (DC), et fuktbart pulver (WP) eller en hvilken som helst teknisk gjennomførbar formulering i kombinasjon med agrikulturelt akseptable adjuvanser.

10

Slike preparater kan fremstilles på konvensjonell måte, f.eks. ved å blande virkestoffene med passende inerte formuleringsmidler (fortynningsmidler, løsningsmidler, fyllmidler og eventuelt andre formuleringsingredienser, så som overflateaktive midler, biocider, frostvæske ("anti-freeze"), klebemidler ("stickers"), fortykningsmidler og forbindelser som tilveiebringer adjuvans-effekter. Når langvarig virkning er tilsiktet, kan også konvensjonelle formuleringer med langsom frigjøring anvendes. Spesielt formuleringer som skal påføres i sprayform, så som vanndispergerbare konsentrater (f.eks. EC, SC, DC, OD, SE, EW, EO og lignende), fuktbare pulvere og granuler, kan inneholde overflateaktive midler så som fuktemidler og dispergeringsmidler og andre forbindelser som tilveiebringer adjuvans-effekter, f.eks. kondensasjonsproduktet av formaldehyd og naftalen-sulfonat, et alkylarylsulfonat, et ligninsulfonat, et fettsyre-alkylsulfat og etoksyert alkylfenol og etoksyert fettalkohol.

20

En frøbeise-formulering blir påført frøene på en måte som er kjent i og for seg, ved å anvende kombinasjonen ifølge oppfinnelsen og et fortynningsmiddel i egnet frøbeise-formuleringsform, f.eks. som en vandig suspensjon eller i en tørr pulverform som adheres godt til frøene. Slike frøbeise-formuleringer er kjente innen faget. Frøbeise-formuleringer kan inneholde de enkelte virkestoffer eller kombinasjonen av virkestoffer i innkapslet form, f.eks. som kapsler eller mikrokapsler med langsom frigjøring.

25

Generelt omfatter formuleringene fra 0,01 til 90 vekt% aktivt middel, fra 0 til 20% agrikulturelt akseptabelt, overflateaktivt middel og 10 til 99,99% faste eller flytende inerte formuleringssmidler og én eller flere adjuvanser, hvor det aktive midlet består av i det minste forbindelsen med formel I sammen med en forbindelse ifølge komponent B og eventuelt andre aktive midler, spesielt mikrobiocider eller konserveringsmidler eller lignende. Konsentrerte former av preparater inneholder generelt mellom ca. 2 og 80%, fortrinnsvis mellom ca. 5 og 70 vekt% aktivt middel. Appliseringsformer av formuleringer kan for eksempel inneholde fra 0,01 til 20 vekt%, fortrinnsvis fra 0,01 til 5 vekt% aktivt middel. Kommersielle produkter vil fortrinnsvis formuleres som konsentrater, men sluttbrukerne vil vanligvis anvende fortynnede formuleringer.

De følgende eksempler tjener til å illustrere oppfinnelsen, "virkestoff" betegner en blanding av forbindelse I og en forbindelse ifølge komponent B) i et spesifikt blandingsforhold.

Formuleringseksempler

<u>Fuktbare pulvere</u>	a)	b)	c)
virkestoff [I : forb B) = 1:3(a), 1:2(b), 1:1(c)]	25 %	50 %	75 %
natriumlignosulfonat	5 %	5 %	-
natriumlaurylsulfat	3 %	-	5 %
natriumdiisobutyl-naftalensulfonat	-	6 %	10 %
fenolpolyetylenglykoleter (7-8 mol etylenoksid)	-	2 %	-
meget dispergert kiselsyre	5 %	10 %	10 %
kaolin	62 %	27 %	-

Virkestoffet blir grundig blandet med adjuvansene, og blandingen blir grundig malt i en egnet mølle, hvilket gir fuktbare pulvere som kan fortynnes med vann, hvilket gir suspensjoner med den ønskede konsentrasjon.

<u>Pulvere for tørrbehandling av frø</u>	a)	b)	c)
virkestoff [I : forb B) = 1:3(a), 1:2(b), 1:1(c)]	25 %	50 %	75 %

lett mineralolje	5 %	5 %	5 %
meget dispergert kiselsyre	5 %	5 %	-
kaolin	65 %	40 %	-
talkum	-		20

Virkestoffet blir grundig blandet med adjuvansene, og blandingen blir grundig malt i en egnet mølle, hvilket gir pulvere som kan anvendes direkte for frøbehandling.

Emulgerbart konsentrat

virkestoff (I : forb B) = 1:6)	10 %
oktylfenolpolyetylenglykoleter (4-5 mol etylenoksid)	3 %
kalsiumdodekyl-benzensulfonat	3 %
ricinusolje-polyglykoleter (35 mol etylenoksid)	4 %
cykloheksanon	30 %
xylen-blanding	50 %

Emulsjoner av en hvilken som helst nødvendig fortynning, som kan anvendes for plantebeskyttelse, kan oppnås fra dette konsentratet ved fortynning med vann.

<u>Strøpulvere</u>	a)	b)	c)
virkestoff [I : forb B] = 1:6(a), 1:2(b), 1:10(c)]	5 %	6 %	4 %
talkum	95 %	-	-
kaolin	-	94 %	-
mineral-fyllmiddel	-	-	96
			%

Strøpulvere som er klare for anvendelse, blir oppnådd ved å blande virkestoffet med bæreren og male blandingen i en egnet mølle. Slike pulvere kan også anvendes for tørr frøbeising av frø.

10

Ekstruderte granuler

virkestoff (I : forb B) = 2:1)	15 %
natriumlignosulfonat	2 %
karboksymetylcellulose	1 %
kaolin	82 %

Virkestoffet blir blandet og malt med adjuvansene, og blandingen blir fuktet med vann. Blandingen blir ekstrudert og deretter tørket i en strøm av luft.

Belagte granuler

virkestoff (I :komp B) = 1:10)	8 %
polyetylenglykol (mol. vekt. 200)	3 %
kaolin	89 %

I en blander blir det finmalte virkestoffet jevnt belagt på kaolinet som er fuktet med

5 polyetylenglykol. På denne måten blir ikke-støvete, belagte granuler oppnådd.

Suspensjonkonsentrat

virkestoff (I : forb B) = 1:8)	40 %
propylenglykol	10 %
nonylfenolpolyetylenglykoleter (15 mol etylenoksid)	6 %
natriumlignosulfonat	10 %
karboksymetylcellulose	1 %
silikonolje (i form av en 75 % emulsjon i vann)	1 %
vann	32 %

Det finmalte virkestoffet blir grundig blandet med adjuvansene, hvilket gir et suspensjonkonsentrat som kan fortynnes med vann til suspensjoner med en

10 hvilken som helst ønsket fortynning. Ved anvendelse av slike fortynninger kan levende planter, så vel som planteforneringsmateriale, behandles og beskyttet mot infisering av mikroorganismer, ved spraying, overhelling eller dypping.

Flytbart konsentrat for frøbehandling

virkestoff (I : forb B) = 1:8)	40 %
propylenglykol	5 %
kopolymerbutanol PO/EO	2 %
tristyrenfenol med 10-20 mol EO	2 %
1,2-benzisotiazolin-3-on (i form av en 20% løsning i vann)	0,5 %
monoazo-pigment-kalsiumsalt	5 %
silikonolje (i form av en 75 % emulsjon i vann)	0,2 %
vann	45,3 %

Det finmalte virkestoffet blir grundig blandet med adjuvansene, hvilket gir et suspensjonkonsentrat som kan fortynnes med vann til suspensjoner av hvilken som helst ønsket fortynning. Ved anvendelse av slike fortynninger kan levende planter, så vel som planterformeringsmateriale, behandles og beskyttet mot infisering av mikroorganismer, ved spraying, overhelling eller dypping.

Kapselsuspensjon med langsom frigjøring

28 deler av en kombinasjon av forbindelsen med formel I og en forbindelse ifølge komponent B), eller av hver av disse forbindelsene separat, blir blandet med 2

10 deler av et aromatisk løsningsmiddel og 7 deler toluen-diisocyanat/polymetylen-polyfenylisocyanat-blanding (8:1). Denne blandingen blir emulgert i en blanding av 1,2 deler polyvinylalkohol, 0,05 deler av et avskummingsmiddel og 51,6 deler vann, inntil den ønskede partikkelstørrelse er oppnådd. Denne emulsjonen blir tilsatt en blanding av 2,8 deler 1,6-diaminoheksan i 5,3 deler vann. Blandingen blir 15 omrørt inntil polymerisasjonsreaksjonen er fullført.

Den oppnådde kapselsuspensjonen blir stabilisert ved tilsetning av 0,25 deler av et fortykningsmiddel og 3 deler av et dispergeringsmiddel. Kapselsuspensjon-formuleringen inneholder 28% av virkestoffene. Gjennomsnittlig kapseldiameter er 8-15 mikron.

20 Den resulterende formuleringen blir applisert på frø som en vandig suspensjon i et apparat som er egnet for dette formålet.

Biologiske eksempler

En synergistisk effekt foreligger når virkningen av en virkestoff-kombinasjon er

25 større enn summen av virkningene av de individuelle komponenter.

Den forventede virkning E for en gitt virkestoff-kombinasjon følger den såkalte COLBY-formelen og kan beregnes på følgende måte (COLBY, S.R. "Calculating of synergistic and antagonistic responses of herbicide combination", Weeds, vol. 15, side 20-22; 1967):

30 ppm = milligram virkestoff (= a.i.) pr. liter sprayblanding

X = % virkning av virkestoff A) ved anvendelse av p ppm virkestoff

Y = % virkning av virkestoff B) ved anvendelse av q ppm virkestoff.

I henhold til COLBY er den forventede (additive) virkning av virkestoffene A)+B)

ved anvendelse av p+q ppm virkestoff, lik

$$E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$$

Dersom den faktisk observerte virkning (O) er større enn den forventede virkning

5 (E), så er virkningen av kombinasjonen superadditiv, dvs. det er en synergistisk

effekt. Synergifaktoren SF tilsvarer O/E i matematiske betegnelser. Innenfor

agrikulturell praksis indikerer en SF $\geq 1,2$ betydelig forbedring i forhold til ren

komplementær addisjon av virkninger (forventet virkning), mens en SF $\leq 0,9$ ved

praktisk anvendelserutine signaliserer tap av virkning sammenlignet med den

10 forventede aktivitet.

Eksempel B-1: Virkning mot *Botrytis cinerea* på druer

a) Soppvekst-assay

Konidier av soppen ble etter kryogen lagring blandet direkte i næringsmedium

15 (PDB potet-dekstrose-medium). Etter at en DMSO-løsning av testforbindelsene

var plassert i en mikrotiter-plate (96-brønners), ble det tilsatt næringsmedium som

inneholdt soppsporene. Testplatene ble inkubert ved 24°C, og hemming av vekst

ble bestemt fotometrisk etter 48-72 timer. De fungicide interaksjonene i

kombinasjonene blir beregnet i henhold til COLBY-metoden.

20

Kontroll av <i>Botrytis cinerea</i>				
Dose i mg virkestoff / liter endelig medium				
Forb Ic i ppm	Azokystrobin i ppm	Forventet kontroll i % (%K _{exp})	Observeret kontroll i % (%K _{obs})	Synergi- faktor SF= %K _{obs} /%K _{exp}
[mg/L]	[mg/L]	forventet	observeret	faktor
0,0222	-	-	23	-
0,0074	-	-	10	-
0,0025	-	-	0	-
-	1,80	-	14	-

-	0,60	-	7	-
0,0222	1,80	34	54	1,6
0,0074	1,80	22	34	1,5
0,0025	1,80	14	27	1,9
0,0222	0,60	28	43	1,5
0,0074	0,60	16	31	1,9
0,0025	0,60	7	16	2,2

Kontroll av <i>Botrytis cinerea</i>				
Dose i mg virkestoff / liter endelig medium				
Forb Ic i ppm	Protio-konazol i ppm	Forventet kontroll i % (%K _{exp})	Observerert kontroll i % (%K _{obs})	Synergi-faktor SF= %K _{obs} /%K _{exp}
[mg/L]	[mg/L]	forventet	observerert	faktor
-	0,2000	-	52	-
-	0,0667	-	17	-
-	0,0222	-	8	-
0,0667	-	-	35	-
0,0222	-	-	18	-
0,0222	0,2000	60	94	1,5

Kontroll av <i>Botrytis cinerea</i>				
Dose i mg virkestoff / liter endelig medium				
Forb Ic i ppm	Pikoksystrobin i ppm	Forventet kontroll i % (%K _{exp})	Observert kontroll i % (%K _{obs})	Synergi-faktor SF= %K _{obs} /%K _{exp}
[mg/L]	[mg/L]	forventet	observert	faktor
-	0,6000	-	20	-
-	0,2000	-	12	-
-	0,0667	-	6	-
-	0,0222	-	0	-
0,2000	-	-	71	-
0,0667	-	-	28	-
0,0222	-	-	12	-
0,0222	0,6000	29	88	3,0
0,0222	0,2000	22	88	4,0
0,0222	0,0667	17	85	4,9

I sammenligningseksemplene B-1 til B-8 ble en spesifikk forbindelse med formel Ic anvendt som komponent A). Nevnte forbindelse med formel Ic var en forbindelse med formel Ic som representerer en epimer blanding av de racemiske forbindelser med formel Ia (syn) og Ib (anti), hvor forholdet mellom den racemiske forbindelse med formel Ia (syn), som representerer en racemisk blanding av de enkelte enantiomerer med formlene I_{III} og I_{IV}, og den racemiske forbindelse med formel Ib (anti), som representerer en racemisk blanding av de enkelte enantiomerer med formel I_V og I_{VI}, var 9 : 1.

b) Beskyttende behandling

5 uker gamle frøplanter av drue cv. Gutedel blir behandlet med den formulerte testforbindelsen (0,02% virkestoff) i et spraykammer. To dager etter applisering blir drueplantene blir inoculert ved å spraye en sporesuspensjon (1×10^6

konidier/ml) på testplantene. Etter inkubering i et drivhus i 4 dager ved 21°C og 95% relativ fuktighet, blir sykdomshyppigheten vurdert. De fungicide interaksjonene i kombinasjonene blir beregnet i henhold til COLBY-metoden.

Eksempel B-2: Virkning mot *Septoria tritici* på hvetemøkk

a) Soppvekst-assay

Konidier av soppen ble etter kryogen lagring blandet direkte i næringsmedium (PDB potet-dekstrose-medium). Etter at en DMSO-løsning av testforbindelsene var plassert på en en mikrotiter-plate (96-brønners), ble det tilsatt næringsmedium som inneholdt soppsporene. Testplatene ble inkubert ved 24°C, og hemming av vekst ble bestemt fotometrisk etter 72 timer. De fungicide interaksjonene i kombinasjonene blir beregnet i henhold til COLBY-metoden.

Kontroll av <i>Septoria tritici</i>				
Forb Ic i ppm	Propi-konazol i ppm	Forventet kontroll i % (%K _{exp})	Observeret kontroll i % (%K _{obs})	Synergi-faktor SF= %K _{obs} /%K _{exp}
[mg/L]	[mg/L]	forventet	observeret	faktor
0,0008	-	-	13	-
0,0001	-	-	1	-
-	0,067	-	7	-
-	0,007	-	0	-
0,0008	0,067	19	34	1,8
0,0001	0,007	1	8	6,4

b) Beskyttende behandling

2 uker gamle hveteplanter cv. Riband blir behandlet med den formulerte testforbindelsen (0,2% virkestoff) i et spraykammer. Én dag etter applisering blir hveteplantene inokulert ved å spraye en sporesuspensjon (10×10^5 konidier/ml) på testplantene. Etter en inkuberingsperiode på 1 dag ved 23°C og 95% relativ fuktighet, blir plantene oppbevart i et drivhus i 16 dager ved 23°C og 60% relativ fuktighet. Sykdomshyppigheten blir vurdert 18 dager etter inokulering. De

fungicide interaksjonene i kombinasjonene blir beregnet i henhold til COLBY-metoden.

Eksempel B-3: Virkning mot *Pyricularia oryzae* på ris

a) Soppvekst-assay

- 5 Konidier av soppen ble etter kryogen lagring blandet direkte i næringsmedium (PDB potet-dekstrose-medium). Etter at en DMSO-løsning av testforbindelsene var plassert i en mikrotiter-plate (96-brønners), ble det tilsatt næringsmedium som inneholdt soppsporene. Testplatene ble inkubert ved 24°C, og hemming av vekst ble bestemt fotometrisk etter 72 timer. De fungicide interaksjonene i
10 kombinasjonene blir beregnet i henhold til COLBY-metoden.

Kontroll av <i>Pyricularia oryzae</i>				
Dose i mg virkestoff / liter endelig medium				
Forb Ic i ppm	Cyprodinil i ppm	Forventet kontroll i % (%K _{exp})	Observeret kontroll i % (%K _{obs})	Synergi-faktor SF= %K _{obs} /%K _{exp}
[mg/L]	[mg/L]	forventet	observeret	faktor
0,0222	-	-	59	-
0,0074	-	-	33	-
0,0025	-	-	13	-
-	0,067	-	0	-
-	0,007	-	0	-
-	0,002	-	0	-
0,0074	0,067	33	42	1,3
0,0074	0,007	33	40	1,2
0,0074	0,002	33	41	1,3

Kontroll av <i>Pyricularia oryzae</i>				
Dose i mg virkestoff / liter endelig medium				
Forb Ic i ppm	Klortalonil i ppm	Forventet kontroll i % (%K _{exp})	Observeret kontroll i % (%K _{obs})	Synergi-faktor SF= %K _{obs} /%K _{exp}
[mg/L]	[mg/L]	forventet	observeret	faktor
0,0222	-	-	59	-
0,0074	-	-	33	-
0,0025	-	-	13	-
-	0,067	-	0	-
-	0,007	-	0	-
-	0,002	-	0	-
0,0074	0,067	33	42	1,3
0,0074	0,007	33	40	1,2
0,0074	0,002	33	41	1,3

Kontroll av <i>Pyricularia oryzae</i>				
Forb Ic i ppm	Cyprokona-zol i ppm	Forventet kontroll i % (%K _{exp})	Observeret kontroll i % (%K _{obs})	Synergi-faktor SF= %K _{obs} /%K _{exp}
[mg/L]	[mg/L]	forventet	observeret	faktor
0,0025	-	-	6	-
0,0008	-	-	3	-
0,0001	-	-	2	-
-	0,200	-	0	-
-	0,022	-	0	-
0,0025	0,200	6	11	1,8
0,0008	0,200	3	9	3,2

0,0001	0,200	2	4	2,0
0,0025	0,022	6	16	2,7
0,0008	0,022	3	5	1,7
0,0001	0,022	2	3	1,2

b) Beskyttende behandling

Risblad-segmenter blir plassert på agar i flerbrønns-plater (24-brønners) og blir sprayet med testløsninger. Etter tørking blir bladskivene inokulert med en

5 sporesuspensjon av soppen. Etter passende inkubering blir aktiviteten til en forbindelse vurdert 96 timer etter inokulering som preventiv fungicid-aktivitet. De fungicide interaksjonene i kombinasjonene blir beregnet i henhold til COLBY-metoden.

Eksempel B-4: Virkning mot Alternaria solani ("early blight")

10 **a) Soppvekst-assay**

Konidier (som er høstet fra en nylig dyrket koloni) av soppen ble blandet direkte i næringsmedium (PDB potet-dekstrose-medium). Etter at en DMSO-løsning av testforbindelsene var plassert i en mikrotiter-plate (96-brønners), ble det tilslatt næringsmedium som inneholdt soppsporene. Testplatene ble inkubert ved 24°C, og hemming av vekst ble bestemt fotometrisk etter 48 timer. De fungicide interaksjonene i kombinasjonene blir beregnet i henhold til COLBY-metoden.

15

Kontroll av <i>Alternaria solani</i>				
Dose i mg virkestoff / liter endelig medium				
Forb Ic i ppm	Fludioksonil i ppm	Forventet kontroll i % (%K _{exp})	Observeret kontroll i % (%K _{obs})	Synergi-faktor SF= %K _{obs} /%K _{exp}
[mg/L]	[mg/L]	forventet	observeret	faktor
0,0074	-	-	27	-
0,0025	-	-	8	-
-	0,067	-	24	-
-	0,022	-	1	-
0,0074	0,067	44	62	1,4
0,0025	0,067	30	45	1,5
0,0074	0,022	27	37	1,3
0,0025	0,022	9	11	1,3

b) Beskyttende behandling

4 uke gamle tomatplanter cv. Roter Gnom blir behandlet med den formulerte

5 testforbindelsen (0,02% virkestoff) i et spraykammer. To dager etter applisering blir tomatplantene inokulert ved å spraye en sporesuspensjon (2×10^5 konidier/ml) på testplantene. Etter inkubering i et vekstkammer i 3 dager ved 20°C og 95% relativ fuktighet blir sykdomshyppigheten vurdert. De fungicide interaksjonene i kombinasjonene blir beregnet i henhold til COLBY-metoden.

10 **Eksempel B-5: Virkning mot *Pyrenophora teres* (byggbrunflekk)**

a) Soppvekst-assay

Konidier av soppen ble etter kryogen lagring blandet direkte i næringsmedium

(PDB potet-dekstrose-medium). Etter at en DMSO-løsning av testforbindelsene

var plassert i en mikrotiter-plate (96-brønners), ble det tilsatt næringsmedium som

15 inneholdt soppsporene. Testplatene ble inkubert ved 24°C, og hemming av vekst

ble bestemt fotometrisk etter 48 timer. De fungicide interaksjonene i

kombinasjonene blir beregnet i henhold til COLBY-metoden.

Kontroll av <i>Pyrenophora teres</i>				
Forb Ic i ppm	Forb F-1 i ppm	Forventet kontroll i % (%K _{exp})	Observeret kontroll i % (%K _{obs})	Synergi- faktor SF= %K _{obs} /%K _{exp}
[mg/L]	[mg/L]	forventet	observeret	faktor
-	16,2	-	6	-
-	5,4	-	2	-
0,2000	-	-	55	-
0,0667	-	-	37	-
0,2000	16,2	58	73	1,3
0,2000	5,4	56	72	1,3
0,0667	16,2	41	56	1,4
0,0667	5,4	38	57	1,5

b) Beskyttende behandling

Byggledd-segmenter blir plassert på agar i flerbrønnsplater (24-brønners) og blir

- 5 sprayet med testløsninger. Etter tørking blir bladskivene inkokulert med en sporesuspensjon av soppen. Etter passende inkubering blir aktiviteten til en forbindelse vurdert 96 timer etter inkokulering som preventiv fungicid-aktivitet. De fungicide interaksjonene i kombinasjonene blir beregnet i henhold til COLBY-metoden.

10 **Eksempel B-6: Virkning mot *Venturia inaequalis* på eple**

a) Soppvekst-assay

Konidier av soppen ble etter kryogen lagring blandet direkte i næringsmedium

(PDB potet-dekstrose-medium). Etter at en DMSO-løsning av testforbindelsene

15 var plassert i en mikrotiter-plate (96-brønners), ble det tilsett næringsmedium som inneholdt soppsporene. Testplatene ble inkubert ved 24°C, og hemming av vekst ble bestemt fotometrisk etter 144 timer. De fungicide interaksjonene i kombinasjonene blir beregnet i henhold til COLBY-metoden.

Kontroll av <i>Venturia inaequalis</i>				
Forb Ic i ppm	Forb B-1 i ppm	Forventet kontroll i % (%K _{exp})	Observeret kontroll i % (%K _{obs})	Synergi- faktor SF= %K _{obs} /%K _{exp}
[mg/L]	[mg/L]	forventet	observeret	faktor
-	0,0074	-	61	-
-	0,0025	-	32	-
-	0,0008	-	17	-
0,2000	-	-	59	-
0,0667	-	-	18	-
0,0222	-	-	6	-
0,0667	0,0025	44	55	1,2
0,0667	0,0008	32	57	1,8

Kontroll av <i>Venturia inaequalis</i>				
Forb Ic i ppm	Fenpropi- morf i ppm	Forventet kontroll i % (%K _{exp})	Observeret kontroll i % (%K _{obs})	Synergi- faktor SF= %K _{obs} /%K _{exp}
[mg/L]	[mg/L]	forventet	observeret	faktor
-	0,0222	-	33	-
-	0,0025	-	0	-
0,0667	-	-	18	-
0,0222	-	-	10	-
0,0222	0,0222	39	53	1,3
0,0222	0,0025	10	33	3,4

b) Beskyttende behandling

4 uker gamle frøplanter av eple cv. McIntosh blir behandlet med den formulerte

5 testforbindelsen (0,02% virkestoff) i et spraykammer. Én dag etter applisering blir epleplantene inoculert ved å spraye en sporesuspensjon (4×10^5 konidier/ml) på

testplantene. Etter en inkuberingsperiod på 4 dager ved 21°C og 95% relativ fuktighet, blir plantene plassert i et drivhus i 4 dager ved 21°C og 60% relativ fuktighet. Etter ytterligere 4 dagers inkubering ved 21°C og 95% relativ fuktighet, blir sykdomshyppigheten vurdert. De fungicide interaksjonene i kombinasjonene blir beregnet i henhold til COLBY-metoden.

Eksempel B-7: Virkning mot *Pythium ultimum* ("damping off") - soppvekst-assay
 Mycel-fragmenter av soppen, fremstilt fra en ny væskekultur, ble blandet direkte i næringsmedium (PDB potet-dekstrose-medium). Etter at en DMSO-løsning av testforbindelsene var plassert i en mikrotiter-plate (96-brønners), ble det tilsatt næringsmedium som inneholdt soppsporene. Testplatene ble inkubert ved 24°C, og hemming av vekst ble bestemt fotometrisk etter 48 timer. De fungicide interaksjonene i kombinasjonene blir beregnet i henhold til COLBY-metoden.

Kontroll av <i>Pythium ultimum</i>				
Forb Ic i ppm	Fenpropidin i ppm	Forventet kontroll i % (%K _{exp})	Observert kontroll i % (%K _{obs})	Synergi-faktor SF= %K _{obs} /%K _{exp}
[mg/L]	[mg/L]	forventet	observert	faktor
-	16,2000	-	34	-
-	5,4000	-	11	-
0,6000	-	-	0	-
0,2000	-	-	0	-
0,0667	-	-	0	-
0,2000	16,2000	34	48	1,4

Eksempel B-8: Virkning mot *Leptosphaeria nodorum* ("glume blotch") - soppvekst-assay

Konidier av soppen ble etter kryogen lagring blandet direkte i næringsmedium (PDB potet-dekstrose-medium). Etter at en DMSO-løsning av testforbindelsene var plassert i en mikrotiter-plate (96-brønners), ble det tilsatt næringsmedium som inneholdt soppsporene. Testplatene ble inkubert ved 24°C, og hemming av vekst

ble bestemt fotometrisk etter 48 timer. De fungicide interaksjonene i kombinasjonene blir beregnet i henhold til COLBY-metoden.

Kontroll av <i>Leptosphaeria nodorum</i>				
Forb Ic i ppm	Epoksi- konazol i ppm	Forventet kontroll i % (%K _{exp})	Observeret kontroll i % (%K _{obs})	Synergi- faktor SF= %K _{obs} /%K _{exp}
[mg/L]	[mg/L]	forventet	observeret	faktor
-	0,0222	-	39	-
-	0,0025	-	9	-
0,0667	-	-	0	-
0,0222	-	-	0	-
0,0222	0,0222	39	91	2,3
0,0222	0,0025	9	21	2,3

Kontroll av <i>Leptosphaeria nodorum</i>				
Forb Ic i ppm	Difeno- konazol i ppm	Forventet kontroll i % (%K _{exp})	Observeret kontroll i % (%K _{obs})	Synergi- faktor SF= %K _{obs} /%K _{exp}
[mg/L]	[mg/L]	forventet	observeret	faktor
-	0,0074	-	73	-
-	0,0025	-	16	-
-	0,0008	-	5	-
0,2000	-	-	0	-
0,0667	-	-	0	-
0,2000	0,0025	16	88	5,5
0,2000	0,0008	5	74	13,8
0,0667	0,0025	16	21	1,3
0,0667	0,0008	5	10	1,8

Eksempel B-9: Virkning mot Pseudocercosporaella herpotrichoides var. acuformis ("eyespot"/korn) - soppvekst-assay

Konidier av soppen ble etter kryogen lagring blandet direkte i næringsmedium (PDB potet-dekstrose-medium). Etter at en DMSO-løsning av testforbindelsene var plassert i en mikrotiter-plate (96-brønners), ble det tilsatt næringsmedium som inneholdt soppsporene. Testplatene ble inkubert ved 24°C, og hemming av vekst ble bestemt fotometrisk etter 72 timer. De fungicide interaksjonene i kombinasjonene blir beregnet i henhold til COLBY-metoden.

Eksempel B-10: Virkning mot Ustilago maydis ("corn smut") - soppvekst-assay

Konidier av soppen ble etter kryogen lagring blandet direkte i næringsmedium (PDB potet-dekstrose-medium). Etter at en DMSO-løsning av testforbindelsene var plassert i en mikrotiter-plate (96-brønners), ble det tilsatt næringsmedium som inneholdt soppsporene. Testplatene ble inkubert ved 24°C, og hemming av vekst ble bestemt fotometrisk etter 48 timer. De fungicide interaksjonene i kombinasjonene blir beregnet i henhold til COLBY-metoden.

Eksempel B-11: Virkning mot Phytophthora infestans ("late blight") på tomat - beskyttende behandling

Tomatbladskiver blir plassert på vann agar i flerbrønnsplater (24-brønners) og blir sprayet med testløsninger. Etter tørking blir bladskivene inokulert med en sporesuspensjon av soppen. Etter passende inkubering blir aktiviteten til en forbindelse vurdert 96 timer etter inokulering som preventiv fungicid-aktivitet. De fungicide interaksjonene i kombinasjonene blir beregnet i henhold til COLBY-metoden.

Eksempel B-12: Virkning mot Plasmopara viticola ("downy" meldugg) på vinranker -beskyttende behandling

Vinranke-bladskiver blir plassert på agar i flerbrønnsplater (24-brønners) og blir sprayet med test løsninger. Etter tørking blir bladskivene inokulert med en sporesuspensjon av soppen. Etter passende inkubering blir aktiviteten til en forbindelse vurdert 7 dager etter inokulering som preventiv fungicid-aktivitet. De fungicide interaksjonene i kombinasjonene blir beregnet i henhold til COLBY-metoden.

Eksempel B-13: Virkning mot Botrytis cinerea (gråskimmel) på bønner - beskyttende behandling

Bønnebladskiver blir plassert på agar i flerbrønnsplater (24-brønners) og blir sprayet med testløsninger. Etter tørking blir bladskivene inokulert med en sporesuspensjon av soppen. Etter passende inkubering blir aktiviteten til en forbindelse vurdert 96 timer etter inokulering som preventiv fungicid-aktivitet. De fungicide interaksjonene i kombinasjonene blir beregnet i henhold til COLBY-metoden.

Eksempel B-14: Virkning mot Erysiphe graminis f.sp. hordei (bygg-meldugg) på bygg - beskyttende behandling

Byggblad-segmenter blir plassert på agar i flerbrønnsplater (24-brønners) og blir sprayet med testløsninger. Etter tørking blir bladskivene inokulert med en sporesuspensjon av soppen. Etter passende inkubering blir aktiviteten til en forbindelse vurdert 96 timer etter inokulering som preventiv fungicid-aktivitet. De fungicide interaksjonene i kombinasjonene blir beregnet i henhold til COLBY-metoden.

Eksempel B-15: Virkning mot Erysiphe graminis f.sp. tritici (hvete-meldugg) på bygg - beskyttende behandling

Byggblad-segmenter blir plassert på agar i flerbrønnsplater (24-brønners) og blir sprayet med testløsninger. Etter tørking blir bladskivene inokulert med en sporesuspensjon av soppen. Etter passende inkubering blir aktiviteten til en forbindelse vurdert 96 timer etter inokulering som preventiv fungicid-aktivitet. De fungicide interaksjonene i kombinasjonene blir beregnet i henhold til COLBY-metoden.

Eksempel B-16: Virkning mot Puccinia recondita (brunrust) på hvete

a) Beskyttende behandling av bladsegmenter

Hvetebladsegmenter blir plassert på agar i flerbrønnsplater (24-brønners) og blir sprayet med testløsninger. Etter tørking blir bladskivene inokulert med en sporesuspensjon av soppen. Etter passende inkubering blir aktiviteten til en forbindelse vurdert 9 dager etter inokulering som preventiv fungicid-aktivitet. De

fungicide interaksjonene i kombinasjonene blir beregnet i henhold til COLBY-metoden.

b) Beskyttende behandling av planter

- 5 1 uke gamle hvetepplanter cv. Arina blir behandlet med den formulerte testforbindelsen (0,02% virkestoff) i et spraykammer. Én dag etter applisering blir hvetepplantene inokulert ved å spraye en sporesuspensjon (1×10^5 uredosporer/ml) på testplantene. Etter en inkuberingsperiode på 2 dager ved 20°C og 95% relativ fuktighet, blir plantene oppbevart i et drivhus i 8 dager ved 20°C og 60% relativ fuktighet. Sykdomshyppigheten blir vurdert 10 dager etter inokulering. De fungicide interaksjonene i kombinasjonene blir beregnet i henhold til COLBY-metoden.
- 10

Eksempel B-17: Virkning mot Septoria nodorum på hveteblad

a) Beskyttende behandling av blad-segmenter

- 15 Hveteblad-segmenter blir plassert på agar i flerbrønnsplater (24-brønners) og blir sprayet med testlösninger. Etter tørking blir bladskivene inokulert med en sporesuspensjon av soppen. Etter passende inkubering blir aktiviteten til en forbindelse vurdert 96 timer etter inokulering som preventiv fungicid-aktivitet. De fungicide interaksjonene i kombinasjonene blir beregnet i henhold til COLBY-metoden.
- 20

b) Beskyttende behandling av planter

- 1 uke gamle hvetepplanter cv. Arina blir behandlet med den formulerte testforbindelsen (0,02% virkestoff) i et spraykammer. Én dag etter applisering blir hvetepplantene inokulert ved å spraye en sporesuspensjon (5×10^5 konidier/ml) på testplantene. Etter en inkuberingsperiode på 1 dag ved 20°C og 95% relativ fuktighet, blir plantene oppbevart i et drivhus i 10 dager ved 20°C og 60% relativ fuktighet. Sykdomshyppigheten blir vurdert 11 dager etter inokulering. De fungicide interaksjonene i kombinasjonene blir beregnet i henhold til COLBY-metoden.
- 25
- 30

Eksempel B-18: Virkning mot *Podosphaera leucotricha* (meldugg) på eple - beskyttende behandling

5 uke gamle frøplanter av eple cv. McIntosh blir behandlet med den formulerte testforbindelsen (0,02% virkestoff) i et spraykammer. Én dag etter applisering blir epleplantene inkulert ved å riste planter som er infisert med eple-meldugg, over testplantene. Etter en inkubéringsperiode på 12 dager ved 22°C og 60% relativ fuktighet under et lysregime på 14/10 timer (lys/mørke), blir sykdomshyppigheten vurdert. De fungicide interaksjonene i kombinasjonene blir beregnet i henhold til COLBY-metoden.

Eksempel B-19: Virkning mot *Erysiphe graminis* (meldugg) på bygg - beskyttende behandling

1 uke gamle byggplanter cv. Regina blir behandlet med den formulerte testforbindelsen (0,02% virkestoff) i et spraykammer. Én dag etter applisering blir byggplantene inkulert ved å riste planter som er infisert med meldugg, over testplantene. Etter inkubering i et drivhus i 6 dager ved 20°C / 18°C (dag/natt) og 60% relativ fuktighet, blir sykdomshyppigheten vurdert. De fungicide interaksjonene i kombinasjonene blir beregnet i henhold til COLBY-metoden.

Eksempel B-20: Virkning mot *Botrytis cinerea* på tomater - beskyttende behandling

20 4 uker gamle tomatplanter cv. Roter Gnom blir behandlet med den formulerte testforbindelsen (0,02% virkestoff) i et spraykammer. To dager etter applisering blir tomatplantene inkulert ved å spraye en sporesuspensjon (1×10^5 konidier/ml) på testplantene. Etter inkubering i et vekstkammer i 4 dager ved 20°C og 95% relativ fuktighet, blir sykdomshyppigheten vurdert. De fungicide interaksjonene i kombinasjonene blir beregnet i henhold til COLBY-metoden.

Eksempel B-21: Virkning mot *Helminthosporium teres* ("net blotch") på bygg - beskyttende behandling

30 1 uke gamle byggplanter cv. Regina blir behandlet med den formulerte testforbindelsen (0,02% virkestoff) i et spraykammer. To dager etter applisering blir byggplantene inkulert ved å spraye en sporesuspensjon (3×10^4 konidier/ml) på testplantene. Etter inkubering i et drivhus i 4 dager ved 20°C og 95% relativ

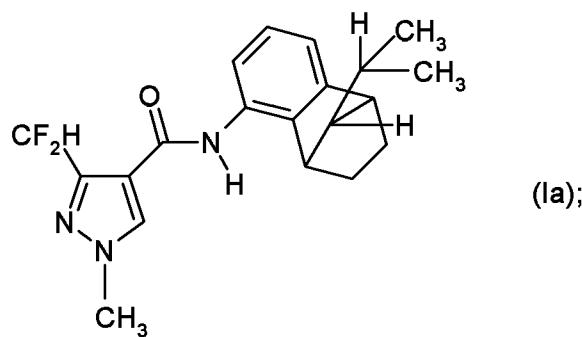
fuktighet, blir sykdomshyppigheten vurdert. De fungicide interaksjonene i kombinasjonene blir beregnet i henhold til COLBY-metoden.

Eksempel B-22: Virkning mot Uncinula necator (meldugg) på druer - beskyttende behandling

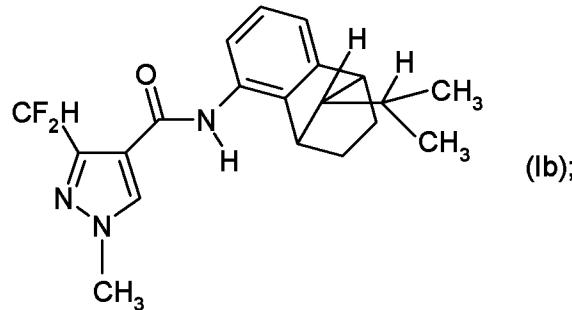
- 5 uke gamle frøplanter av vinranke cv. Gutedel blir behandlet med den formulerte testforbindelsen (0,02% virkestoff) i et spraykammer. Én dag etter applisering blir drueplantene inoculert ved å riste planter som er infisert med drue-meldugg, over testplantene. Etter en inkuberingsperiode på 7 dager ved 26°C og 60% relativ fuktighet under et lysregime på 14/10 timer (lys/mørke), blir sykdomshyppigheten 10 vurdert. De fungicide interaksjonene i kombinasjonene blir beregnet i henhold til COLBY-metoden.

Kombinasjonene ifølge oppfinnelsen oppviser god aktivitet i alle eksemplene ovenfor.

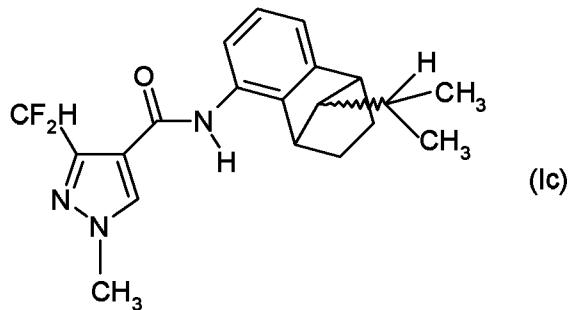
- 15 Et ytterligere aspekt ved foreliggende oppfinnelse er en metode for å kontrollere fytopatogene sopper på nytteplanter eller planteforneringsmateriale av disse, som omfatter å applisere på det nevnte planteforneringsmateriale, fortrinnsvis frø, en effektiv fungicid mengde av en forbindelse med formel I; spesielt en racemisk 20 forbindelse med formel Ia (syn)



en racemisk forbindelse med formel Ib (anti)



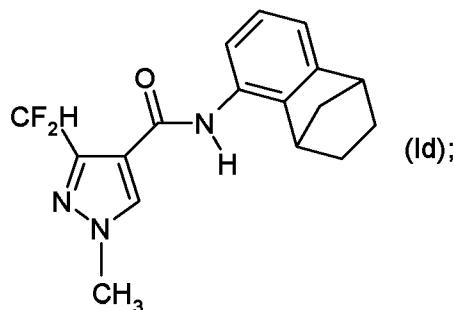
en forbindelse med formel Ic



- 5 som representerer en epimer blanding av de racemiske forbindelser med formel Ia (syn) og Ib (anti), hvor forholdet mellom racemiske forbindelser med formel Ia (syn) og racemiske forbindelser med formel Ib (anti), er fra 1000 : 1 til 1 : 1000;

en forbindelse med formel I, hvor R₁ er difluormetyl og Y er >c=ch₂;

en forbindelse med formel Id



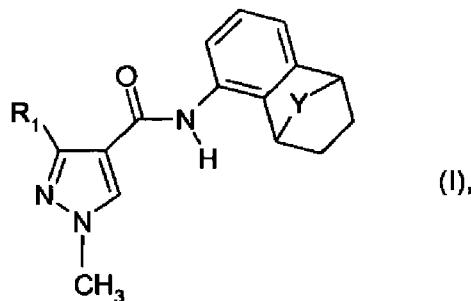
10

eller en tautomer av en slik forbindelse.

15

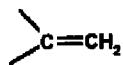
P A T E N T K R A V

1. Metode for å kontrollere fytopatogeneopper på nytteplanter eller på formeringsmateriale av disse, som omfatter å applisere på nytteplantene, 5 lokaliteten til disse eller formeringsmateriale av disse, en kombinasjon av komponent A) og B) i en synergistisk effektiv mengde, hvor komponent A) er en forbindelse med formel I



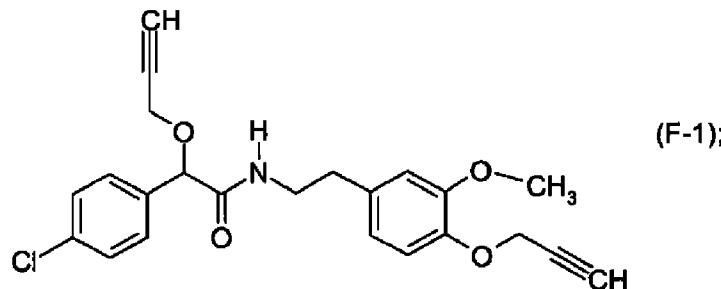
10 hvor

R₁ er difluormetyl eller trifluormetyl; Y er -CHR₂- eller

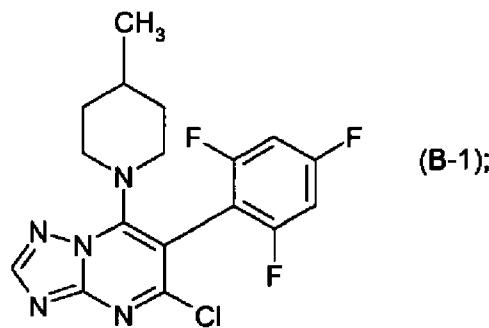


og R₂ er hydrogen eller C₁-C₆alkyl; eller en tautomer av en slik forbindelse; og komponent B) er en forbindelse valgt fra gruppen bestående av Azoksystrobin;

15 Pikoksystrobin; Cyprokonazol; Difenokonazol; Propikonazol; Fludioksonil; Cyprodinil; Fenpropimorf; Fenpropidin; en forbindelse med formelen F-1



en forbindelse med formel B-1

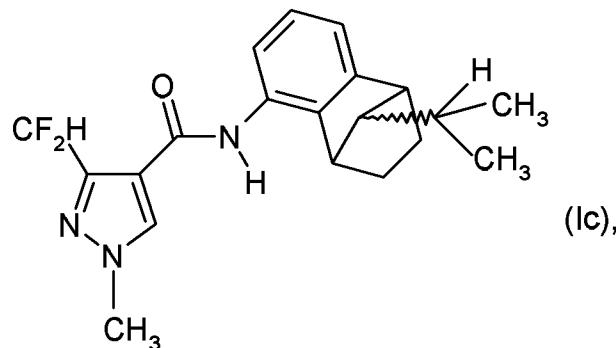


Klortalonil, Epoxikonazol og Protiokonazol.

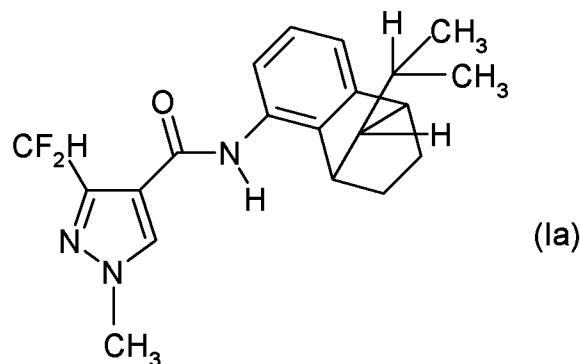
2. Metode ifølge krav 1, hvor komponent A) er en forbindelse med formel I, hvor R₁ er difluormetyl eller trifluormetyl; Y er -CHR₂- og R₂ er hydrogen eller C₁-C₆alkyl.

3. Metode ifølge krav 1, hvor komponent A) er en forbindelse med formel I, hvor R₁ er difluormetyl, Y er -CHR₂- og R₂ er isopropyl.

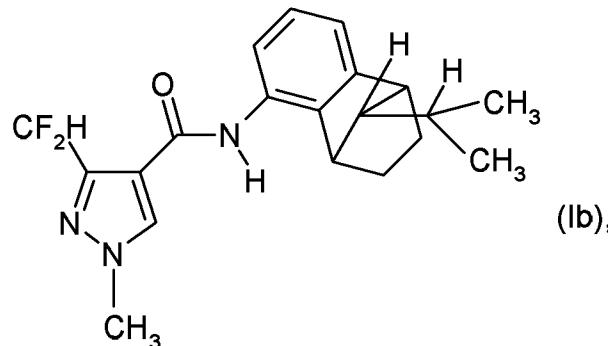
- 10 4. Metode ifølge krav 3, hvor komponent A) er en forbindelse med formel Ic



som representerer en epimer blanding av de racemiske forbindelser med formel Ia (syn)



og de racemiske forbindelser med formel Ib (anti)



hvor forholdet mellom den racemiske forbindelse med formel Ia (syn) og den racemiske forbindelse med formel Ib (anti), er fra 1000 : 1 til 1 : 1000.

5

5. Metode ifølge krav 4, hvor mengden av den racemiske forbindelse med formel Ia (syn) er fra 80 til 99 vekt%.

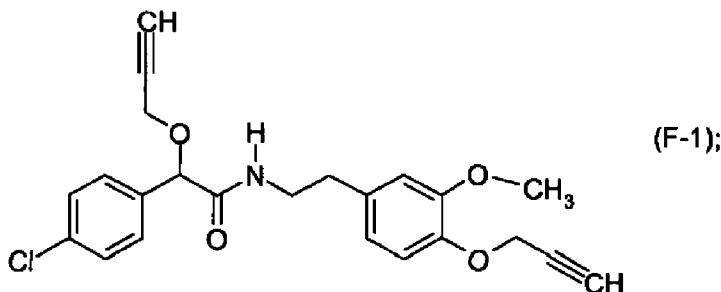
10

6. Metode ifølge krav 1, hvor komponent A) er en forbindelse med formel I, hvor R₁ er difluormetyl og R₂ er hydrogen.

7. Metode ifølge krav 1, hvor komponent A) er en forbindelse med formel I, hvor R₁ er difluormetyl og Y er $\begin{array}{c} > \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$.

15

8. Metode ifølge krav 1, hvor komponent B) er valgt fra gruppen bestående av Azoksystrobin; Pikoksystrobin; Cyprokonazol; Difenokonazol; Propikonazol; Fludioksonil; Cyprodinil; Fenpropimorf; Fenpropidin; en forbindelse med formelen F-1



20

og Klortalonil.

9. Fungicid preparat som omfatter en kombinasjon av komponent A) og B) ifølge krav 1, i en synergistisk effektiv mengde, sammen med en agrikulturelt akseptabel bærer og eventuelt et overflateaktivt middel.

5 10. Fungicid preparat som omfatter en kombinasjon av komponent A) og B) ifølge krav 1, sammen med en agrikulturelt akseptabel bærer og eventuelt et overflateaktivt middel, hvor vektforholdet mellom A) og B) er mellom 2000 : 1 og 1 : 1000.

10 13. Metode for å beskytte naturlige substanser av vegetabilsk og/eller animalsk opprinnelse som er tatt fra den naturlige livscyklus, og/eller deres bearbeidede former mot soppangrep som omfatter å applisere på de nevnte naturlige substanser av vegetabilsk og/eller animalsk opprinnelse eller deres bearbeidede former, en kombinasjon av komponent A) og B) ifølge krav 1, i en synergistisk effektiv mengde.

15