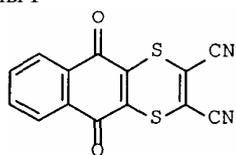
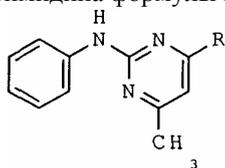


Настоящее изобретение относится к фунгицидным смесям, содержащим
А) соединение формулы I



I

и В) производное пириимидина формулы II



II

в которой R означает метил, циклопропил или 1-пропинил, в синергически эффективном количестве.

Кроме того, изобретение относится к способу борьбы с фитопатогенными грибами смесями соединений формул I и II и к применению соединений формул I и II для получения подобных смесей.

Соединения формулы I (общепринятое наименование: дитианон), а также способ их получения описаны в GB-A 857 383.

Соединения формулы II, их получение и их активность против фитопатогенных грибов также известны из следующих литературных источников:

Соединение №	R	Общеприн. наименование	Источники
II-1	метил	пириметанил	DD-A 151 404
II-2	циклопропил	ципродинил	EP-A 310 550
II-3	1-пропинил	мепанипирим	EP-A 224 339

Принимая во внимание снижение норм расхода и расширение спектра действия известных соединений, задачей, лежащей в основе настоящего изобретения является разработка смесей, которые при сниженном общем количестве применяемых действующих веществ улучшают действие против фитопатогенных грибов (синергические смеси).

В соответствии с этим были разработаны вышеприведенные смеси. Кроме того, было установлено, что при одновременном совместном или раздельном применении соединений I и II или при применении соединений I и II последовательно можно лучше бороться с фитопатогенными грибами, чем отдельными соединениями.

Обычно применяются смеси соединения I с одним производным пириимидина II. Однако преимущество могут давать смеси соединения I с двумя или более производными пириимидина II.

Особенно предпочтительны соединения II-1 и II-2.

Соединения II-1 до II-3 вследствие их основного характера в состоянии образовывать соли или аддукты с органическими или неорганическими кислотами или с ионами металлов.

Примерами для органических кислот при этом являются галогенводородные кислоты, такие, как фторводородная, хлорводородная, бромводородная и йодводородная кислота, серная кислота, фосфорная кислота, углеродная кислота и азотная кислота.

В качестве органических кислот пригодны, например, муравьиная кислота и алкновые кислоты, такие, как уксусная кислота, трифторуксусная кислота, трихлоруксусная кислота и пропионовая кислота, а также гликолевая кислота, тиоциановая кислота, молочная кислота, янтарная кислота, лимонная кислота, бензойная кислота, коричная кислота, щавелевая кислота, алкисульфокислоты (сульфокислоты с неразветвленными и разветвленными алкильными остатками с атомами углерода от 1 до 20), арилсульфокислоты или арилдисульфокислоты (ароматические остатки, такие, как фенил и нафтил, которые имеют одну или две сульфокислотные группы), алкилфосфоновые кислоты (фосфоновые кислоты с неразветвленными или разветвленными алкильными остатками с атомами углерода от 1 до 20), арилфосфоновые кислоты или арилдифосфоновые кислоты (ароматические остатки, такие, как фенил и нафтил, которые имеют один или два фосфоновокислотных остатка), причем алкильные, соответственно, арильные остатки могут иметь другие заместители, например, п-толуолсульфокислота, салициловая кислота, п-аминосалициловая кислота, 2-феноксibenзойная кислота, 2-ацетоксibenзойная кислота и т.п.

В качестве ионов металлов пригодны, в частности, ионы элементов второй главной группы, в частности, кальция или магния, третьей и четвертой групп, в частности, алюминия, олова и свинца, а также от первой до восьмой побочных групп, в частности, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка и др., особенно предпочтительны ионы металлов элементов побочных групп четвертого периода. Металлы могут при этом иметься с различной, присущей им валентностью.

Предпочтительно для получения смесей применяют чистые вещества I и II, к которым могут быть примешаны другие действующие вещества против фитопатогенных грибов или других вредителей, на-

пример инсектов, паукообразных или нематодов, или гербицидные и регулирующие рост действующие вещества или удобрения.

Смеси из соединений I и II, соответственно, соединения I и II, применяемые одновременно, совместно или отдельно, характеризуются прекрасным действием против широкого спектра фитопатогенных грибов, в частности из класса аскомицетов, базидиомицетов, фикомицетов и дейтеромицетов. Они имеют частично системную активность и поэтому могут применяться также как листовые и почвенные фунгициды.

Особое значение они имеют при борьбе со множеством грибов на различных культурных растениях, таких, как хлопчатник, овощные культуры (например, огурцовые, бобовые и тыквенные культуры), ячмень, дернина, овес, банановые, кофе, кукуруза, фруктовые, рис, рожь, соя, пшеница, виноградные лозы, декоративные растения, сахарный тростник, а также множество семян.

В частности, они пригодны для борьбы со следующими фитопатогенными грибами: *Erysiphe graminis* (настоящая мучнистая роса) на зерновых культурах, *Erysiphe cichoracearum* и *Sphaerotheca fuliginea* на тыквенных культурах, *Podosphaera leucotricha* на яблоневых, *Uncinula necator* на виноградной лозе, виды *Russinia* на зерновых культурах, виды *Rhizoctonia* на хлопчатнике, рисе и дренине, *Ustilago-Arten* на зерновых и сахарном тростнике, *Venturia inaequalis* (парша) на яблоневых, виды *Helminthosporium* на зерновых, *Septoria nodorum* на пшенице, *Botrytis cinerea* (серая гниль) на клубнике, овощных, декоративных растениях и виноградной лозе, *Cercospora arachidicola* на арахисе, *Pseudocercospora herpotrichoides* на пшенице и ячмене, *Pyricularia oryzae* на рисе, *Phytophthora infestans* на картофеле и томатах, *Plasmopara viticola* на виноградной лозе, виды *Pseudoperonospora* на хмеле и тыквенных, виды *Alternaria* на овощных и фруктовых культурах, а также виды *Fusarium* и *Verticillium*.

Соединения I и II могут вноситься одновременно, а именно совместно или раздельно, или последовательно друг за другом, причем последовательность при раздельном применении в общем не оказывает влияния на успех обработки.

Соединения I и II обычно применяются в весовом соотношении от 10:1 до 1:100, в частности от 1:1 до 1:10, предпочтительно от 1:1 до 1:5.

Нормы расхода соединений I составляют, как правило, от 5 до 2000 г/га, предпочтительно от 10 до 1000 г/га, в особенности от 50 до 750 г/га.

Нормы расхода смесей согласно изобретению в зависимости от желаемого эффекта для соединений II составляют от 5 г/га до 500 г/га, предпочтительно, от 50 до 500 г/га, в особенности, от 50 до 200 г/га.

При обработке посевного зерна применяют нормы расхода смеси от 0,001 до 1 г на кг посевного зерна, предпочтительно 0,01 до 0,5 г/кг, в частности 0,01 до 0,1 г/кг.

При борьбе с фитопатогенными грибами на растениях отдельную или совместную обработку соединениями I и II или смесями из соединений I и II производят путем опрыскивания или опыливания семян, растений или почвы перед или после посева растений или перед или после всхода растений.

Фунгицидные синергические смеси по изобретению, соответственно соединения I и II, могут приготавливаться, например, в форме предназначенных для непосредственного опрыскивания растворов, порошков или суспензий или в форме высококонцентрированных водных, масляных или каких-либо других суспензий, дисперсий, эмульсий, масляных дисперсий, паст, препаратов для опыливания, препаратов для опудривания или гранулятов и могут применяться путем опрыскивания, мелкокапельного опрыскивания, опыливания, опудривания или полива. Технология обработки и используемые формы зависят от цели применения, но во всех случаях должно быть обеспечено максимально тонкое и равномерное распределение смесей по изобретению.

Препаративные формы получают известным образом, например, добавкой растворителей и/или наполнителей. К препаративным формам примешивают обычно дополнительные инертные агенты, такие, как эмульгаторы или диспергаторы.

В качестве поверхностно-активных веществ пригодны щелочные, щелочно-земельные, аммониевые соли ароматических сульфокислот, например, линггинсульфокислоты, фенолсульфокислоты, нафталинсульфокислоты, дибутилнафталинсульфокислоты, а также кислот жирного ряда, алкилсульфонатов и алкиларилсульфонатов, алкилсульфатов, лаурилэфирсульфатов и сульфатов спиртов жирного ряда, а также соли сульфатированных гекса-, гепта- и октадеканолов или гликольэфиров спирта жирного ряда, продукты конденсации сульфонируемого нафталина или его производных с формальдегидом, продукты конденсации нафталина, соответственно нафталинсульфокислот с фенолом или формальдегидом, полиоксиэтилен-октилфенольный эфир, этоксилированный изооктил-, октил- или нонилфенол, алкилфенол- или трибутилфенилполигликолевый эфир, алкиларил-полиэфирные спирты, изотридециловый спирт, конденсаты окиси этилена спирта жирного ряда, этоксилированное касторовое масло, полиоксиэтилен-алкиловый эфир или полиоксипропилен, полигликольэфирный ацетат лауриловых спиртов, сложный эфир сорбита, лигнинсульфитные отработанные щелочи или метилцеллюлоза.

Порошок, препарат для распыления и опудривания можно получить посредством смешения или совместного размала соединений I и II или смесей из соединений I и II с твердым наполнителем.

Гранулят (например, покрытый, пропитанный или гомогенный) получают обычно посредством соединения действующего вещества или действующих веществ с твердым наполнителем.

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

Готовые препаративные формы содержат, в общем, от 0,1 до 95 мас.% предпочтительно от 0,5 до 90 мас.% одного из соединений I и II, соответственно, смеси из соединений I и II. Действующие вещества применяются при этом с чистотой от 90 до 100%, предпочтительно от 95 до 100% (по спектру ЯМР или ЖХВК).

Применение соединений I и II, соответственно, смесей из соединений I и II или соответствующих препаративных форм осуществляется таким образом, что фитопатогенные грибы, их пространство произрастания (биотоп) или подлежащие защите от них растения, семена, почву, поверхности, материалы или помещения обрабатывают фунгицидно эффективным количеством смеси, соответственно соединений I и II при раздельном внесении.

Обработка может осуществляться перед или после поражения фитопатогенными грибами.

Примеры таких препаративных форм, содержащих действующие вещества, следующие:

I. раствор из 90 вес.ч. действующего вещества и 10 вес.ч. N-метилпирролидон, который пригоден для применения в форме мельчайших капель;

II. смесь из 20 вес.ч. действующих веществ, 80 вес.ч. ксилола, 10 вес.ч. продукта присоединения от 8 до 10 моль этиленоксида к 1 молю N-моноэтаноламина масляной кислоты, 5 вес.ч. кальциевой соли додецилбензолсульфокислоты, 5 вес.ч. продукта присоединения 40 молей этиленоксида к 1 молю касторового масла, тонким распределением раствора в воде получают дисперсию;

III. водная дисперсия из 20 вес.ч. действующих веществ, 40 вес.ч. циклогексана, 30 вес.ч. изобетанола, 20 вес.ч. продукта присоединения 40 молей этиленоксида к 1 молю касторового масла;

IV. водная дисперсия из 20 вес.ч. действующих веществ, 25 вес.ч. циклогексана, 65 вес.ч. фракции минерального масла с точкой кипения от 210 до 280°C и 10 вес.ч. продукта присоединения 40 молей этиленоксида к 1 молю касторового масла;

V. измельченная в молотковой мельнице смесь из 80 вес.ч. действующих веществ, 3 вес.ч. натриевой соли диизобутилнафталин-1-сульфокислоты, 10 вес.ч. натриевой соли лигнинсульфокислоты из сульфитного отработанного щелока и 7 вес.ч. порошкового силикагеля; тонким распределением смеси в воде получают раствор для опрыскивания;

VI. тонкая смесь из 3 вес.ч. действующих веществ и 97 вес.ч. тонкого каолина; это средство распыления содержит 3 вес.% действующего вещества;

VII. тонкая смесь из 30 вес.ч. действующих веществ, 92 вес.ч. порошкообразного силикагеля и 8 вес.ч. парафинового масла, напыщенного на поверхность этого силикагеля; эта смесь дает действующему веществу хорошую спелемость;

VIII. стабильная водная дисперсия из 40 вес.ч. действующих веществ, 10 вес.ч. натриевой соли конденсата фенолсульфокислоты, мочевины и формальдегида, 2 вес.ч. силикагеля и 48 вес.ч. воды, которая может быть далее разбавлена;

IX. стабильная маслянная дисперсия из 20 вес.ч. действующего вещества, 2 вес.ч. кальциевой соли додецилбензолсульфокислоты, 8 вес.ч. простого полигликолевого эфира жирной кислоты, 20 вес.ч. натриевой соли конденсата фенолсульфокислоты, мочевины и формальдегида и 88 вес.ч. парафинового минерального масла.

Фунгицидное действие соединений и смесей по изобретению можно показать с помощью следующих тестов.

Действующие вещества подготавливают отдельно или совместно в качестве основного раствора из 0, 25 вес.% действующего вещества в ацетоне или в диметилсульфоксиде. К этому раствору добавляют 1 вес.% эмульгатора Unipergo[®] EL (смачивающий агент с эмульгирующим и диспергирующим действием на базе алкилфенолов) и разбавляют водой в соответствии с желаемой концентрацией.

Пример применения. Эффективность против пятнистости томатов, вызванной *Alternaria solani*.

Листья выращенных в горшках растений сорта "крупные, мясистые томаты St. Pierre" опрыскивают водной суспензией в нижеприведенной концентрации до образования капель. На следующий день листья инфицируют водной суспензией спор *Alternaria solani* в 2%-ом растворе биосолода с плотностью $0,17 \times 10^6$ спор/мл. После этого растения помещают в насыщенную водяным паром камеру при температуре между 20 и 22°C. Через 5 дней пятнистость на необработанных, но инфицированных растениях развилась настолько, что поражение можно было установить визуально в %.

Оценку производят установкой пораженной поверхности листьев в процентах. Эти значения процентов пересчитывают эффективность.

Эффективность (W) рассчитывается по формуле Аббота следующим образом:

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

α соответствует поражению грибами обработанных растений в %, и

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

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

Ожидаемая эффективность смесей действующих веществ определяют по формуле Колби [см. публикацию R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] и сравнивается с установленной эффективностью.

Формула Колби:

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

E - ожидаемая эффективность, выраженная в % необработанного контроля, при применении смеси из действующих веществ А и Б с концентрациями а и б,

x - эффективность, выраженная в % необработанного контроля, при применении действующего вещества А с концентрацией а,

y - эффективность, выраженная в % необработанного контроля, при применении действующего вещества Б с концентрацией б.

Таблица А

Отдельные действующие вещества

Пример	Действующее вещество	Концентрация действующего вещества в растворе для опрыскивания [ч/млн]	Эффективность в % необработанного контроля
1	Контроль (необработанный)	(72 % поражение)	0
2	I (дитианон)	63	86
		31	79
		16	65
		8	44
3	II-1 (пиримитанил)	63	0
		31	0
		16	0
		8	0
4	II-2 (ципродинил)	63	86
		16	72
		8	44

Таблица В

Смеси согласно изобретению

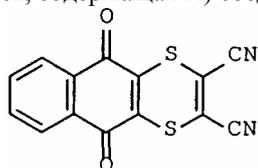
Пример	Концентрация действующего вещества Соотношение смеси	Установленная эффективность	Расчитанная эффективность*)
5	I + II-1 63 + 8 ч/млн 8 : 1	100	86
6	I + II-1 31 + 31 ч/млн 1 : 1	99	79
7	I + II-1 16 + 16 ч/млн 1 : 1	93	65
8	I + II-1 8 + 63 ч/млн 1 : 8	100	44
9	I + II-2 63 + 8 ч/млн 8 : 1	100	92
10	I + II-2 16 + 16 ч/млн 1 : 1	100	90
11	I + II-2 8 + 8 ч/млн 1 : 1	100	69
12	I + II-2 8 + 63 ч/млн 1 : 8	100	92

*) рассчитано по формуле Колби

Из результатов опытов вытекает, что установленная эффективность во всех соотношениях смеси выше, чем рассчитанная по формуле Колби эффективность.

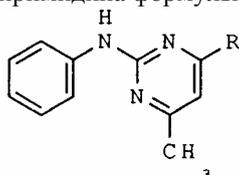
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Фунгицидная смесь, содержащая А) соединение формулы I



I

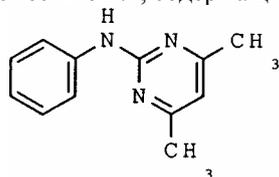
и В) производное пиридина формулы II



II

в которой R означает метил, циклопропил или 1-пропинил, в синергически эффективном количестве.

2. Фунгицидные смеси по п.1, содержащие в качестве производного пиридина II соединение II-1.



II-1

3. Фунгицидные смеси по п.1 или 2, отличающиеся тем, что весовое соотношение соединения I к соединению II составляет от 10:1 до 1:100.

4. Фунгицидное средство, содержащее твердый или жидкий наполнитель и смесь по п.1.

5. Способ борьбы с фитопатогенными грибами, отличающийся тем, что фитопатогенные грибы, их пространство произрастания или подлежащие защите от них растения, семена, почву, поверхности, материалы или помещения обрабатывают соединением формулы I и соединением формулы II по п.1.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что фитопатогенные грибы, их пространство произрастания или подлежащие защите от них растения, семена, почву, поверхности, материалы или помещения обрабатывают в количестве от 5 до 2000 г/га соединением I по п.1.

7. Способ по п.5, отличающийся тем, что фитопатогенные грибы, их пространство произрастания или подлежащие защите от них растения, семена, почву, поверхности, материалы или помещения обрабатывают в количестве от 5 до 500 г/га по меньшей мере одним соединением II по п.1.

8. Применение соединений формул I и II по п.1 для получения смеси по п.1.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2/6