

Даний винахід стосується фунгіцидних сумішей для боротьби з фітопатогенними грибами, а також способу боротьби з фітопатогенними грибами із застосуванням таких сумішей.

У заявці WO 97/08952 описано суміш з амідних сполук формули I



де

A означає арильну групу або ароматичний чи неароматичний 5- або 6-членний гетероцикл, що має від одного до трьох гетероатомів із групи, що включає O, N і S, причому арильна група або гетероцикл необов'язково може мати 1, 2 або 3 замісника, нарізно вибраних із групи, що включає алкіл, галоген, CHF₂, CF₃, алкокси, галогеналкокси, алкілтіо, алкілсульфініл і алкілсульфоніл;

R¹ означає атом водню;

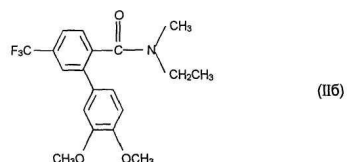
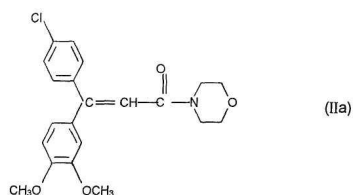
R² означає фенільну або циклоалкільну групу, що необов'язково містить 1, 2 або 3 замісника із групи, що включає алкіл, алкеніл, алкініл, алкокси, алкенілокси, алкінілокси, циклоалкіл, циклоалкеніл, циклоалкілокси, циклоалкенілокси, феніл і галоген, причому аліфатичні або циклоаліфатичні залишки можуть частково або повністю галогенуватися і/або циклоаліфатичні залишки можуть заміщатися від однієї до трьох алкільними групами, причому фенільна група може мати від одного до п'яти атомів галогену і/або від одного до трьох замісників, нарізно вибраних із групи, що включає алкіл, галогеналкіл, алкокси, галогеналкокси, алкілтіо і галогеналкілтіо, а амідну фенільну групу може бути сконденсовано з насиченим 5-членним кільцем, яке необов'язково заміщено однією або кількома алкільними групами і/або може мати гетероатом із групи, до якої належать O, S і феназахін, що діє як акарицид.

Ці суміші вважаються найефективнішими проти Botrytis.

Мета даного винаходу - це розроблення інших сумішей, які б мали високу ефективність у боротьбі з фітопатогенними грибами, зокрема, за тими чи іншими показаннями.

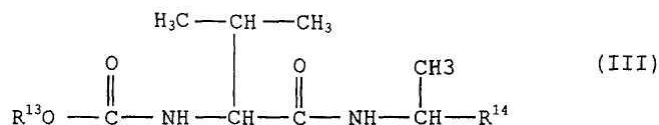
Було встановлено, що ця мета досягається шляхом одержання суміші, що містить у функції активної речовини амідні сполуки вищенаведеної формули I і включає як інші фунгіцидно активні компоненти

б) амід карбонової кислоти формули II з групи сполук формул II і IIб



і/або

в) амід валіну формули III

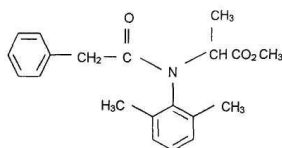


де

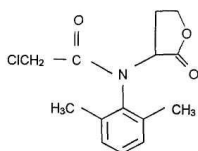
R¹³ означає C₃-C₄алкіл і

R¹⁴ означає нафтил або феніл, причому фенільний залишок у 4-положенні заміщено атомом галогену, C₁-C₄алкільною групою або C₁-C₄алкоксигрупою, і/або

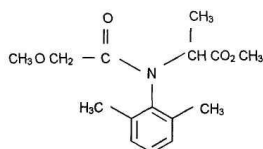
г) принаймні одну активну сполуку формул IV.1 - IV.5



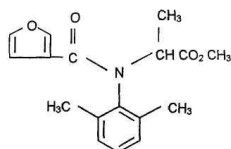
(IV.1)



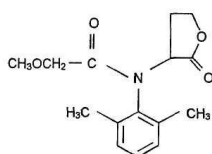
(IV.2.)



(IV.3)



(IV.4)



(IV.5)

i/або

д) 1-(2-ціано-2-метоксиіміноацетил)-3-етилсечовину формули V



V

у синергічно ефективній кількості.

Суміші за даним винаходом діють синергічно і тому є високоефективними у боротьбі з фітопатогенними грибами, зокрема, з несправжньою борошнистою россою на овочевих культурах і виноградній лозі.

У рамках цього винаходу галоген означає фтор, хлор, бром і йод, зокрема, фтор, хлор і бром.

Під терміном "алкіл" слід розуміти нерозгалужені або розгалужені алкільні групи. Бажано, щоб такими групами були нерозгалужені або розгалужені $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ алкільні, зокрема, $\text{C}_1\text{-C}_6$ алкільні групи. Прикладами алкільних груп є алкіл, зокрема, такий, як метил, етил, пропіл, 1-метилетил, бутіл, 1-метилпропіл, 2-метилпропіл, 1,1-диметилетил, н-пентил, 1-метилбутил, 2-метилбутил, 3-метилбутил, 1,2-диметилпропіл, 1,1-диметилпропіл, 2,2-диметилпропіл, 1-етилпропіл, н-гексил, 1-метилпентил, 2-метилпентил, 3-метилпентил, 4-метилпентил, 1,2-диметилбутил, 1,3-диметилбутил, 2,3-диметилбутил, 1,1-диметилбутил, 2,2-диметилбутил, 3,3-диметилбутил, 1,1,2-триметилпропіл, 1,2,2-триметилпропіл, 1-етилбутил, 2-етилбутил, 1-етил-2-метилпропіл, н-гептил, 1-метилгексил, 1-етилпентил, 2-етилпентил, 1-пропілбутил, октил, децил, додецил.

Галогеналкіл означає вищенаведену алкільну групу, яку частково або повністю галогеновано одним або кількома атомами галогену, зокрема, фтором і хлором. Цей процес бажано здійснювати від 1 до 3 атомами галогену, причому найбажаніше використовувати дифторметилу або трифторметилу групу.

Усе вищенаведене щодо алкільної і галогеналкільної груп дійсно відповідним чином і для алкільної та галогеналкільної групи в алкокси, галогеналкокси, алкілтіо, галогеналкілтіо, алкілсульфініл і алкілсульфоніл.

Алкенільна група включає нерозгалужені або розгалужені алкенільні групи. Бажано, щоб це були розгалужені або нерозгалужені $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ алкенільні групи. Як приклади алкенільних груп можна навести 2-пропеніл, 2-бутеніл, 3-бутеніл, 1-метил-2-пропеніл, 2-метил-2-пропеніл, 2-пентеніл, 3-пентеніл, 4-пентеніл, 1-метил-2-бутеніл, 2-метил-2-бутеніл, 3-метил-2-бутеніл, 1-метил-3-бутеніл, 2-метил-3-бутеніл, 3-метил-3-бутеніл, 1,1-диметил-2-пропеніл, 1,2-диметил-2-пропеніл, 1-етил-2-пропеніл, 2-гексеніл, 3-гексеніл, 4-гексеніл, 5-гексеніл, 1-метил-2-пентеніл, 2-метил-2-пентеніл, 3-метил-2-пентеніл, 4-метил-2-пентеніл, 1-метил-3-пентеніл, 2-метил-3-пентеніл, 3-метил-3-пентеніл, 4-метил-3-пентеніл, 1-метил-4-пентеніл, 2-метил-4-пентеніл, 3-метил-4-пентеніл, 4-метил-4-пентеніл, 1,1-диметил-2-бутеніл, 1,1-диметил-3-бутеніл, 1,2-диметил-2-бутеніл, 1,2-диметил-3-бутеніл, 1,3-диметил-2-бутеніл, 1,3-диметил-3-бутеніл, 2,2-диметил-3-бутеніл, 2,3-диметил-2-бутеніл, 2,3-диметил-3-бутеніл, 1-етил-2-бутеніл, 1-етил-3-бутеніл, 2-етил-2-бутеніл, 2-етил-3-бутеніл, 1,1,2-триметил-2-пропеніл, 1-етил-1-метил-2-пропеніл і 1-етил-2-метил-2-пропеніл, зокрема, 2-пропеніл, 2-бутеніл, 3-метил-2-бутеніл і 3-метил-2-пентеніл.

Алкенільна група може частково або повністю галогенуватися одним або кількома атомами галогену,

зокрема, фтором і хлором. Бажано, щоб вона мала від 1 до 3 атомів галогену.

Алкінільна група включає нерозгалужені або розгалужені алкінільні групи. Бажано, щоб це були розгалужені або нерозгалужені C_3 - C_{12} алкінільні групи, зокрема, C_3 - C_6 алкінільні групи. Як приклади алкінільних груп можна навести 2-пропініл, 2-бутиніл, 3-бутиніл, 1-метил-2-пропініл, 2-пентиніл, 3-пентиніл, 4-пентиніл, 1-метил-3-бутиніл, 2-метил-3-бутиніл, 1-метил-2-бутиніл, 1,1-диметил-2-пропініл, 1-етил-2-пропініл, 2-гексиніл, 3-гексиніл, 4-гексиніл, 5-гексиніл, 1-метил-2-пентиніл, 1-метил-3-пентиніл, 1-метил-4-пентиніл, 2-метил-3-пентиніл, 2-метил-4-пентиніл, 3-метил-4-пентиніл, 4-метил-2-пентиніл, 1,2-диметил-2-бутиніл, 1,1-диметил-3-бутиніл, 1,2-диметил-3-бутиніл, 2,2-диметил-3-бутиніл, 1-етил-2-бутиніл, 1-етил-3-бутиніл, 2-етил-3-бутиніл і 1-етил-1-метил-2-пропініл.

Усе вищенаведене щодо алкенільних груп і їхніх галогензаміщених та алкінільних груп дійсно відповідним чином для алкенілокси й алкінілокси.

В оптимальному варіанті циклоалкільною групою буде C_3 - C_6 циклоалкільна група, наприклад, циклопропіл, циклобутил, циклопентил або циклогексил. Якщо циклоалкільну групу заміщено, бажано, щоб у неї входило від 1 до 3 C_1 - C_4 алкільних залишків у функції замісників.

У бажаному варіанті циклоалкеніл означає C_4 - C_6 циклоалкенільну групу, таку, як циклобутеніл, циклопентеніл або циклогексеніл. Якщо циклоалкенільну групу заміщено, бажано, щоб у неї входило від 1 до 3 C_1 - C_4 алкільних залишків у функції замісників.

В оптимальному варіанті циклоалкоксигрупою буде C_5 - C_6 циклоалкоксигрупа, така, як циклопентилокси або циклогексилокси. Якщо циклоалкоксигрупу заміщено, бажано, щоб у неї входило від 1 до 3 C_1 - C_4 алкільних залишків у функції замісників.

У бажаному варіанті циклоалкенілоксигрупою буде C_5 - C_6 циклоалкенілоксигрупа, наприклад, циклопентилокси або циклогексилокси. Якщо циклоалкенілоксигрупу заміщено, бажано, щоб у неї входило від 1 до 3 C_1 - C_4 алкільних залишків у функції замісників.

В оптимальному варіанті арил означає феніл.

Якщо А означає фенільну групу, то вона може мати один, два або три з вищенаведених замісників у будь-якому положенні. Бажано, щоб ці замісники було нарізно вибрано з групи, що включає алкіл, дифторметил, трифторметил і галоген, зокрема, хлор, бром і йод. В оптимальному варіанті фенільна група має замісник у 2-положенні.

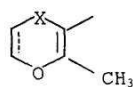
Якщо А означає п'ятичленний гетероцикл, тоді мова йде, зокрема, про фурильний, тіазолільний, піразолільний, імідазолільний, оксазолільний, тієнільний, триазолільний або тіадіазолільний залишок або про їхню відповідну дигідро- чи тетрагідропохідну. Оптимальними є тіазолільний або піразолільний залишок.

Якщо А означає шестичленний гетероцикл, тоді мова йде, зокрема, про піридинільний залишок або сполуку формули:



де залишки X і Y означають O, S або NR^{23} , причому R^{23} означає H або алкіл, а інший із залишків X і Y означає CH_2 , S, SO, SO_2 або NR^{23} . Закреслена лінія означає, у разі потреби, можливість утворення подвійного зв'язку.

В оптимальному варіанті шестичленним ароматичним гетероциклом буде піридинільний залишок, зокрема, 3-піридинільний залишок або залишок формули

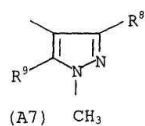
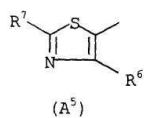
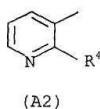
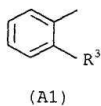


(A3)

де X означає CH_2 , S, SO або SO_2 .

Вищезгадані гетероциклічні залишки можуть мати 1, 2 або 3 з наведених замісників, причому бажано, щоб ці замісники було нарізно вибрано з групи, що включає алкіл, галоген, дифторметил або трифторметил.

В оптимальному варіанті А означає залишок формул:



де R³, R⁴, R⁵, R⁷, R⁸ і R⁹ означають нарізно водень, алкіл, зокрема, метил, галоген, зокрема, хлор, CHF₂ або CF₃.

У бажаному варіанті радикал R¹ у формулі I означає атом водню.

Радикал R² у формулі I в оптимальному варіанті означає фенільний залишок. R² несе принаймні один замісник, зокрема, в 2-положенні. Бажано, щоб замісник(або замісники) належав до групи, що включає алкіл, циклоалкіл, циклоалкеніл, галоген або феніл.

Замісники радикала R² можуть бути у свою чергу заміщеними. Аліфатичні та циклоаліфатичні замісники можуть при цьому частково або повністю галогенуватися, зокрема, фторуватися або хлоруватися. У бажаному варіанті вони мають 1, 2 або 3 атоми фтору або хлору. Якщо замісником залишку R² є фенільна група, краще, коли її буде заміщено від 1 до 3 атомами галогену, зокрема, атомами хлору і/або залишком з алкілу й алкокси. В оптимальному варіанті фенільна група галогенується одним атомом галогену в п-положенні, тобто оптимальним замісником залишку R² є п-галогензаміщений фенільний залишок. Залишок R² може також бути сконденсовано з насиченим п'ятичленным кільцем, причому це кільце у свою чергу може мати від 1 до 3 алільних замісників.

Тоді R² означає, наприклад, інданіл, тіаінданіл і оксаінданіл. У бажаному варіанті це будуть інданіл і 2-оксаінданіл, які, зокрема, зв'язуються в 4-положенні з атомом азоту.

У бажаному варіанті здійснення даного винаходу засіб за винаходом містить у функції амідної сполуки сполуку формули I, де A має такі значення: феніл, піридил, дигідропіраніл, дигідрооксатініл, дигідрооксатінілоксид, дигідрооксатінілдіоксид, фурил, тіазоліл, піразоліл або оксазоліл, причому ці групи можуть мати 1, 2 або 3 замісника, які нарізно вибрано з групи, що включає алкіл, галоген, дифторметил і трифторметил.

У ще одному з бажаних варіантів здійснення даного винаходу A означає піридин-3-іл, необов'язково заміщений у 2-положенні галогеном, метилом, дифторметилом, трифторметилом, метокси, метилтіо, метилсульфонілом або метилсульфонілом;

феніл, необов'язково заміщений у 2-положенні метилом, трифторметилом, хлором, бромом або йодом;

2-метил-5,6-дигідропіран-3-іл;

2-метил-5,6-дигідро-1,4-оксатіін-3-іл або його 4-оксид чи 4,4-діоксид;

2-метилфуран-3-іл, необов'язково заміщений у 4- і/або 5-положенні метилом;

тіазол-5-іл, необов'язково заміщений у 2- і/або 4-положенні метилом, хлором, дифторметилом або трифторметилом;

тіазол-4-іл, необов'язково заміщений у 2- і/або 5-положенні метилом, хлором, дифторметилом або трифторметилом;

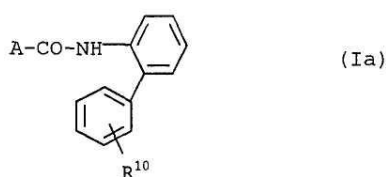
1-метилпіразол-4-іл, необов'язково заміщений у 3- і/або 5-положенні метилом, хлором, дифторметилом або трифторметилом; або

оксазол-5-іл, необов'язково заміщений у 2- і/або 4-положенні метилом чи хлором.

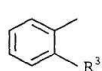
В іншому бажаному варіанті здійснення даного винаходу засоби за винаходом містять у функції амідної сполуки сполуку формули I, де R² означає фенільну групу, необов'язково заміщену 1, 2 або 3 з вищенаведених замісників.

У наступному бажаному варіанті засоби за даним винаходом містять у функції амідної сполуки сполуку формули I, де R² означає фенільну групу, яка у 2-положенні має такі замісники: C₃-C₆алкіл, C₅-C₆циклоалкеніл, C₅-C₆циклоалкілокси, циклоалкенілокси, причому ці групи може бути заміщено 1, 2 або 3 C₁-C₄алільними групами, феніл, заміщений від 1 до 5 атомами галогену і/або від 1 до 3 групами, що нарізно вибрано з групи, яка включає C₁-C₄алкіл, C₁-C₄галогеналкіл, C₁-C₄алкокси, C₁-C₄галогеналкокси, C₁-C₄алкілтіо і C₁-C₄галогеналкілтіо, інданіл або оксаінданіл, необов'язково заміщений 1, 2 або 3 C₁-C₄алільними групами.

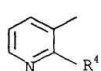
У ще одному з бажаних варіантів здійснення даного винаходу засіб за даним винаходом містить у функції амідної сполуки сполуку формули Ia,



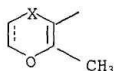
де А означає сполуки



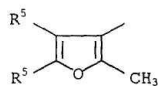
(A1)



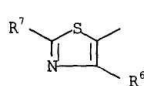
(A2)



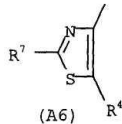
(A3)



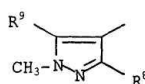
(A4)



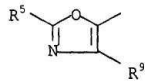
(A5)



(A6)



(A7)



(A8)

причому

X означає метилен, сірку, сульфініл або сульфоніл(SO₂),

R³ означає метил, дифторметил, трифторметил, хлор, бром або йод,

R⁴ означає трифторметил або хлор,

R⁵ означає водень або метил,

R⁶ означає метил, дифторметил, трифторметил або хлор,

R⁷ означає водень, метил або хлор,

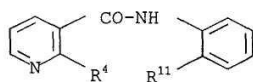
R⁸ означає метил, дифторметил або трифторметил,

R⁹ означає водень, метил, дифторметил, трифторметил, або

R¹⁰ означає C₁-C₄алкіл, C₁-C₄алкокси, C₁-C₄алкілтіо або галоген.

У наступному бажаному варіанті засіб за даним винаходом містить у функції амідної сполуки сполуку

16



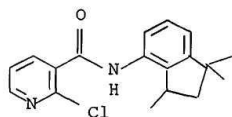
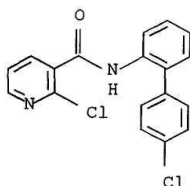
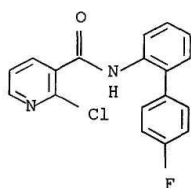
(Ib)

де

R⁴ означає галоген і

R¹¹ означає феніл, заміщений галогеном

В оптимальному варіанті засіб за даним винаходом містить у функції компонента I сполуки таких формул

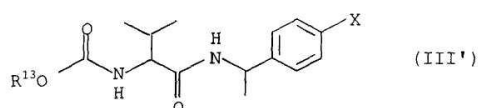


Застосовні амідні сполуки формули I описано в EP-A-545099 і EP-A-589301, на які в повному обсязі дається відповідне посилання.

Про методи одержання амідних сполук формули I відомо, наприклад, із EP-A-545099 або EP-A-589301, або воно може здійснюватися в аналогічний спосіб.

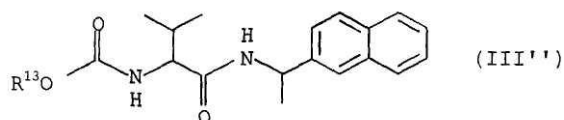
Також відомо про амідні карбонових кислот формули II [IIa: загальновідома назва: диметоморф, Dimethomorph, EP-A 120321; IIb: загальновідома назва: флуметовер, Flumetover, AGROW №243,22 (1995p.), їхні одержання й активність проти фітопатогенних грибів.

Також відомо про сполуки формули III. Першою з бажаних груп є сполуки формули III'



де R^{13} має вищенаведене значення і X означає галоген, C_1 - C_4 - або C_1 - C_4 алкокси. Сполуки цього типу і спосіб їхнього одержання описано, наприклад, у EP-A-0610764 і EP-A-0398072, на які тут дається посилання.

Іншою бажаною групою похідних аміду валіну є сполуки III''



де R^{13} має вищенаведене значення. Сполуки такого типу і спосіб їхнього одержання описано, наприклад, у DE-A-4321897 і WO-A-96/07638, на які тут дається відповідне посилання.

У бажаному варіанті застосовуються сполуки III, де R^{13} означає ізо-пропіл, втор.-бутил і трет.-бутил.

Не менш бажаними вважаються сполуки формули III, де R^{14} означає α -нафтил, β -нафтил і феніл, причому фенільний залишок у 4-положенні заміщено хлором, бромом, C_1 - C_4 алкілом або C_1 - C_4 алкокси.

В оптимальному варіанті застосовуються сполуки формули III, де R^{14} означає β -нафтил, 4-хлорфеніл, 4-метилфеніл і 4-метоксифеніл.

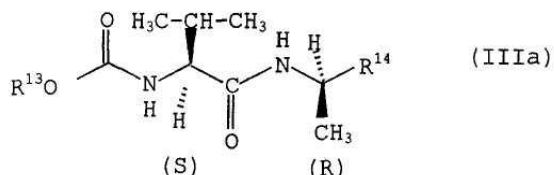
Приклади амідів валіну, які найбажаніше застосовувати за даним винаходом, наведено у таблиці.

Таблиця

Таблиця 2 №	R^{13}	R^{14}
III.1	ізо-пропіл	β -нафтил
III.2	ізо-пропіл	4-хлорфеніл
III.3	ізо-пропіл	4-метилфеніл
III.4	ізо-пропіл	4-метоксифеніл
III 5	втор.-бутил	β -нафтил
III 6	втор.-бутил	4-хлорфеніл
III 7	втор.-бутил	4-метилфеніл
III 8	втор.-бутил	4-метоксифеніл
III 9	трет.-бутил	β -нафтил
III 10	трет.-бутил	4-хлорфеніл
III 11	трет.-бутил	4-метилфеніл
III 12	трет.-бутил	4-метоксифеніл

В оптимальному варіанті застосовуються сполуки III.2 і III 9. Зі структурної формули сполук формули III видно, що ці сполуки мають два асиметрично заміщених атоми вуглецю. Тому ці сполуки можуть застосовуватися в сумішах за винаходом або у формі чистих ізомерів чи їхніх сумішей.

За ще одним варіантом здійснення даного винаходу застосовуються сполуки формули III, в яких амінокислотна частина складається з алкоксикарбоніл-L-валіну(S-конфігурації) й пентеніламінова або нафтилетиламінова частина має R-конфігурацію. Такі сполуки мають загальну формулу IIIa

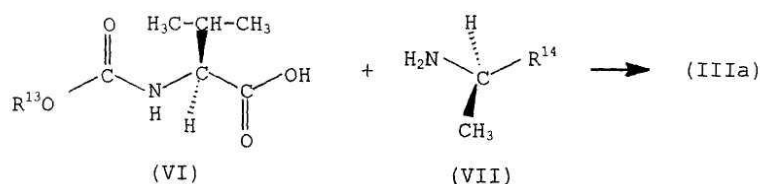


де R^{13} і R^{14} мають значення, які наведено для сполук формули II

Одержання оптимальних за даним винаходом ізомерів формули IIIa здійснюється аналогічно методам, які описано в одній з попередніх німецьких заявок на патент, DE-A-19531814. Тому тут дається посилання на цю заявку.

Сполуки з чистих ізомерів формули IIIa можна одержати з відповідних карбамоїлкарбонових кислот формули VI, що базуються на L-валіні. Наприклад, сполуки формули IIIa одержують за нижчеописаним способом, під час здійснення якого карбамоїлкарбонову кислоту формули VI вводять у реакцію з аміном

формули VII [публікація "Houben-Weyl" посилається на: Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4-те видання, Thieme Verlag, Stuttgart]:



Про карбоаміолкарбонові кислоти формули VI вже відомо або їх можливо одержати відомими методами, насамперед, з амінокислоти L-валін [порівн. "Houben-Weyl", том 15/1, стор. 46 - 305, насамперед, стор. 117 - 125].

Про аміни формули VII також відомо або їх можливо легко одержати [порівн. Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 15-те видання, Berlin, 1977, стор. 610 і далі; "Houben-Weyl", том 15/1, стор. 648 - 665; Indian J. Chem. 10, стор. 366(1972); J. Am. Chem. Soc. 58, стор. 1808 - 1811(1936)].

У відомий спосіб, наприклад, шляхом фракціонованої кристалізації оптично активною винною кислотою або, що є бажанішим, каталізованим ферментом етерифікації і наступним омиленням, із рацематів амінів формули VII можна виділити R-ізомери [порівн., наприклад, WO-A-95/08636].

У бажаному варіанті здійснення цього способу карбоаміолкарбонову кислоту формули VI спочатку переводять у карбоксіактивовані похідні, насамперед, в ацилціаніди або ангідриди [порівн., Tetrahedron Letters, том 18, стор. 1595 - 1598(1973) або "Houben-Weyl", том 15/1, стор. 28 - 32], а потім ці похідні вводять у взаємодію з амінами формули VII у присутності основи.

Карбоксіактивовані ацилціаніди можна одержати, наприклад, якщо провести реакцію карбоаміолкарбонових кислот формули V зі складним діетиловим ефіром ціанофосфорної кислоти, насамперед, в інертному розчиннику, такому, як тетрагідрофуран або толуол.

Карбоксіактивовані ангідриди бажано одержувати, вводячи карбоаміолкарбонові кислоти формули V у реакцію з хлорангідрідами вугільної кислоти, такими, як ізо-бутиловий ефір хлормурашиної кислоти, в присутності основ і, у разі потреби, в інертному розчиннику, такому, як толуол або тетрагідрофуран.

Взаємодію амінів формули VII із карбоксіактивованими карбоаміолкарбоновими кислотами формули VI краще здійснювати в розчиннику, такому, як дихлоретан, тетрагідрофуран або толуол.

Як основи можливо використовувати також аміни формули VII, причому зазвичай їх відновлюють із сирого продукту.

В одному з бажаних варіантів здійснення вищенаведеної стадії даного способу проводять реакцію карбоаміолкарбонової кислоти формули VI, у разі потреби, в розчиннику, з аміном формули VII, реагентом, придатним для одержання карбоксіактивованої похідної карбоаміолкарбонової кислоти VI, й основою, після чого сирий продукт переробляють у відомий спосіб з метою виділення амідів формули IIIa карбоаміолкарбонової кислоти.

Сполука формули IV.1. надходить у торгівельну мережу під загальновідомою назвою беналаксил(Benalaxyl) або торговою назвою гальбен(Galben®).

Сполука формули IV.2. надходить у торгівельну мережу під загальновідомою назвою офураце(Ofurace) або торговою назвою Celtan®P у формі суміші з цимоксанілом і фолпетом.

Сполука формули IV.3. надходить у торгівельну мережу під загальновідомою назвою металаксил(Metalaxyl) або торговою назвою Ridomil®.

Сполука IV.4.3. надходить у торгівельну мережу під загальновідомою назвою фуралаксил(Furalaxyl) або торговою назвою Fongaride®.

Сполука формули IV.5. надходить у торгівельну мережу під загальноприйнятою назвою оксаксиксил(Oxadixyl) і торговою назвою Sandofan®C у формі суміші із солями міді.

Способи одержання сполук формули IV є відомими фахівцеві в цій галузі і тому не потребують подальших пояснень.

Про сполуку V(US-A 3,957,847; загальноприйнята назва: Сумоханіл), способи її одержання й активність проти фітопатогенних грибів також добре відомо.

Щоб забезпечити синергічну дію, досить зовсім невеликої частки амідної сполуки формули I. Бажано застосовувати амідну сполуку формули I і сполуки II і/або III - V у масовому співвідношенні від 20 : 1 до 1 : 20, зокрема, від 10 : 1 до 1 : 10.

Під час приготування сумішей бажано застосовувати чисті активні речовини I і II і/або III - V, до яких можна домішувати інші активні речовини, що діють проти фітопатогенних грибів або інших шкідників, таких, як комахи, павукоподібні чи нематоди, або гербіцидні чи рістактивуючі речовини або добрива.

Суміші зі сполук I і II і/або III - V або сполуки I і II і/або III - V, що застосовуються одночасно, спільно або нарізно, характеризуються високою активністю проти цілого ряду фітопатогенних грибів, зокрема, з класу аскоміцетів, базидіоміцетів, фікоміцетів і дейтероміцетів. Вони можуть діяти системно і тому їх можна застосовувати також як листяні і ґрунтові фунгіциди.

Особливе значення вони мають при боротьбі з безліччю грибів на різноманітних культурних рослинах, таких, як бавовник, овочеві культури(наприклад, огіркові, бобові, томати, картопля і гарбузові культури), ячмінь, дернина, овес, бананові, кава, кукурудза, фруктові, рис, жито, соя, пшениця, виноградні лози, декоративні рослини, цукровий очерет, а також цілий ряд 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 *Russinia* на зернових культурах, види *Rhizoctonia* на бавовнику, рисі і дернині, види *Ustilago* на зернових і цукровому очереті, *Venturia inaequalis* (парша) на яблуневих, види *Helminthosporium* на зернових, *Septoria nodorum* на пшениці, *Botrytis cinerea* (сіра гниль) на полуниці, овочевих, декоративних рослинах і виноградній лозі, *Cercospora arachidicola* на арахісі, *Pseudocercospora herpotrichoides* на пшениці і ячмені, *Pyricularia oryzae* на рисі, *Phytophthora infestans* на картоплі і помідорах, *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*.

Суміші за даним винаходом найкраще застосовувати для боротьби з несправжньою борошнистою росою на овочевих культурах і виноградних лозах.

Сполуки I і II і/або III - V можуть використовуватися одночасно, а саме, спільно чи нарізно, або послідовно, причому послідовність під час нарізного застосування у цілому не впливає на ефективність обробки.

Норми витрати сумішей за даним винаходом становлять, насамперед, на сільськогосподарських культурах, залежно від бажаного ефекту, від 0,01 до 8 кг/га, бажано 0,1 - 5 кг/га, в оптимальному варіанті 0,5 - 3,0 кг/га.

При цьому норми витрати сполук I становлять від 0,01 до 2,5 кг/га, бажано 0,05 - 2,5 кг/га, зокрема, 0,1 - 1,0 кг/га.

Норми витрати сполук II і/або III - V становлять відповідно від 0,01 до 10 кг/га, бажано 0,05 - 5 кг/га, в оптимальному варіанті 0,05 - 5 кг/га, зокрема, 0,05 - 2,0 кг/га.

Під час оброблення посівного зерна норми витрати суміші знаходяться в діапазоні від 0,001 до 250 г/кг, бажано 0,01 - 100 г/кг, зокрема, 0,01 - 50 г/кг.

При боротьбі з фітопатогенними грибами на рослинах спільне або нарізне оброблення сполуками I і II і/або III - V сумішами зі сполук I і II і/або III - V здійснюють шляхом обприскування або обпилення насіння, рослин чи ґрунту перед або після посіву рослин або перед чи після появи сходів.

Фунгіцидні синергічні суміші за даним винаходом або сполуки I і II і/або III - V можуть виготовлятися, наприклад, у формі готових для обприскування розчинів, порошоків чи суспензій або у формі висококонцентрованих водних, масляних чи яких-небудь інших суспензій, дисперсій, емульсій, масляних дисперсій, паст, препаратів для обпилювання, препаратів для обпудрювання або гранулятів і можуть застосовуватися шляхом обприскування, дрібнокапельного обприскування, обпилювання, обпудрювання або поливу. Технологія оброблення і використовувані форми залежать від мети застосування, але в усіх випадках необхідно забезпечити максимально тонкий і рівномірний розподіл сумішей за даним винаходом.

Препаративні форми одержують методами, про які вже відомо, шляхом, наприклад, розведення активної речовини в розчинниках і/або наповнювачах, за бажанням із застосуванням емульгаторів і диспергаторів, причому, коли як розріджувач застосовується вода, у функції допоміжних розчинників можуть додаватися й інші органічні розчинники. Як допоміжні агенти в основному застосовуються такі розчинники, як ароматичні сполуки (наприклад, ксилол), хлоровані ароматичні сполуки (наприклад, хлорбензоли), парафіни (наприклад, фракції нафти), спирти (наприклад, метанол, бутанол), кетони (наприклад, циклогексанон), аміни (наприклад, етаноламін, диметилформамід) і вода; такі наповнювачі, як натуральне борошно гірських порід (наприклад, каоліни, глина, тальк, крейда) і синтетичне борошно гірських порід (наприклад, високодисперсні кремнієві кислоти, силікати); такі емульгатори, як неіоногенні й аніонні емульгатори (наприклад, поліоксіетиленовий ефір спиртів жирного ряду, алкілсульфонати й арилсульфонати) і такі диспергатори, як відпрацьовані лігнінсульфіт і метилцелюлоза.

Як поверхнево-активні речовини придатні лужні, лужноземельні, амонієві солі ароматичних сульфокислот, наприклад, лігнінсульфокислоти, фенолсульфокислоти, нафталінсульфокислоти, дибутилнафталінсульфокислоти, а також кислот жирного ряду, алкілсульфонатів і алкіларилсульфонатів, алкілсульфатів, лаурилефірсульфатів і сульфатів спиртів жирного ряду, а також солі сульфатованих гекса-, гепта- й октадеканолей або гліколефірів спирту жирного ряду, продукти конденсації сульфонованого нафталіну або його похідних із формальдегідом, продукти конденсації нафталіну або нафталінсульфокислот із фенолом або формальдегідом, поліоксіетиленоктилфенольний ефір, етоксильований ізооктил-, октил- або нонілфенол, алкілфенол або трибутилфенілполігліколевий ефір, алкіларилполіефірні спирти, ізотридециловий спирт, конденсати окису етилену спирту жирного ряду, етоксильована рицинова олія, поліоксіетиленалкіловий ефір або поліоксипропілен, полігліколефірний ацетат лаурилових спиртів, складний ефір сорбіту, лігнінсульфітні відпрацьовані луги або метилцелюлоза.

Порошок або препарат для розпилювання й обпудрювання можна одержати шляхом змішування або спільного подрібнення сполук I і II і/або III - V або сумішей зі сполук I і II і/або III - V із твердим наповнювачем.

Грануляти (наприклад, із покриттям, просочений або гомогенний) зазвичай одержують шляхом сполучання активної(-них) речовини(-вин) із твердим наповнювачем.

Як наповнювачі або тверді носії застосовуються, 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, подрібнені пластмаси, а також такі добрива, як сульфати амонію, фосфати амонію, нітрати амонію, сечовини і рослинні продукти, такі, як борошно зернових культур, борошно деревної кори, деревне борошно і борошно горіхової шкаралупи, целюлозний порошок або інші тверді наповнювачі.

Готові препаративні форми містять загалом 0,1 - 95мас.%, бажано 0,5 - 90мас.% сполук I чи II або суміші зі сполук I і II і/або III - V. Активні речовини застосовують при цьому з чистотою від 90% до 100%, бажано від 95% до 100%(за спектром ЯМР або РХВК).

Застосування сполук I і II і/або III - V, сумішей або відповідних препаративних форм здійснюється шляхом оброблення фітопатогенних грибів, площі, на якій вони зростають(біотопу), або рослин, насіння, ґрунту, поверхонь, матеріалів або приміщень, що підлягають захисту від цих грибів, фунгіцидно ефективною кількістю суміші або сполуками I і II і/або III - V нарізно.

Оброблення можна здійснювати до або після ураження фітопатогенними грибами.

Як приклади препаративних форм з умістом активних речовин можна навести такі:

I. розчин із 90мас. часток активних речовин і 10мас. часток N-метилпіролідону, готовий для застосування у формі дрібних крапель;

II. суміш із 20мас. часток активних речовин, 80мас. часток ксилолу, 10мас. часток продукту приєднання від 8 до 10 молей етиленоксиду до 1 моля N-моноетаноламідів масляної кислоти, 5мас. часток кальцієвої солі додецилбензолсульфокислоти, 5мас. часток продукту приєднання 40 молей етиленхлориду до 1 моля рицинової олії; шляхом тонкого розподілення у воді одержують дисперсію;

III. водна дисперсія з 20мас. часток активних речовин, 40мас. часток циклогексанону, 30мас. часток ізобутанолу, 20мас. часток продукту приєднання 40 молей етиленоксиду до 1 моля рицинової олії;

IV. водна дисперсія з 20мас. часток активних речовин, 25мас. часток циклогексанону, 65мас. часток фракції мінерального масла з точкою кипіння від 210 до 280°C і 10мас. часток продукту приєднання 40 молей етиленхлориду до 1 моля рицинової олії;

V. подрібнена в молотковому млині суміш із 80мас. часток активних речовин, 3мас. часток натрієвої солі діізобутилнафталін-1-сульфокислоти, 10мас. часток натрієвої солі лігнінсульфокислоти із сульфітного відпрацьованого луку і 7мас. часток порошкоподібного силікагелю; шляхом тонкого розподілення суміші у воді одержують розчин для обприскування;

VI. ретельно перемішана суміш із 3мас. часток активних речовин і 91мас. часток тонкого каоліну; цей засіб для розпилювання містить 3мас.% активної речовини;

VII. ретельно перемішана суміш із 30мас. часток активних речовин, 92мас. часток порошкоподібного силікагелю і 8мас. часток парафінового масла, що наприскують на поверхню цього силікагелю; така препаративна форма підвищує здатність активної речовини до адгезії;

VIII. стабільна водна дисперсія з 40мас. часток активних речовин, 10мас. часток натрієвої солі конденсату фенолсульфокислоти, сечовини формальдегіду, 2мас. часток силікагелю і 48мас. часток води, що можна ще розвести;

IX. стабільна масляна дисперсія з 20мас. часток активних речовин, 2мас. часток кальцієвої солі додецилбензолсульфокислоти, 8мас. часток полігліколевого ефіру спирту жирного ряду, 20мас. часток натрієвої солі конденсату фенолсульфокислоти, сечовини, формальдегіду і 88мас. часток парафінового мінерального масла.

Приклад застосування

Синергічну ефективність сумішей за даним винаходом було доведено за допомогою таких експериментів:

Активну речовину підготовляють у формі 10%-вої емульсії з 63мас.% циклогексанону і 27мас.% емульгатора і залежно від бажаної концентрації розбавляють водою.

Оцінку здійснюють шляхом визначення уражених поверхонь листя у відсотках. Ці процентні значення перераховують на ефективність. Ефективність(W) визначають за формулою Аббота:

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

в якій;

α відповідає ураженню грибами оброблених рослин у% і

β відповідає ураженню грибами необроблених(контрольних) рослин у %

Якщо спостерігається нульова ефективність, ураження оброблених рослин збігається з таким необроблених; якщо ефективність досягає 100%, оброблені рослини не уражено зовсім.

Теоретичну ефективність сумішей активної речовини визначають за формулою Кольбі [R. S. Colby, Weeds 15, 20 - 22(1967)] і порівнюють з установленою ефективністю.

Формула Кольбі: $E = x + y - xy/100$

E - теоретична ефективність виражена у% від необроблених контрольних рослин із застосуванням суміші з активних речовин A і B із концентраціями a і b.

x - ефективність, виражена у% від необроблених контрольних рослин, із застосуванням активної речовини A з концентрацією a.

y - ефективність, виражена у% від необроблених контрольних рослин, із застосуванням активної речовини B із концентрацією b.

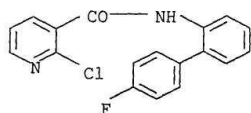
Приклад застосування 1

Ефективність захисту від *Phytophthora infestans* на поматах

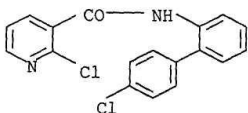
Листя вирощених у горщиках томатів сорту "Große Fleischtomate" рясно, до утворення крапель, обприскували водною суспензією, приготовленою з вихідного розчину, що містив 10% активної речовини, 63% циклогексанону і 27% емульгатора. Наступного дня листя інфікували водною суспензією зооспор *Phytophthora infestans*. Після цього досліджувані рослини поміщали у насичену водяною парою камеру з температурою, що знаходилася в діапазоні від 16 до 18°C. Через 6 днів на необроблених інфікованих рослинах спостерігався такий фітофтороз, що ураження можна було визначити візуально у відсотках.

Як сполуки формули I застосовувалися такі компоненти:

I.1



I.2



Результати експериментів наведено у таблицях 1 і 2.

Таблиця 1

Прикл.	Активна речовина(вміст у част./млн)	Концентрація активної речовини в розчині для обприскування в част./млн	Ефективність у% від контрольних рослин
1V	Контрольні (необроблені) рослини	0(100% ураження)	0
2V	сполука I.1	3,1	0
3V	сполука I.2	3,1	0
4V	сполука IV. 3	3,1	0

Таблиця 2

Прикл.	Суміші за даним винаходом(вміст у част./млн)	Установлена ефективність	Теоретична ефективність*)
5	3,1част./млн I.1 + 3,1част./млн IV.3	20	0
6	3,1част./млн I.2 + 3,1част./млн IV.3	30	0

З результатів експериментів стає очевидним, що ефективність, встановлена для всіх співвідношень сумішей, перевищує розраховану за формулою Колбі.