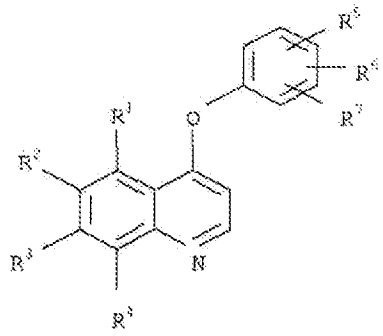
**(19) C2 (11) 72490 (13) UA**

(98) а/с 3, м. Київ, 03037
(85) 2001-07-22
(74) Петров Андрій Володимирович, (UA)
(45) [2005-03-15]
(43) [2001-10-15]
(24) 2005-03-15
(22) 1999-12-11
(12) null
(21) 2001075221
(46) 2005-03-15

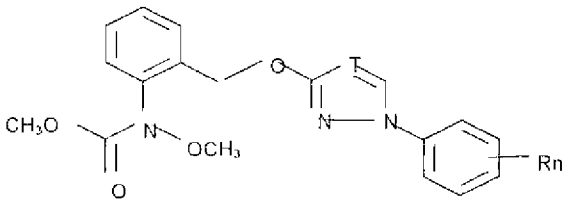
(86) 1999-12-11 PCT/EP99/09812
(30) 198 59 250.7 1998-12-22 DE
(54) ФУНГІЦИДНА СУМІШ ТА СПОСІБ БОРОТЬБИ З ФІТОПАТОГЕННИМИ ГРИБАМИ ФУНГИЦИДНАЯ СМЕСЬ И СПОСОБ БОРЬБЫ С ФИТОПАТОГЕННЫМИ ГРИБАМИ FUNGICIDAL MIXTURE AND A METHOD OF CONTROLLING PHYTOPATHOGENIC FUNGI
(56) WO 98 41094, A, 1998 2 WO 96 18299, A, 1996 2 WO 9740688, A, 1997 2 WO 9740673, A, 1997 2 WO 9854969, A, 1998 2 WO 9603047, A, 1996 2
(71)
(72) AT Шелбергер Клаус AT Шелбергер Клаус AT Шелбергер Клаус DE Шерер Марія DE Шерер Марія DE Scherer, Maria DE Саур Рейнхольд DE Саур Рейнхольд DE Саур Рейнхольд DE Аппель Йозеф DE Аппель Йозеф DE Аппель Йозеф DE Лейндеккер Йоахим DE Лейндеккер Йоахим DE Лейндеккер Йоахим DE Аммерманн Еберхард DE Аммерманн Эберхард DE Ammermann Eberhard DE Гроте Томас DE Гроте Томас DE Grote Thomas DE Лоренц Гізела DE Лоренц Гизелла DE Lorenz Gisela DE Стратхманн Зигфрид DE Стратхманн Зигфрид DE Стратхманн Зигфрид
(73) DE БАСФ АКЦІЄНГЕЗЕЛЛЬШАФТ DE БАСФ АКЦИЕНГЕЗЕЛЛЬШАФТ DE BASF AKTIENGESELLSCHAFT

Изобретение касается фунгицидной смеси, содержащей в качестве активных компонентов

а) соединение формулы I  ,(I)

его N-оксид или одну из ее солей, причем заместители имеют такое значение:

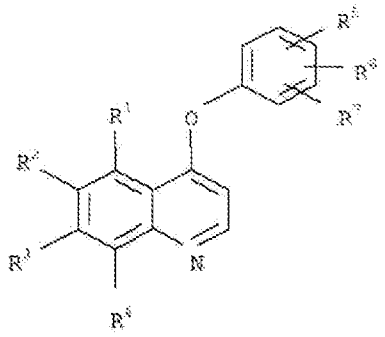
R1, R2, R3, R4 независимо один от другого означают водород, гидрокси, нитро, галоген, $C_1$-$C_4$алкил, $C_1$-$C_4$галогеналкил, $C_1$-$C_4$алкокси, $C_1$-$C_4$галогеналкокси, $C_1$-$C_4$алкилтио, $C_1$-$C_4$галогеналкилтио; R5, R6, R7 независимо один от другого означают: водород, гидрокси, циано, нитро, галоген, $C_1$-$C_7$алкил, $C_1$-$C_7$галогеналкил, $C_1$-$C_7$алкокси, $C_1$-$C_7$галогеналкокси, $C_1$-$C_7$алкилтио, $C_1$-$C_7$галогеналкилтио, $C_1$-$C_7$гидроксиалкил, $C_2$-$C_4$ацил, арил, арилокси, причем остатки с арилом в свою очередь могут иметь от одной до трех групп, выбранных из группы, куда входят: циано, нитро, галоген, $C_1$-$C_4$алкил, $C_1$-$C_4$галогеналкил, $C_1$-$C_4$алкокси, $C_1$-$C_4$галогеналкокси, $C_1$-$C_4$алкилтио и $C_1$-$C_4$галогеналкилтио, и

б) карбаматы формулы II  ,(II)

где T означает CH или N, n имеет значение 0, 1 или 2 и R означает галоген, $C_1$-$C_4$алкил или $C_1$-$C_4$галогеналкил, причем остатки R могут быть различными, если n равно 2,

в синергетично эффективном количестве.

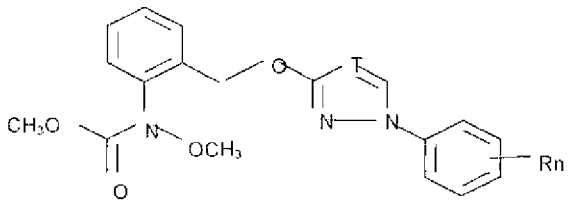
Винахід стосується фунгіцидної суміші, що містить як активні компоненти

а) сполуку формули I  ,(I)

її N-оксид або одну з її солей, причому замісники мають таке значення:

$R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$ незалежно один від одного означають водень, гідрокси, нітро, галоген, $C_1$-$C_4$алкіл, $C_1$-$C_4$галогеналкіл, $C_1$-$C_4$алкокси, $C_1$-$C_4$галогеналкокси, $C_1$-$C_4$алкілтіо, $C_1$-$C_4$галогеналкілтіо;

$R^5$, $R^6$, $R^7$ незалежно один від одного означають: водень, гідрокси, ціано, нітро, галоген, $C_1$-$C_7$алкіл, $C_1$-$C_7$галогеналкіл, $C_1$-$C_7$алкокси, $C_1$-$C_7$галогеналкокси, $C_1$-$C_7$алкілтіо, $C_1$-$C_7$галогеналкілтіо, $C_1$-$C_7$гідроксиалкіл, $C_2$-$C_4$ацил, арил, арилокси, причому залишки з арилом у свою чергу можуть мати від однієї до трьох груп, вибраних із групи, куди входять: ціано, нітро, галоген, $C_1$-$C_4$алкіл, $C_1$-$C_4$галогеналкіл, $C_1$-$C_4$алкокси, $C_1$-$C_4$галогеналкокси, $C_1$-$C_4$алкілтіо й $C_1$-$C_4$галогеналкілтіо, і

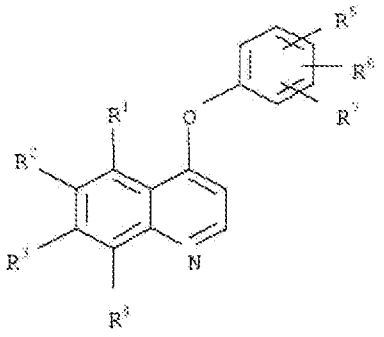
б) карбамати формули II  ,(II)

де T означає CH або N, n має значення 0, 1 або 2 і R означає галоген, $C_1$-$C_4$алкіл або $C_1$-$C_4$галогеналкіл, причому залишки R можуть бути різними, якщо n дорівнює 2,

у синергетично ефективній кількості.

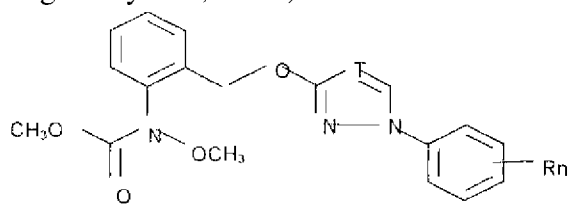
The invention relates to fungicide mixtures containing the following as their active components:

a) a compound of formula (I)



(I),

its N-oxide or one of its salts, wherein the radicals have the following meanings: $R^1$, $R^2$, $R^3$ and $R^4$, independently of each other, represent hydrogen, hydroxy, nitro, halogen, $C_1$-$C_4$-alkyl, $C_1$-$C_4$-alkyl halide, $C_1$-$C_4$-alkoxy, $C_1$-$C_4$-halogenalkoxy, $C_1$-$C_4$-alkylthio and $C_1$-$C_4$-halogenalkylthio; $R^5$, $R^6$ and $R^7$ independently of each other, represent hydrogen, hydroxy, cyano, nitro, $C_1$-$C_7$-alkyl, $C_1$-$C_7$-alkyl halide, $C_1$-$C_7$-alkoxy, $C_1$-$C_7$-halogenalkoxy, $C_1$-$C_7$-alkylthio, $C_1$-$C_7$-halogenalkylthio, $C_1$-$C_7$-hydroxyalkyl, $C_2$-$C_4$-acyl, aryl and aryloxy and the radicals with aryl can carry one to three of the following groups: cyano, nitro, halogen, $C_1$-$C_4$-alkyl, $C_1$-$C_4$-alkyl halide, $C_1$-$C_4$-alkoxy, $C_1$-$C_4$-halogenalkoxy, $C_1$-$C_4$-alkylthio and $C_1$-$C_4$-halogenalkylthio; and b) carbamates of formula (II)

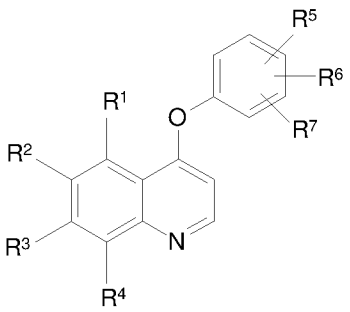



(II),

wherein T means CH or N, n stands for 0, 1 or 2 and R means halogen, $C_1$-$C_4$-alkyl or $C_1$-$C_4$-alkyl halide and the radicals R can be different when n stands for 2, in a synergistically effective quantity.

1. Фунгіцидна суміш, яка містить як активні компоненти:

а) сполуку формули I



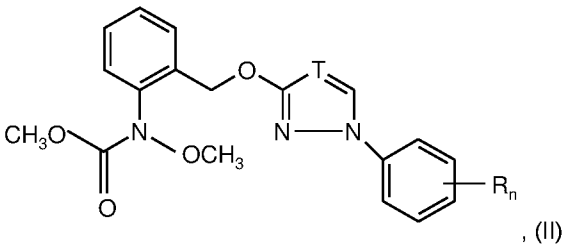
, (I)

її N-оксид або одну з її солей, причому замісники мають таке значення:

$R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$ незалежно один від одного означають водень, гідрокси, нітро, галоген, $C_1$-$C_4$алкіл, $C_1$-$C_4$галогеналкіл, $C_1$-$C_4$алкокси, $C_1$-$C_4$галогеналкокси, $C_1$-$C_4$алкілтіо, $C_1$-$C_4$галогеналкілтіо;

$R^5$, $R^6$, $R^7$ незалежно один від одного означають водень, гідрокси, ціано, нітро, галоген, $C_1$-$C_7$алкіл, $C_1$-$C_7$галогеналкіл, $C_1$-$C_7$алкокси, $C_1$-$C_7$галогеналкокси, $C_1$-$C_7$алкілтіо, $C_1$-$C_7$галогеналкілтіо, $C_1$-$C_7$гідроксіалкіл, $C_2$-$C_4$ацил, арил, арилокси, причому залишки з арилом у свою чергу можуть мати від однієї до трьох груп, вибраних із групи, куди входять: ціано, нітро, галоген, $C_1$-$C_4$алкіл, $C_1$-$C_4$-галогеналкіл, $C_1$-$C_4$алкокси, $C_1$-$C_4$галогеналкокси, $C_1$-$C_4$алкілтіо й $C_1$-$C_4$галогеналкілтіо, і

б) карбамати формули II



, (II)

де T означає CH або N, n має значення 0, 1 або 2 і R означає галоген, $C_1$-$C_4$алкіл або $C_1$-$C_4$галогеналкіл, причому залишки R можуть бути різними, якщо n дорівнює 2,

у синергетично ефективній кількості.

2. Фунгіцидна суміш за п. 1, яка **відрізняється** тим, що вагове співвідношення сполуки формули I і сполуки формули II становить від 20:1 до 1:20.

3. Фунгіцидна суміш за п. 1, яка **відрізняється** тим, що як додатковий активний компонент містить діючу речовину з групи триазолів.

4. Фунгіцидна суміш за п. 1, яка **відрізняється** тим, що як додатковий активний компонент містить діючу речовину з групи, куди входять фенпропіморф, фенпропідин і тридеморф або їхні суміші.

5. Фунгіцидна суміш за будь-яким з пп. 1-3, яка **відрізняється** тим, що як додатковий активний компонент вона містить діючу речовину з групи, куди входять фенпропіморф, фенпропідин і тридеморф або їхні суміші.

6. Фунгіцидна суміш за будь-яким із попередніх пунктів, яка складається з двох частин, причому одна частина містить сполуки I у твердому або рідкому носії, а інша частина містить одну або декілька сполук формули II у твердому або рідкому носії.

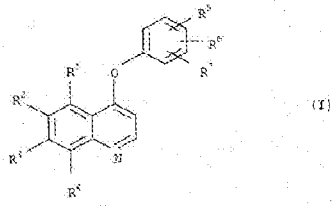
7. Спосіб боротьби з фітопатогенними грибами, який **відрізняється** тим, що фітопатогенні гриби, їхній простір проростання або рослини, насіння, ґрунт, поверхні, матеріали або приміщення, які підлягають захисту від них, обробляють сполукою формули I за п. 1 і сполукою формули II за п. 1.

8. Спосіб за п. 7, який **відрізняється** тим, що сполуку формули I і сполуку формули II застосовують одночасно, а саме разом чи окремо або послідовно.

9. Спосіб за п. 7, який **відрізняється** тим, що фітопатогенні гриби, їхній простір проростання, рослини, насіння, ґрунт, поверхні, матеріали або приміщення, які підлягають захисту від них, обробляють від 0,01 до 0,5 кг/га сполуки формули I за п. 1.

Винахід стосується фунгіцидної суміші, що містить

а) сполуку формули I,



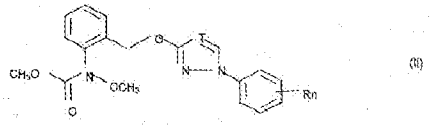
(I)

її N-оксид або одну з її солей, причому замісники мають таке значення:

$R^1$,$R^2$,$R^3$,$R^4$ незалежно один від одного означають водень, гідрокси, нітро, галоген, $C_1$-$C_4$алкіл, $C_1$-$C_4$галогеналкіл, $C_1$-$C_4$-алкокси, $C_1$-$C_4$галогеналкокси, $C_1$-$C_4$алкілтіо, $C_1$-$C_4$галогеналкілтіо;

$R^5$,$R^6$,$R^7$ незалежно один від одного: означають водень, гідрокси, ціано, нітро, галоген, $C_1$-$C_7$алкіл, $C_1$-$C_7$галогеналкіл, $C_1$-$C_7$-алкокси, $C_1$-$C_7$галогеналкокси, $C_1$-$C_7$алкілтіо, $C_1$-$C_7$галогеналкілтіо, $C_1$-$C_7$гідроксиалкіл, $C_2$-$C_4$ацил, арил, арилокси, причому залишки з акрилом у свою чергу можуть мати від однієї до трьох груп, вибраних із групи, куди входять: ціано, нітро, галоген, $C_1$-$C_4$алкіл, $C_1$-$C_4$-галогеналкіл, $C_1$-$C_4$алкокси, $C_1$-$C_4$галогеналкокси, $C_1$-$C_4$-алкілтіо та $C_1$-$C_4$галогеналкілтіо, й

б) сполуку формули II,



(II)

де T означає CH або N, n має значення 0, 1 або 2 і R означає галоген, $C_1$-$C_4$алкіл або $C_1$-$C_4$алогеналкіл, причому залишки R можуть бути різними, якщо n дорівнює 2,

у синергетично ефективній кількості.

Крім того, винахід стосується способу боротьби з фітопатогенними грибами сполуками формули I і сполук формули I або їхніх синергетичних сумішей, які їх містять, а також застосування сполук I, відповідно, сполук II для одержання таких сумішей.

Сполуки формули I, їхні фунгіцидні суміші та їхнє виготовлення відомі з US-A 5 240 940, а також з публікації j ACS Sympos. Ser. 443, стор. 538 до стор. 552(1991).

Сполуки формули II, їхнє одержання і дія проти фітопатогенних грибів відомі з літературних джерел (див. W0-A 96/01,256 і 96/01,258).

При обліку зниження норм витрат й поліпшення та розширення спектра дії відомих сполук даний винахід має завдання розробити суміші, які при знижених загальних кількостях дійових речовин забезпечують поліпшену дію проти фітопатогенних грибів (синегитичні суміші).

Відповідно до цього були розроблені наведені вище суміші. Крім того, було встановлено, що при одночасному, а саме спільному або нарізному застосуванні сполук I і сполук II або при послідовному застосуванні сполук I і сполук И можна ефективніше боротися з фітопатогенними грибами, ніж окремо сполукою I або II.

Сполуки I, відповідно, II внаслідок основної характеристики циклічного атома азоту, відповідно, угруповання NH у стані утворювати солі з неорганічними або органічними кислотами з іонами металів.

Прикладами неорганічних кислот є такі галогеноводневі кислоти, як фтороводнева кисота, хлороводнева кислота, бромоводнева кислота й йодоводнева кислота, сірчана кислота, фосфорна й азотна кислоти або вугільна кислота.

Як органічні кислоти придатні, наприклад, мурашина кислота, вугільна кислота й алканові кислоти, такі, як оцтова, трифтороцтова, трихлороцтова та пропіонова кислоти, а також гліколева кислота, тіоціанова кислота, молочна кислота, бурштинова кислота, лимонна кислота, бензойна кислота, корична кислота, щавлева кислота, алкіл сульфокислоти (сульфокислоти з лінійними або розгалуженими алкіловими залишками з 1 до 20 атомами вуглецю), арилсульфокислоти або арилдисульфокислоти (ароматичні радикали, такі, як феніл і нафтил, що несуть одну або дві групи сульфокислот), алкілфосфонові кислоти (фосфонові кислоти з лінійними або розгалуженими алкільними залишками з 1 до 20 атомами вуглецю), арилфосфонові кислоти або арилдифосфонові кислоти (ароматичні радикали, такі, як феніл і нафтил, що несуть один або два залишки фосфонової кислоти), причому алкільні, відповідно, арильні залишки можуть нести інші замісники, наприклад, п-толуолсульфокислоту, саліцилову кислоту, п-аміносаліцилову кислота, 2-феноксибензойну кислоту, 2-ацетоксибензойну кислоту тощо.

Як іони металів придатні, зокрема, іони елементів другої головної групи, насамперед, кальцій і магній, третьої й четвертої головної групи, зокрема, алюміній, олово та свинець, а також іони елементів з першої до восьмої підгрупи, насамперед хром, марганець, залізо, кобальт, нікель, мідь, цинк і т.ін.. особливо бажані іони металів елементів підгруп четвертого періоду. Метали можуть бути в разі потреби з різною, властивою їм валентністю.

Сполуки формули I можуть переводитися відомим самим по собі способом у N-оксиди (порівн. US-A 5 240 940).

Сполуки формули II щодо зв'язку C=Y, відповідно C=CH або подвійного C=M-зв'язку можуть бути в конфігурації E- або Z (щодо функції карбонової кислоти). Відповідно до цього в сумішах за винаходом вони можуть застосовуватися або як чисті E-, або Z-ізомери, або як суміші E/Z-ізомерів. Перевага віддається сумішам E/Z-ізомерів або Z-ізомеру, причому Z-ізомер кращий.

Подвійні зв'язки C=N оксимефірних угруповань у бічному ланцюзі сполук формули II можуть

бути як чисті E-або Z-ізомери або як суміші E/Z-ізомерів. Сполуки формули И можуть застосовуватися в сумішах за винаходом як суміші ізомерів, так і як чисті ізомери. При врахуванні їх застосування оптимальніші сполуки формули II, у яких кінцеві оксимефірні угруповання бічного ланцюга є в цис-конфігурації ($OCH_3$ до $COOCH_3$).

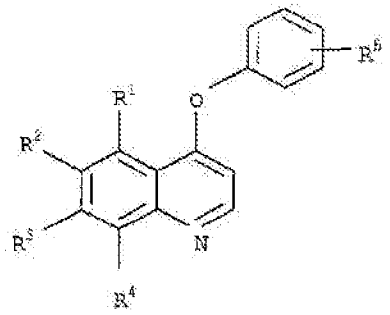
Кращими для фунгіцидних сумішей за винаходом є сполуки формули I, їхні солі або N-оксиди, при яких замісники мають таке значення:

$R^1$,$R^2$,$R^3$,$R^4$ означають незалежно один від одного водень, галоген, $C_1$-$C_2$-алкіл, $C_1$-$C_2$галогеналкіл, $C_1$-$C_2$алкокси, $C_1$-$C_2$галогеналкокси або $C_1$-$C_2$галкілтіо;

$R^5$,$R^6$,$R^7$ означають незалежно один від одного водень, нітро, ціано, галоген, $C_1$-$C_4$алкіл, $C_1$-$C_4$алогеналкіл, $C_1$-$C_4$алкокси або феніл.

З урахуванням застосовності як співкомпонентів суміші оптимальні сполуки Ia відповідно до такої таблиці 1.

Таблиця 1



(Ia)

| № | $R^1$ | $R^2$ | $R^3$ | $R^4$ | $R^5$ |
|---|---|---|---|---|---|
| I.1 | H | H | Cl | H | 2-F |
| I.2 | H | H | Cl | H | 2-$C(CH_3)_3$ |
| I.3 | H | H | Cl | H | 2-$CH_3$ |
| I.4 | H | H | Cl | H | 2-$OCH_3$ |
| I.5 | H | H | Cl | H | 3-F |
| I.6 | H | H | Cl | H | 3-Cl |
| I.7 | H | H | Cl | H | 3-$CF_3$ |
| I.8 | H | H | Cl | H | 3-CN |
| I.9 | H | H | Cl | H | 3-$OCH_3$ |
| I.10 | H | H | Cl | H | 3-феніл |
| I.11 | H | H | Cl | H | 4-Cl |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| I.12 | H | H | Cl | H | 4-Br |
| I.13 | H | H | Cl | H | 4-$CF_3$ |
| I.14 | H | H | Cl | H | 4-$CH_3$ |
| I.15 | H | H | Cl | H | 4-$CH(CH_3)_2$ |
| I.16 | H | H | Cl | H | 4-CN |
| I.17 | H | H | Cl | H | 2-Cl-4-F |
| I.18 | H | H | Cl | H | 2,4-ди-Br |
| I.19 | H | H | Cl | H | 2,4-ди-$NO_2$ |
| I.20 | H | H | Cl | H | 2-$CH_3$-4-F |
| I.21 | H | H | Cl | H | 2,6-ди-F |
| I.22 | H | H | Cl | H | 2,4,6-три-$CH_3$ |
| I.23 | F | H | H | H | 4-F |
| I.24 | Cl | H | H | H | 4-F |
| I.25 | $NO_2$ | H | H | H | 4-F |
| I.26 | H | F | H | H | 4-F |
| I.27 | H | Cl | H | H | 4-F |
| I.28 | H | $CH_3$ | H | H | 4-F |
| I.29 | H | $NO_2$ | H | H | 4-F |
| I.30 | H | $OC_2H_5$ | H | H | 4-F |
| I.31 | H | H | F | H | 4-F |
| I.32 | H | H | Cl | H | 4-F |
| I.33 | H | H | Br | H | 4-F |
| I.34 | H | H | $NO_2$ | H | 4-F |
| I.35 | H | H | $OCF_3$ | H | 4-F |
| I.36 | H | H | $C_2H_5$ | H | 4-F |
| I.37 | H | H | $SCF_3$ | H | 4-F |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| I.38 | H | H | O-$C_2H_5$ | H | 4-F |
| I.39 | H | H | H | F | 4-F |
| I.40 | H | H | H | Cl | 4-F |
| I.41 | H | H | H | CF3 | 4-F |
| I.42 | F | H | F | H | 4-F |
| I.43 | O-$CH_3$ | H | O-$CH_3$ | H | 4-F |
| I.44 | Cl | F | H | H | 4-F |
| I.45 | Cl | Cl | H | H | 4-F |
| I.46 | Cl | $CH_3$ | H | H | 4-F |
| I.47 | H | Br | H | Cl | 4-F |
| I.48 | H | Cl | H | OH | 4-F |
| I.49 | H | O-$CH_3$ | H | $NO_2$ | 4-F |
| I.50 | H | F | Cl | H | 4-F |
| I.51 | H | $CH_3$ | Cl | H | 4-F |
| I.52 | H | H | Cl | Cl | 4-F |
| I.53 | Cl | H | H | Cl | 4-F |
| I.54 | Cl | F | Cl | H | 4-F |
| I.55 | H | H | Cl | CN | 4-F |
| I.56 | Cl | $CH_3$ | Cl | H | 4-F |
| I.57 | Cl | Cl | Cl | H | 4-F |
| I.58 | Cl | Cl | Cl | Cl | 4-F |
| I.59 | H | H | H | Cl | 2-F-4-Br |
| I.60 | H | H | H | Cl | 2,3-ди-$CH_3$ |
| I.61 | H | H | H | Cl | 2-F-4-Cl |
| I.62 | H | H | H | Cl | 2,4-Ди-Cl-6-F |
| I.63 | H | H | H | Cl | 2,4-ди-F |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| I.64 | H | H | H | Cl | 2,4-ди-$CH_3$ |
| I.65 | H | H | H | Cl | 2-$C_2H_5$ |
| I.66 | H | H | H | Cl | 2-$CH_3$-4-F |
| I.67 | H | H | H | Cl | 3-$CH_3$-4-Cl |
| I.68 | H | H | Cl | H | H |
| I.69 | Cl | H | Cl | H | H |
| I.70 | H | H | Cl | H | 4–$C(CH_3)_3$ |

Оптимальні сполуки Ia відповідно до таблиці 2, а також гідрохлорид і N-оксид наведеного в цій таблиці сполуки 8.

Таблиця 2

| № | $R^1$ | $R^2$ | $R^3$ | $R^4$ | $R^5$ |
|---|---|---|---|---|---|
| I.71 | H | H | Cl | H | 2-Cl |
| I.72 | H | H | Cl | H | 2-Br |
| I.73 | H | H | Cl | H | 2-CN |
| I.74 | H | H | Cl | H | 2-$CF_3$ |
| I.75 | H | H | Cl | H | 2-$NO_2$ |
| I.76 | H | H | Cl | H | 4-F |
| I.77 | H | H | Cl | H | 2,4-di-F |
| I.78 | Cl | H | Cl | H | 4-F |
| I.79 | H | H | H | Cl | 2-Cl-4–F |
| I.80 | $CH_3$ | H | $CH_3$ | H | 4–F |

Вищенаведені сполуки формули Ia відомі з US-A 5 240 940 і/або з публікації ACS Sympos. Ser. 443, стор. 538 до 552 (1991). Сполука I.78 з таблиці 2 відома під загальноприйнятою назвою квіноксифен.

Для фунгіцидних сумішей за винаходом оптимальні сполуки II, у яких T і R мають наведене в таблиці 3 значення.

Таблиця 3:

| № | T | $R_n$ |
|---|---|---|
| II.1 | N | 2-F |
| II.2 | N | 3-F |
| II.3 | N | 4-F |
| II.4 | N | 2-Cl |
| II.5 | N | 3-Cl |
| II.6 | N | 4-Cl |
| II.7 | N | 2-Br |
| II.8 | N | 3-Br |
| II.9 | N | 4-Br |
| II.10 | N | 2-$CH_3$ |
| II.11 | N | 3-$CH_3$ |
| II.12 | N | 4-$CH_3$ |
| II.13 | N | 2-$CH_2CH_3$ |
| II.14 | N | 3-$CH_2CH_3$ |
| II.15 | N | 4-$CH_2CH_3$ |

| | | |
|---|---|---|
| II.16 | N | 2-$CH(CH_3)_2$ |
| II.17 | N | 3-$CH(CH_3)_2$ |
| II.18 | N | 4-$CH(CH_3)_2$ |
| II.19 | N | 2-$CF_3$ |
| II.20 | N | 3-$CF_3$ |
| II.21 | N | 4-$CF_3$ |
| II.22 | N | 2,4-$F_2$ |
| II.23 | N | 2,4-$Cl_2$ |
| II.24 | N | 3,4-$Cl_2$ |
| II.25 | N | 2-Cl, 4-$CH_3$ |
| II.26 | N | 3-Cl, 4-$CH_3$ |
| II.27 | CH | 2-F |
| II.28 | CH | 3-F |
| II.29 | CH | 4-F |
| II.30 | CH | 2-Cl |
| II.31 | CH | 3-Cl |
| II.32 | CH | 4-Cl |
| II.33 | CH | 2-Br |
| II.34 | CH | 3-Br |
| II.35 | CH | 4-Br |
| II.36 | CH | 2-$CH_3$ |
| II.37 | CH | 3-$CH_3$ |
| II.38 | CH | 4-$CH_3$ |
| II.39 | CH | 2-$CH_2CH_3$ |
| II.40 | CH | 3-$CH_2CH_3$ |
| II.41 | CH | 4-$CH_2CH_3$ |

| | | |
|---|---|---|
| II.42 | CH | 2-$CH(CH_3)_2$ |
| II.43 | CH | 3-$CH(CH_3)_2$ |
| II.44 | CH | 4-$CH(CH_3)_2$ |
| II.45 | CH | 2-$CF_3$ |
| II.46 | CH | 3-$CF_3$ |
| II.47 | CH | 4-$CF_3$ |
| II.48 | CH | 2,4-$F_2$ |
| II.49 | CH | 2,4-$Cl_2$ |
| II.50 | CH | 3,4-$Cl_2$ |
| II.51 | CH | 2-Cl, 4-$CH_3$ |
| II.52 | CH | 3-Cl, 4-$CH_3$ |

Оптимальні сполуки 11.12, N.23, II.32 і II.38.

В окремих випадках перевага надається рішенню, при якому поряд з фунгіцидними дійовими речовинами I і II застосовуються ще інші фунгіцидні дійові речовини, особливо слід згадати дійові речовини з групи азолів або похідні морфоліну й піперидину.

Як азоли найбільш прийнятні подані нижче сполуки:

бромуконазол, Proc. Br. Crop Prot. Conf.-Pests Dis., 5-6, 439 (1990); ципроконазол, US-A 4,664,696; дифеноконазол GB-A 2,098,607;

диніконазол, CAS RN [83657-24-3];

епоксиконазол, EP-A 196 038;

фенбуконазол (пропонується), EP-A 251 775;

флуквінконазол, Proc. Br. Crop Prot. Conf.-Pests Dis., 5-3, 411 (1992);

флузилазол, Proc. Br. Crop Prot. Conf.-Pests Dis., 1, 413 (1984);

гексаконазол, CAS RN [79983-71-4];

метконазол, Proc. Br. Crop Prot. Conf.-Pests Dis., 5-4, 419 (1992);

прохлораз, US-A 3,991,071;

пропіконазол, GB-A 1,522,657;

тебуконазол, US-A 4,723,984;

тетраконазол, Proc. Br. Crop Prot. Conf.-Pests Dis., 1, 49 (1988);

трифлумізол, JP-A 79/119,462

флутрафол, CAS RN [76674-21-0]

міклобутаніл, CAS RN [88671-89-0].

Особливо бажаним співкомпонентом суміші є епоксиконазол.

Кількісне співвідношення триазолів до сполук I і II у таких потрійних сумішах лежить у діапазоні від 20:1 до 1:20, оптимально від 10:1 до 1:10.

Як похідні морфоліну, відповідно, піперидину використовуються, зокрема, відомі дійові речовини тридеморф, фенпропідин, відповідно, фенпропіморф, які можна придбати на ринку. Особливо бажаний при цьому фенпропіморф.

Кількісне співвідношення похідних морфоліну, відповідно піперидину до сполук I і II становить загалом від 50:1 до 1:10, оптимально від 25:1 до 1:1.

І нарешті, в окремих випадках переважним є застосування четвертинних сумішей, що поряд зі сполуками I і II містять триазол і одне похідне морфоліну, відповідно, піперидину. При цьому варто назвати суміш зі сполук I (зокрема, сполуки 1.78 з таблиці 2), сполука II (переважно сполуки II.32,10 відповідно, II.38 з таблиці 3), епоксиконазол і фенпропіморф.

Оптимально при виготовленні сумішей застосовувати чисті дійові речовини I і II, до яких у разі потребі можуть домішувати інші дійові речовини проти фітопатогенних грибів або інших шкідників, таких, як комахи, павукоподібні або нематоди, або ж гербіцидні чи росторегулювальні дійові речовини або добрива.

Суміші сполук I іІІ, відповідно, застосування сполук I і II одночасно спільно або окремо, відрізняються прекрасною дією проти широкого спектра фітопатогенних грибів, зокрема з класу аскоміцетів, базидіоміцетів, фікоміцетів і дейтероміцетів. Вони можуть мати частково системну активність і тому можуть застосовуватися так само як листяні, так і як фунтові фунгіциди.

Особливе значення вони мають при боротьбі з багатьма грибами на різних культурних рослинах, таких, як

бавовник, овочеві культури (наприклад, огіркові, бобові й гарбузові культури), ячмінь, дернина, овес, кава, кукурудза, фруктові, рис, жито, соя, пшениця, виноградні лози, декоративні рослини, цукрова тростина, а також на багатьох видах насіння.

Зокрема, вони придатні для боротьби з такими фітопатогенними грибами: Erysiphe graminis (справжня борошниста роса) на зернових культурах, Erysiphe cichoracearum і Sphaerotheca fuliginea на гарбузових культурах, Podosphaera leucotricha на яблуневих, Uncinula necator на виноградній лозі, види Puccinia на зернових культурах, види Rhizoctonia на бавовнику, рисі й дернині, Ustilago-Arten на зернових і цукровій тростині, Venturia inaequalis (парші) на яблуневих, види Helminthosporium на зернових, Septoria nodorum на пшениці, Botrytis cinerea (сіра гниль) на полуницях, овочевих, декоративних рослинах і виноградній лозі, Cercospora arachidicola на арахісі, Pseudocercosporella herpotrichoides на пшениці і ячмені, Pyricularia oryzae на рисі, Phytophthora infestans на картоплі і томатах, Plasmopara viticola на виноградній лозі, види Pseudoperonospora на хмелі й огірках, види Alternaria на овочевих і фруктових культурах, види Mycosphaerella на бананах, а також види Fusarium і Verticillium.

Крім того, вони придатні для захисту матеріалів (наприклад, захисту деревини), наприклад, проти Paecilomyces variotii.

Сполуки I і II застосовуються у ваговому співвідношенні від 50:1 до 0,1:1, оптимально від 25:1 до 0,5:1, зокрема, від 10:1 до 1:1.

Норми витрати сумішей за винаходом становлять залежно від бажаного ефекту від 0,01 до 3 кг/га, оптимально від 0,1 до 1,5 кг/га, зокрема, від 0,4 до 1,0 кг/га.

Норми витрати для сполук I становлять при цьому від 0,01 до 0,5 кг/га, оптимально від 0,05 до 0,5 кг/га, зокрема, від 0,05 до 0,2 кг/га.

Норми витрати сумішей за винаходом для сполук II становлять залежно від бажаного ефекту від 0.005 до 0.5 кг/га, оптимально від 0.05 до 0.5 кг/га, зокрема, від 0.05 до 0.2 кг/га.

При обробляннні посівного зерна загалом застосовують норми витрати сумішей від 0,001 до 50 г/кг посівного зерна, оптимально від 0,01 до 10 г/кг, зокрема, від 0,01 до 8 г/кг.

При боротьбі з фітопатогенними грибами на рослинах роздільне або спільне оброблення сполуками I і II або сумішами зі сполук I і II роблять шляхом оприскування або запилення насіння, рослин або ґрунту перед чи після посіву рослин або перед чи після проросту рослин.

Фунгіцидні синергитичні суміші за винаходом, відповідно сполуки I і II можуть готуватися, наприклад, у формі розчинів, призначених для безпосереднього оприскування, порошків або суспензій у формі висококонцентрованих водяних,, масляних або будь-яких інших суспензій, дисперсій, емульсій, масляних дисперсій, паст, препаратів для опилювання, препаратів для опудрування або гранулятів і можуть застосовуватися шляхом оприскування, дрібнокраплинного оприскування, опилювання, опудрування або поливу. Технологія оброблення й використовувані форми залежать від мети застосування, але у усіх випадках слід забезпечити максимально тонкий і рівномірний розподіл сумішей за винаходом.

Препаративні форми одержують відомим способом, наприклад, додаванням розчинників і/або наповнювачів. До препаративних форм домішують звичайно інертні добавки, такі, як емульгатори або диспергатори.

Як поверхнево-активні речовини придатні лужні, лужно-земельні, амонієві солі ароматичних,· сульфокислот, наприклад, лінгнінсульфокислоти, фенолсульфокислоти, нафталінсульфокислоти, дибутилнафталінсуль фокислоти, а також кислот жирного ряду, алкілсульфонатів і алкіларилсульфонатів, алкілсульфатів, лаурилефірсульфатівсульфатів і сульфатів спиртів жирного ряду, а також солі сульфатированих гекса -,гепта - й октадеканолів або глікольефірів спирту жирного ряду, продукти конденсації сульфонованого нафталіну або його похідних з формальдегідом, продукти конденсації нафталіну, відповідно нафталінсульфокислот з фенолом або формальдегідом, поліоксиетиленоктилфенольний ефір, етоксилований ізооктил -, октил - або нонілфенол, алкілфенол - або трибутилфенілполігліколевий ефір, алкіларилполіефірні спирти, ізотридециловий спирт, конденсати оксиду етилену спирту жирного ряду, етоксилована касторова олія, поліоксиетиленалкіловий ефір або поліоксипропілен, поліглікольефірний ацетат лаурилових спиртів, складний ефір сорбіту, лігнінсульфітні відпрацьовані луги або метилцелюлоза.

Порошок, препарат для розпилення й опудрування можна одержати за допомогою змішання чи спільного розмелу сполук I і II або сумішей зі сполук I і II із твердим наповнювачем.

Гранулят (наприклад, покритий, просочений або гомогенний) одержують звичайно за допомогою сполуки дійової речовини або дійових речовин із твердим наповнювачем.

Наповнювачами, відповідно, твердими носіями служать, наприклад, мінеральні землі, такі, як силікагель, кремнієві кислоти, силікати, тальк, каолін, вапняк, вапно, крейда, болюс, лес, глина, доломіт, діатомова земля, сульфат кальцію, сульфат магнію, оксид магнію, розмелені пластмаси, а також такі добрива, як сульфати амонію, фосфати амонію, нітрати амонію, сечовини й рослинні продукти, такі, як наприклад, борошно зернових культур, борошно деревної кори, деревне борошно та борошно горіхової шкаралупи, целюлозний порошок або інші тверді наповнювачі.

Препаративні форми містять загалом 0,1 до 95 мас. % оптимально 0, 5 до 90 мас. % сполук I і II, відповідно, суміші зі сполук I і II. Дійові речовини застосовуються при цьому з чистотою від 90% до 100%, оптимально 95% до 100% (за спектром ЯМР або ЖХВД).

Застосування сполук f і II, сумішей або відповідних препаративних форм здійснюється таким чином, що фітопатогенні гриби, їхній простір проростання (біотоп) або рослини, які підлягають захисту від них, насіння, фунт, поверхні, матеріали або приміщення обробляють фунгіцидно ефективною кількістю суміші, відповідно сполуками I і II при роздільному внесенні. Обробляти можна перед або після ураження фітопатогенними грибами.

Фунгіцидну активність сумішей за винаходом можна показати на таких дослідах:

Дійові речовини готують окремо або спільно як 10 %-а емульсія в суміші з 70 мас . % циклогексанону, 20 мас. % Nekanil® LN (Lutensol® AP6, змочувальний агент з емульгувальною і диспергувальною дією на базі

етоксилованих алкілфенолів) і 10 мас. % Emulphor® EL (Emulan® EL, емульгатор на базі етоксилованих жирних спиртів) і залежно від бажаної концентрації розводять водою.

Оцінюють за кількістю ураженої поверхні листків у відсотках. Ці процентні значення перераховують в ефективність. Очікувану ефективність сумішей дійових речовин визначають за формулою Колбі [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] і порівнюють зі спостережуваною ефективністю.

Формула Колбі;

$E = x + y + z - x - yz/100$

E очікувана ефективність, виражена в % необробленого контролю, при застосуванні суміші з дійових речовин А, Б і В з концентраціями а, б і в.

x ефективність, виражена в % необробленого контролю, при застосуванні дійової речовини А з концентрацією а.

y ефективність, виражена в % необробленого контролю, при застосуванні дійової речовини Б з концентрацією б.

z ефективність, виражена в % необробленого контролю, при застосуванні дійової речовини В з концентрацією в.

Ефективність (W) визначають за формулою Аббота:

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

де

α відповідає ураженню грибами в % на оброблених рослинах і β відповідає ураженню грибами в % на необроблених (контрольних) рослинах

За ефективності, що дорівнює 0, ураження оброблених рослин відповідає ефективності ураження необроблених контрольних рослин; за ефективності, що дорівнює 100, оброблені рослини не мають ураження.

Приклад застосування 1 - Ефективність борошнистої роси на пшениці.

Листя вирощених у горщиках рослин сорту "Канцлер" оприскували до утворення крапель водяною суспензією, приготовленої з вихідного розчину, що містить 10 % дійової речовини, 63 % циклогексанону і 27 % емульгатора і 24 години після підсихання набризканого шару запилюють спорами пшеничної борошнистої роси (Erysiphe graminis forma specialis tritici). Після цього рослини поміщають у камеру при температурі між 20°C і 24°C і відносній вологості повітря 60 - 90% на 7 днів. Потім візуально визначають ступінь ураження на листі.

Візуальні значення ступеня ураження рослин перераховують в ефективність як % необробленого контролю. Ефективність 0 означає таке ж ураження, що й у необробленому контролі, ефективність 100 відповідає нульовому ураженню. Очікувану ефективність сумішей дійових речовин визначають за формулою (Colby, S. R. (Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations", Weeds, 15, стор. 20 - 22, 1967) і порівнюють зі спостережуваною ефективністю.

Як компонент II застосовують сполуки II.23, II.32 і II.38 з таблиці 3. Результати дослідів можна бачити з нижченаведених таблиць 4 і 5:

Таблиця 4

| Приклад | Дійова речовина | Концентрація в міл. част. | Ефективність у % необробл. контролю |
|---|---|---|---|
| 1V | без | (90% ураження) | 0 |
| 2V | Сполука I.78 (загальноп. назва: квіноксифен) | 1<br>0,25<br>0,06 | 33<br>0<br>0 |
| 3V | Сполука II.23 | 4<br>1<br>0,25<br>0,06 | 78<br>67<br>11<br>0 |
| 4V | Сполука 11.32 | 1<br>0,25<br>0,06 | 67<br>11<br>0 |
| 5V | Сполука 11.38 | 4<br>1<br>0,25<br>0,06 | 78<br>67<br>11<br>0 |

Таблиця 5

| Приклад | Суміш за винаходом (концентрація в міл. част.) | Встановлена ефективність | Розрахована ефективність* |
|---|---|---|---|
| 6 | 1 міл. част. 1.78 + | 93 | 78 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| | 1 міл. част. II.23 | | |
| 7 | 0,25 міл. част. I.78 + 0,25 міл. част. II.23 | 44 | 11 |
| 8 | 0,06 міл. част. 1.78 + 0,06 міл. част. II.23 | 21 | 0 |
| 9 | 1 міл. част. I.78 + 4 міл. част. II.23 | 97 | 85 |
| 10 | 0,25 міл. част. I.78 + 1 міл. част. II.23 | 94 | 67 |
| 11 | 1 міл. част. 1.78 + 0,25 міл. част. II.23 | 56 | 41 |
| 12 | 0,25 міл. част. I.78 + 0,06 міл. част. II.23 | 21 | 0 |
| 13 | 1 міл. част, I.78 + 1 міл. част. II.32 | 94 | 78 |
| 14 | 0,25 міл. част. I.78 + 0,25 міл. част. II.32 | 56 | 11 |
| 15 | 0,06 міл. част. I.78 + 0,06 міл. част. II.32 | 21 | 0 |
| 16 | 0,06 міл. част. I.78 + 0,25 міл. част. II.32 | 32 | 11 |
| 17 | 1 міл. част. I.78 + 0,25 міл. част. II.32 | 78 | 41 |
| 18 | 0,25 міл. част. I.78 + 0,06 міл. част. II.32 | 21 | 0 |
| 19 | 1 міл. част. I.78 + 1 міл. част. II.38 | 93 | 78 |
| 20 | 0,25 міл. част. I.78 + 0,25 міл. част. II.38 | 32 | 11 |
| 21 | 0,06 міл. част. 1.78 + 0,06 міл. част. II.38 | 21 | 0 |
| 22 | 1 міл. част. I.78 + 4 міл. част. II.38 | 100 | 85 |
| 23 | 1 міл. част. I.78 + 0,25 міл. част. II.38 | 67 | 41 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 24 | 0,25 міл. част. I.78 + 0,06 міл. част. II.38 | 21 | 0 |

* розраховано за формулою Колбі

З результатів дослідів видно, що встановлена ефективність усіх співвідношень суміші вища, ніж ефективність, розрахована за формулою Колбі.