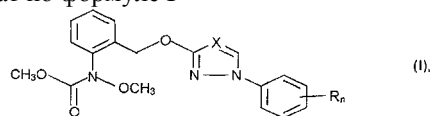
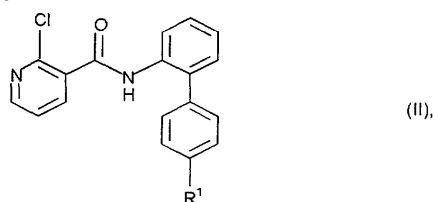


Настоящее изобретение относится к фунгицидной смеси, которая содержит в синергистически эффективном количестве карбамат по формуле I



в которой X обозначает СН и N, n имеет значение 0, 1 или 2 и R представляет собой галоген, C₁-C₄-алкил и C₁-C₄-галогеналкил, причем остатки R могут быть различными, если n имеет значение 2, или одну из его солей или один из его аддуктов, а также анилид по формуле II



в которой R¹ означает фтор, или хлор, или одну из его солей, или один из его аддуктов.

Кроме того, изобретение относится к способу борьбы с вредными грибами посредством композиций соединений I и II и к применению соединения I и соединения II для получения таких композиций.

Соединения формулы I, их получение и их действие относительно вредных грибов известны из публикаций, например из международных заявок РСТ/ВО 96/01256 и ВО 96/01258.

Соединения II также известны из европейских патентных заявок EP-A 545099 и EP-A 589301.

Кроме того, в заявке Германии DE № 19525366.8 описаны в общей форме синергистические композиции с фунгицидными свойствами, которые содержат, с одной стороны, задерживающее дыхание соединение и, с другой стороны, производное анилида общей формулы, которая охватывает также и соединения II согласно изобретению. Карбаматы согласно изобретению по формуле I имеют также задерживающий дыхание эффект; композиции с карбаматами, однако, в заявке DE № 19535366.8 не описаны.

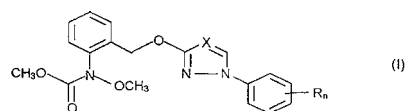
Принимая во внимание снижение применяемых количеств и улучшение спектра действия известных соединений I и II для смесей согласно предлагаемому изобретению была положена в основу задача достигнуть при сниженном общем количестве активного начала лучшего действия против вредных грибов (синергистические смеси).

В соответствии с этим была найдена композиция согласно предлагаемому изобретению. Кроме того, было найдено, что при одновременном, а именно, совместном или отдельном применении соединения I и соеди-

нения II, или при последовательном применении соединения I и соединения II можно добиться лучшего уничтожения вредных грибов, чем при применении соединений в отдельности.

Формула I представляет в частности карбаматы, в которых комбинация заместителей соответствует одной строке нижеследующей табл. 1.

Таблица 1



Nr.	X	R _n
1.1	N	2-F
1.2	N	3-F
1.3	N	4-F
1.4	N	2-Cl
1.5	N	3-Cl
1.6	N	4-Cl
1.7	N	2-Br
1.8	N	3-Br
1.9	N	4-Br
1.10	N	2-CH ₃
1.11	N	3-CH ₃
1.12	N	4-CH ₃

1.13	N	2-CH ₂ CH ₃
1.14	N	3-CH ₂ CH ₃
1.15	N	4-CH ₂ CH ₃
1.16	N	2-CH(CH ₃) ₂
1.17	N	3-CH(CH ₃) ₂
1.18	N	4-CH(CH ₃) ₂
1.19	N	2-CF ₃
1.20	N	3-CF ₃
1.21	N	4-CF ₃
1.22	N	2,4-F ₂
1.23	N	2,4-Cl ₂
1.24	N	3,4-Cl ₂
1.25	N	2-Cl, 4-CH ₃
1.26	N	3-Cl, 4-CH ₃
1.27	CH	2-F
1.28	CH	3-F
1.29	CH	4-F
1.30	CH	2-Cl
1.31	CH	3-Cl
1.32	CH	4-Cl
1.33	CH	2-Br
1.34	CH	3-Br
1.35	CH	4-Br
1.36	CH	2-CH ₃
1.37	CH	3-CH ₃
1.38	CH	4-CH ₃
1.39	CH	2-CH ₂ CH ₃
1.40	CH	3-CH ₂ CH ₃
1.41	CH	4-CH ₂ CH ₃
1.42	CH	2-CH(CH ₃) ₂
1.43	CH	3-CH(CH ₃) ₂
1.44	CH	4-CH(CH ₃) ₂
1.45	CH	2-CF ₃
1.46	CH	3-CF ₃
1.47	CH	4-CF ₃
1.48	CH	2,4-F ₂
1.49	CH	2,4-Cl ₂
1.50	CH	3,4-Cl ₂
1.51	CH	2-Cl, 4-CH ₃
1.52	CH	3-Cl, 4-CH ₃

Особенно преимущественными являются соединения I.12, I.23, I.32 и I.38.

Соединения I вследствие основного характера содержащихся в них атомов азота в состоянии образовывать соли или аддитивные соединения с органическими или неорганическими кислотами или с ионами металлов.

При изготовлении смесей предпочтительно применяют чистые активные начала I и II, к которым можно примешивать другие активные начала против вредных грибов или

других вредителей, как насекомых, паукообразных или нематодов, или же гарбицидные, или регулирующие рост активные начала, или удобрения.

Композиции из соединений I и II, соответственно соединения I и II, применяемые одновременно, совместно или раздельно, отличаются превосходным действием относительно широкого спектра патогенных к растениям грибов, в частности из класса аскомицетов, вазидиомицетов, фикомицетов и дейтеромицетов. Они являются частично системически эффективными и могут применяться в качестве листовых и почвенных фунгицидов.

Они имеют особое значение при борьбе с многочисленными грибами на таких различных культурах, как хлопок, овощные культуры (например, огурцы, бобовые, томаты, картофель и тыквенные), ячмень, злаки, овес, бананы, кофе, кукуруза, плодовые растения, рис, соя, рожь, виноград, пшеница, декоративные растения, сахарный тростник, а также на множестве семян.

В частности они годятся для борьбы со следующими патогенными к растениям грибами *Erysiphe graminis* (настоящая мельтау) на зерновых, *Erysiphe cichoracearum* и *Sphaerotheca fuliginea* на тыквенных, *Podosphaera leucotricha* на яблоках, *Uncinula necator* на виноградных лозьях, виды *Puccinia* на зерновых, виды *Rhizoctonia* на хлопке, рисе и злаковых, виды *Ustilago* на зерновых и сахарном тростнике, *Venturia inaequalis* (парша) на яблоках, виды *Helminthosporium* на зерновых, *Septoria podogum* на пшенице, *Botrytis cinera* (серая плесень) на клубнике, овощах, декоративных растениях и виноградных лозьях, *Sercospora arachidicola* на арахисе, *Pseudocercospora herpotrichoides* на зерновых культурах и ячмене, *Pyricularia oryzae* на рисе, *Phytophthora infestans* на картофеле и томатах, *Plasmopara viticola* на винограде, виды *Pseudocercospora* на хмеле и огурцах, виды *Alternaria* на овощах и фруктах, виды *Mycosphaerella* на бананах, а также виды *Fusarium* и *Verticillium*.

Кроме того, они применимы в средствах защиты материалов (например, для защиты древесины), например, для защиты от грибка *Raecilomyces variotii*.

Соединения I и II могут наноситься одновременно, а именно совместно или раздельно, или последовательно друг за другом, причем очередность при раздельном применении в общем не оказывает влияния на успех борьбы с вредными грибами.

Соединения I и II применяются обычно в весовом соотношении от 10 : 1 до 0,025 : 1, предпочтительно от 5 : 1 до 0,05 : 1, прежде всего от 1 : 1 до 0,05 : 1.

Используемые количества смесей согласно предлагаемому изобретению состав-

ляют прежде всего на сельскохозяйственных полях в зависимости от желаемого эффекта 0,01 до 8 кг/га, предпочтительно 0,1 до 5 кг/га, прежде всего 0,5 до 3,0 кг/га.

При этом используемые количества соединения I составляют 0,01 до 2,5 кг/га, предпочтительно 0,05 до 2,5 кг/га, прежде всего 0,1 до 1,0 кг/га.

Используемые количества соединения II составляют соответственно 0,01 до 10 кг/га, предпочтительно 0,05 до 5 кг/га, прежде всего 0,05 до 2,0 кг/га.

При обработке посевного зерна применяются в общей смеси в количестве от 0,001 до 250 г на кг посевного зерна, предпочтительно от 0,01 до 100 г/кг, прежде всего от 0,01 до 50 г/кг.

Если необходимо уничтожение патогенных к растениям вредных грибов отдельное или совместное применение соединений I и II, или композиций из соединений I и II производится посредством обрызгивания или опыливания семян, растений или почвы перед, или после посева культур, или перед, или после всхода культур.

Фунгицидные синергистические смеси согласно предлагаемому изобретению, соответственно соединения I и II, могут изготавливаться, например, в форме подлежащих непосредственному распыскиванию растворов, порошка или суспензий, или в форме высокопроцентных водных, масляных или прочих суспензий, эмульсий, масляных дисперсий, паст, опыливающих средств, рассеиваемых средств, или гранулята и применяться посредством распыскивания, распыления, рассеивания, разбрасывания или полива. Форма применения зависит от цели использования, она должна в любом случае обеспечивать по возможности тонкое и равномерное распределение смеси согласно предлагаемому изобретению.

Готовые к применению продукты изготавливаются известным самим по себе образом, например, посредством добавления растворителей и/или наполнителей. К готовым к применению продуктам обычно примешиваются инертные дополнительные вещества, такие как эмульгаторы или диспергаторы.

В качестве поверхностно-активных веществ принимаются во внимание щелочные и щелочноземельные аммониевые соли ароматических сульфонокислот, например, лингнинсульфонокислоты, фенолсульфонокислоты, нафталинсульфонокислоты, дибутилнафталинсульфонокислоты, а также кислот жирного ряда, алкилсульфонатов и алкиларилсульфонатов, алкилсульфатов, лаурилэфировых сульфатов и сульфатов спирта жирного ряда, а также соли сульфатированных гекса-, гепта- и октадеканолой или гликольэфиров спирта жирного ряда, продукты конденсации сульфони-

ванного нафталина или его производных с формальдегидом, продукты конденсации нафталина, соответственно нафталинсульфонных кислот с фенолом или формальдегидом, полиоксиэтиленоктилфенольный эфир, этоксилированный изооктил-, октил- или нонилфенол, алкилфенол- или трибутилфенилполигликольный эфир, алкиларилполиэфирные спирты, изотридециловый спирт, конденсаты окиси этилена спирта жирного ряда, этоксилированное касторовое масло, полиоксиэтиленалкиловый эфир или полиоксипропиленалкиловый эфир, эфирный ацетат полигликоля лаурилового спирта, сорбитный сложный эфир, лигнинсульфитные отработанные щелочи или метилцеллюлоза.

Порошок, средство для рассеивания и распыления можно изготовить посредством смешения или совместного размола соединений I и II или смесей из соединений I и II с твердыми наполнителями.

Гранулят (например, покровный, сатураторный или гомогенный гранулят) изготавливается обычно посредством соединения активного начала или активных начал с твердым наполнителем.

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

Готовые к применению продукты содержат в общем от 0,1 до 95 вес.% (мас.%), предпочтительно от 0,5 до 90 вес.% соединения I или II, соответственно смеси из соединений I и II. Активные начала применяются при этом с чистотой от 90 до 100%, предпочтительно от 95 до 100% (по спектру NMR и HPLC).

Применение соединений I или II, композиций или соответствующих готовых продуктов производится таким образом, что вредные грибы, их жизненное пространство или подлежащие защите от них растения, семена, почва, поверхности, материалы или помещения обрабатывают фунгицидно эффективным количеством смеси, соответственно соединениями I и II при раздельном нанесении.

Обработка может производиться перед или после поражения вредными грибами.

Пример применения.

Эффективность относительно *Botrytis cinerea*.

Активные начала подготавливали отдельно или совместно в качестве 10%-ной эмульсии в смеси из 70 вес.% циклогексана, 20 вес.% Nekanil® LN (Lutensol® AP6, смачивающее средство с эмульгирующе-диспергирующим действием на базе этоксилированных алкилфенолей) и 10 вес.% Emulphor® EL (Emulan® EL, эмульгатор на базе этоксилированных спиртов жирного ряда) и разбавляли водой в соответствии с желаемой концентрацией.

Сеянцы перца сорта "Neusiedler Ideal Elite" опрыскивали после того как хорошо развились 4-5 листьев водной суспензией, содержащей 80 вес. % активного начала и 20 вес.% эмульгатора в сухой субстанции, до получения совершенной мокроты. После подсыхания нанесенного покрытия растения опрыскивали конидиевой суспензией грибка *Botrytis cinerea* и помещали при температуре 22 - 24°C в камеру с высокой влажностью воздуха. Через 5 дней поражение на необработанных контрольных растениях развилось настолько сильно, что возникший некроз покрыв подавляющую долю листьев.

Оценка производилась по определению пораженной поверхности листьев в процентах. Эти процентные значения пересчитывали в эффективность. Эффективность (W) определялась по формуле Аббота

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

где α соответствует поражению грибами обработанных растений, %; и

β соответствует поражению грибами необработанных (контрольных) растений, %.

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

Ожидаемая эффективность смесей активных начал определялась по формуле Колби [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] и сравнивалась с наблюдаемой эффективностью.

Формула Колби (Colby) : $E = x + y - xy/100$, где E ожидаемая эффективность, выраженная в % необработанных контрольных растений, при применении смеси из активных начал A и B в концентрации a и b;

x - эффективность, выраженная в % необработанных контрольных растений, при применении активного начала A в концентрации a;

y - эффективность, выраженная в % необработанных контрольных растений, при применении активного начала B в концентрации b.

Синергистический эффект смесей согласно изобретению демонстрируется на следующих испытаниях.

Примеры применения.

Испытания были проведены со следующими соединениями

I.A соответствует соединению I.32 таблицы на с. 3 описания заявки;

I.B соответствует соединению I.38 таблицы на с. 3 описания заявки;

II.A см. формулу II согласно п. 1 формулы изобретения, в которой R¹ означает хлор;

II.B см. формулу II согласно п. 1 формулы изобретения, в которой R¹ означает фтор.

Пример применения 1.

Эффективность относительно *Phytophthora infestans*.

Листья горшковых растений сорта "Крупный мясистый помидор" опрыскивали водной суспензией, которую приготавливали из маточного раствора из 10% активного начала, 63% циклогексанона и 27% эмульгатора, до совершенной мокроты. На следующий день листья инфицировали водной суспензией зооспор грибка *Phytophthora infestans*. После этого растения помещали в камеру, насыщенную водяным паром, при температуре между 16 и 18°C. Через 6 дней на необработанных, однако, инфицированных контрольных растениях травяная гниль развилась настолько сильно, что можно было визуально установить степень поражения в процентах.

Определенные визуально значения процентной доли пораженных листьев пересчитывали в эффективность как % необработанных контрольных растений. Эффективность, равная 0, соответствует такому же поражению, что и на необработанных контрольных растениях, эффективность, равная 100, соответствует 0% поражения. Ожидаемую эффективность для комбинаций активных начал определяли по формуле Колби (см. Colby, S. R. "Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations", Weeds, 15, с. 20 - 22, 1967) и сравнивали с наблюдаемой эффективностью.

Необработанные контрольные растения: 88% поражения.

Таблица 1.1

Эффективность отдельного активного начала		
Ак- тивное начало	Концентрация активного начала в растворе для опрыскивания, г/т	Эффективность в % необработанных контрольных растений
I.A	3,1	55
	0,8	43
	0,2	21
I.B	3,1	55
	0,8	43
	0,2	21

II.A	3,1	0
	0,8	0
	0,2	0
II.B	3,1	0
	0,8	0
	0,2	0

Таблица 1.2

Эффективность смеси		
Смесь активных начал	Наблюдаемая эффективность	Ожидаемая эффективность*)
3,1 г/т I.A+3,1 г/т II.A соотношение компонентов смеси 1 : 1	89	55
0,8 г/т I.A + 0,8 г/т II.A соотношение компонентов смеси 1 : 1	77	43
0,2 г/т I.A + 0,2 г/т II.A соотношение компонентов смеси 1 : 1	66	21
3,1 г/т I.A+3,1 г/т II.B соотношение компонентов смеси 1 : 1	97	55
0,8 г/т I.A + 0,8 г/т II.B соотношение компонентов смеси 1 : 1	83	43
0,2 г/т I.A + 0,2 г/т II.B соотношение компонентов смеси 1 : 1	43	21
0,2 г/т I.B + 0,2 г/т II.B соотношение компонентов смеси 1 : 1	53	21

*) рассчитано по формуле Колби (Colby)

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

Пример применения 2.

Эффективность относительно *Botrytis cinerea* на стручках перца.

Ломтики зеленого перца опрыскивали до совершенной мокроты водным раствором активного начала, который приготавливали из маточного раствора из 10% активного начала, 63% циклогексанона и 27% эмульгатора. Через 2 ч после подсыхания нанесенного покрытия ломтики перца инокулировали суспензией спор *Botrytis cinerea*, которая содержала $1,7 \times 10^6$ спор на мл 2%-ного биосолодового раствора. Инокулированные ломтики перца инкубировали после этого во влажной камере при температуре 18°C в течение 4 дней. Потом производили визуальную оценку поражения *Botrytis cinerea* на пораженных ломтиках перца.

Визуально определенные значения процентных долей пораженной поверхности пересчитывали в эффективность как % необра-

ботанных контрольных растений. Эффективность в 0 равна тому же поражению, что и на необработанных контрольных растениях, эффективность в 100 равна 0% поражения. Ожидаемую эффективность для комбинации активного начала определяли по вышеуказанной формуле Колби и сравнивали с наблюдавшейся эффективностью.

Необработанные контрольные растения: 97% поражения.

Таблица 2.1

Эффективность отдельного активного начала

Активное начало	Концентрация активного начала в растворе для опрыскивания, г/т	Эффективность в % необработанных контрольных растений
I.A	3,1 0,8	38 2
I.B	3,1	28
II.A	3,1	28
II.B	3,1 0,8	69 0

Таблица 2.2

Эффективность смеси

Смесь активного начала	Наблюдаемая эффективность	Ожидаемая эффективность*)
3,1 г/т I.A+3,1 г/т II.A соотношение компонентов смеси 1:1	79	56
3,1 г/т I.B+3,1 г/т II.A соотношение смеси 1:1	69	48
0,8 г/т I.A + 0,8 г/т II.B соотношение смеси 1:1	49	2
3,1 г/т I.B+3,1 г/т II.B соотношение смеси 1:1	90	78

*) рассчитано по формуле Колби (Colby)

Из результатов опытов вытекает, что наблюдавшаяся эффективность во всех смесях выше, чем предварительно рассчитанная по формуле Колби эффективность.

Пример применения 3.

Эффективность относительно *Botrytis cinerea* на перце.

Сеянцы перца сорта "Neusiedler Ideal Elite" опрыскивали до совершенной мокроты после хорошего развития 4 - 5 листков водным раствором активного начала, который готовили из маточного раствора из 10% активного начала, 63% циклогексанона и 27% эмульгатора. На следующий день обработанные растения инокулировали суспензией спор *Botrytis cinerea*, которая содержала $1,7 \times 10^6$

спор/мл в 2%-ном биосолодовом растворе. После этого опытные растения помещали в барокамеру с температурой от 22 до 24°C и с высокой влажностью воздуха. Через 5 дней можно было визуально в % определить степень поражения грибами листьев растений.

Определенные визуально значения процентной доли пораженных листьев пересчитывали в эффективность как % необработанных контрольных растений. Эффективность, равная 0, соответствует такому же поражению, что и на необработанных контрольных растениях, эффективность 100 равна 0% поражения. Ожидаемую эффективность для комбинации активных начал определяли по вышеуказанной формуле Колби и сравнивали с фактической эффективностью.

Необработанные контрольные растения: 72% поражения.

Таблица 3.1

Эффективность отдельного активного начала

Активное начало	Концентрация активного начала в растворе для опрыскивания, г/т	Эффективность в % необработанных контрольных растений
I.A	3,1 0,8	44 3
I.B	3,1	0
II.A	3,1	0
II.B	3,1 0,8	76 0

Таблица 3.2

Эффективность смеси

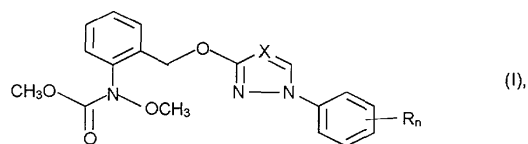
Смесь активных начал	Наблюдаемая эффективность	Ожидаемая эффективность*)
3,1 г/т I.A+3,1 г/т II.A соотн. комп. смеси 1 : 1	86	44
3,1 г/т I.B+3,1 г/т II.A соотн. комп. смеси 1 : 1	72	0
0,8 г/т I.A+0,8 г/т II.B соотн. комп. смеси 1 : 1	30	3
3,1 г/т I.B+3,1 г/т II.B соотн. комп. смеси 1 : 1	93	76

*) рассчитано по формуле Колби

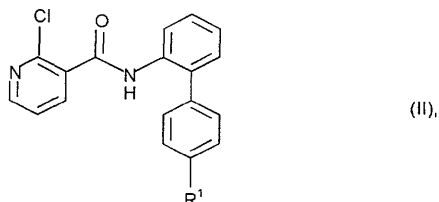
Из результатов опытов вытекает, что наблюдаемая эффективность при всех соотношениях компонентов смеси выше, чем предварительно рассчитанная по формуле Колби эффективность.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Фунгицидная смесь, содержащая в синергистически эффективном количестве карбамат по формуле I



в которой X обозначает СН и N, n имеет значение 0, 1 или 2 и R представляет собой галоген, C₁-C₄-алкил и C₁-C₄-галогеналкил, причем остатки R могут быть различными, если n имеет значение 2, или одну из его солей, или один из его аддуктов, а также анилид по формуле II



в которой R¹ означает фтор или хлор, или одну из его солей, или один из его аддуктов.

2. Фунгицидная смесь по п.1, отличающаяся тем, что весовое соотношение соединения I, его соли или аддукта к соединению II составляет 10:1 до 0,05:2.

3. Способ борьбы с вредными грибами, отличающийся тем, что вредные грибы, их жизненное пространство или подлежащие защите от них растения, семена, почвы, поверхности, материалы или помещения обрабатывают соединением по формуле I, одной из его солей или одним из его аддуктов со-

гласно п.1 и соединением по формуле II согласно п.1.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что соединение по формуле I, одну из его солей или один из его аддуктов согласно п.1 и соединение по формуле II согласно п.1 используют одновременно, а именно совместно или по отдельности, или последовательно друг за другом.

5. Способ по пп. 3 или 4, отличающийся тем, что соединение по формуле I, одну из его солей или один из его аддуктов согласно п.1 применяют в количестве от 0,01 до 2,5 кг/га.

6. Способ по пп.3 или 5, отличающийся тем, что соединение по формуле II согласно п.1 применяют в количестве 0,01 до 10 кг/га.

7. Применение соединения I, одной из его солей или одного из его аддуктов для получения фунгицидно эффективной синергической смеси.

8. Применение соединения II для получения фунгицидно эффективной синергической смеси.

9. Средство по п.1, кондиционированное на две части, причем первая часть содержит соединение по формуле I согласно п.1 в жидком или твердом наполнителе (носителе) и другая часть содержит соединение по формуле II п.1 в жидком или твердом наполнителе.

