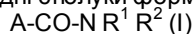


Винахід відноситься до фунгіцидних сумішей для боротьби з фітопатогенними грибами, які містять амідні сполуки формули I



Де

A означає арильну групу або ароматичний або неароматичний, 5- або 6-членний гетероцикл, який має від одного до трьох гетероатомів, вибраних з групи, що включає O, N і S, причому арильна група або гетероцикл необов'язково можуть мати 1, 2 або 3 замісника, які незалежно один від одного вибрані з групи, що включає алкіл, галоген, CHF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, алкокси, галогеноалкокси, алкілтію, алкілсульсрініл і алкілсульфоніл;

R<sup>1</sup> означає атом водню;

R<sup>2</sup> означає фенільну або циклоалкілну групу, яка необов'язково містить 1, 2 або 3 замісники, вибрані з групи, що включає алкіл, алкеніл, алкініл, алкокси, алкенілокси, алкінілокси, циклоалкіл, циклоалкеніл, циклоалкілокси, циклоалкенілокси, феніл і галоген, причому аліфатичні або циклоаліфатичні залишки можуть бути частково або повністю галогеновані і/або циклоаліфатичні залишки можуть бути заміщені за допомогою однієї до трьох алкільних груп і причому фенільна група може мати від одного до п'яти атомів галогену і/або від одного до трьох замісників, вибраних незалежно один від одного з групи, що включає алкіл, галогеноалкіл, алкокси, галогеноалкокси, алкілтію і галогеноалкілтію, і причому амідна фенільна група може бути сконденсована з насиченим, 5-членним кільцем, яке необов'язково заміщене однією або декількома алкільними групами і/або може мати гетероатом, вибраний із O і S,

i

б) дитіокарбамат (II), вибраний із групи, що включає

— марганець-етиленбіс(дитіокарбамат) (комплекс цинку) (IIa),

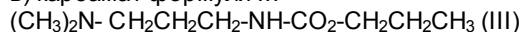
л марганець-етиленбіс(дитіокарбамат) (IIб),

— цинкамоніт-етиленбіс(дитіокарбамат) (IIв) і

— цинк-етиленбіс(дитіокарбамат) (IIг)

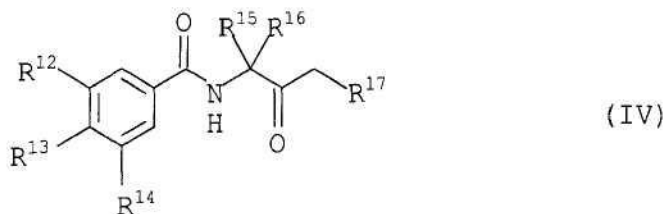
і/або

в) карбамат формули III



і/або

г) N-ацетонілбензамід формули IV



де замісники мають наступні значення:

R<sup>12</sup>, R<sup>14</sup> незалежно один від одного означають галоген або C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкіл;

R<sup>13</sup> ціано, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкіл, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>алкеніл, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>алкініл або C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкокси;

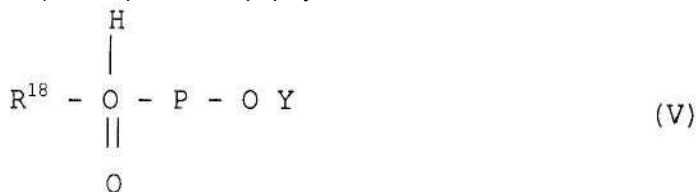
R<sup>15</sup> водень або C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкіл;

R<sup>16</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>алкіл;

R<sup>17</sup> тіоціано, ізотіоціано або галоген,

або одну із його солей або аддуктів,

і/або д) діюча речовина формули V,



де замісники мають наступне значення:

Y водень, атом металу I-ої до III-ої головних груп періодичної системи або угруповання NR<sup>19</sup>R<sup>20</sup>R<sup>21</sup>R<sup>22</sup>,

R<sup>18</sup> означає водень, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>алкілну групу, яка може бути заміщена

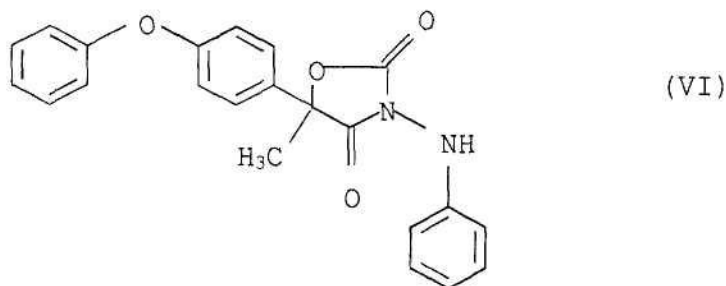
галогеном або нітрогрупою, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>алкеніл, або C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-алкінільну групу, яка може бути заміщена галогеном або нітрогрупою, C<sub>8</sub>алкокси-C<sub>8</sub>

C<sub>8</sub>алкіл або C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>алкеніл-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-алкілну групу, необов'язково заміщену арильну групу із 6 до 14 атомами вуглецю, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>циклоалкілну групу, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкіларильну групу або гетероциклічну групу із 5 або 6 атомами циклу і гетероатом із групи, що включає N, O або S, причому гетероциклічна група пов'язана безпосередньо або через аліфатичний ланцюг із атомом кисню, і

R<sup>19</sup>-R<sup>22</sup> означають незалежно один від одного C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкілну групу або C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-оксіалкілну групу,

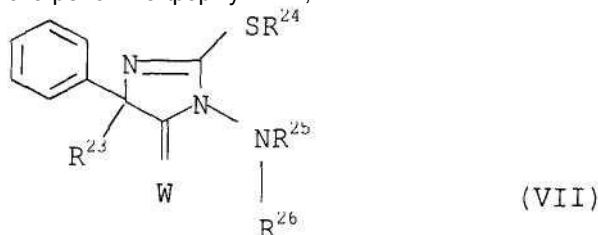
і/або

е) діюча речовина формули VI,



i/або

е) діюча речовина формули VII,



де замісники  $R^{23}$  до  $R^{26}$  мають наступне значення:

H,  $C_1$ - $C_6$ алкіл,  $C_1$ - $C_6$ галогеноалкіл,  $C_2$ - $C_6$ алкеніл,  $C_2$ - $C_6$ алкініл,  $C_1$ - $C_4$ -алкоксикарбоніл,  $C_1$ - $C_4$  ал кіл карбоніл, форміл- $C_3$ - $C_7$ -циклоалкіл,  $C_6$ - $C_{10}$ -арил, необов'язково заміщений  $C_6$ алкілом,  $C_1$ - $C_4$ алкокси, нітро або галогеном,  $C_1$ - $C_6$ алкокси,  $C_2$ - $C$ -алкоксіалкіл,  $C_2$ - $C$ -алкілтіоалкіл, ди-  $C_1$ - $C_4$ -алкіламіноалкіл, піридил, тiazоліл, фурил або тієніл

i W означає O, S або  $S=O$ .

в синергічно ефективній кількості.

Амідні сполуки формули I самі по собі відомі з різних публікацій (EP-A 545099).

У WO 97/08952 описуються фунгіцидні суміші, які нарівні зі сполуками формули I містять ще феназахін як ще один компонент. Вони описуються як ефективні проти Botrytis.

Також відомі дитіокарбамати формули II (На: загальноприйн. назва: манкоцеб, US-A 3,379,610; ИБ: загальноприйнята назва: манеб, US-A 2,504,404; Нв: колиш. загальноприйнята назва: метирам, US-A 3,248,400; Нг: загальноприйн. назв.: зінеб, US-A 2,457,674), їх отримання і їх ефективність проти фітопатогенних грибів.

Також відомі сполуки формули III, їх отримання і їх застосування (DE-OS 1,567,169, загальноприйн. назва: пропамокarb).

Синергічні суміші сполук IV з дитіокарбаматами, їх отримання і їх дія проти фітопатогенних грибів відомі з EP-A 753,258 і US-A 5,304,572.

Сполуки формули V описуються в літературі як фунгіциди і інсектициди (наприклад, в DE 2,463,046 і в літературі, що цитується там). Відомим представником цього класу діючих речовин є відоме під загальноприйнятою назвою фосетил, відповідно, фосетил-ал діюча речовина.

Сполука формули VI відома під назвою фамоксадон (Proc. Brighton Crop Protection Conference 1996, Pests and Diseases, crop. 21-26).

Сполуки формули VII відомі серед іншого із EP-A 551,048 і EP-A 629,616.

Беручи до уваги зниження норм витрати і розширення спектра дії відомих сполук задачею даного винаходу є розробка сумішей, які при зниженій загальній кількості внесених діючих речовин забезпечують підвищену ефективність по відношенню до фітопатогенних грибів (синергічно ефективні суміші).

У відповідності з цим були розроблені вищезазначені суміші. Крім того, було встановлено, що при одночасному, а саме спільному або роздільному застосуванні сполук I і сполук II до III і при послідовному застосуванні сполук I і сполук II до III можна краще боротися з фітопатогенними грибами, ніж за допомогою сполук I і II до III нарізно.

Суміші, що пропонуються, діють синергічно і тому особливо добре придатні для боротьби з фітопатогенними грибами, зокрема, з такими, як справжня борошниста роса на овочевих культурах, виноградних лозах і зернових.

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

Поняття "алкіл" охоплює нерозгалужені або розгалужені алкільні групи. Переважно при цьому мова йде про нерозгалужені або розгалужені  $C_1$ - $C_{12}$ алкільні і, зокрема,  $C_1$ - $C_6$ 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.

Галогеноалкіл означає вищенаведену алкільну групу, яка частково або повністю галогенована одним або кількома атомами галогену, зокрема, фтором і хлором. Переважно є 1 до 3 атомів галогену, причому особливо переважна диформетилова або триформетилова група

Вищенаведене відносно алкільної і галогеноалкільної груп дійсно відповідним чином для алкільної і

галогеноалкільної групи в алкокси, галогеноалкокси, алкілтію, галогеноалкілтію, алкілсульфініле і алкілсульфоніле.

Алкенільна група охоплює нерозгалужені або розгалужені алкенільні групи. Переважно тут мова йде про розгалужені або нерозгалужені  $C_3$ - $C_{12}$ -алкенільні групи. Прикладами для алкенільних груп є 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 бути частково або повністю галогенована одним або кількома атомами галогену, зокрема, фтором і хлором. Переважно вона має 1 до 3 атомів галогену.

Алкінільна група охоплює нерозгалужені або розгалужені алкінільні групи. Переважно тут мова йде про розгалужені або нерозгалужені  $C_3$ - $C_{12}$ -алкінільні групи і, зокрема, про  $C_3$ - $C_6$ -алкінільні групи. Прикладами алкінільних груп є 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.

Вищенаведене відносно алкенільних груп і їх галогенозаміщених, а також відносно алкінільних груп дійсно відповідним чином для груп алкенілокси і алкінілокси.

При циклоалкільній групі мова йде переважно про  $C_3$ - $C_6$ -циклоалкільну групу, таку, як циклопропіл, циклобутил, циклопентил або циклогексил. Якщо циклоалкільна група заміщена, то вона переважно має як замісників від 1 до 3  $C_1$ - $C_4$ -алкільних залишків.

Циклоалкеніл переважно означає  $C_4$ - $C_6$ -циклоалкенільну групу, таку, як циклобутеніл, циклопентеніл або циклогексеніл. Якщо циклоалкенільна група заміщена, то вона переважно має як замісників від 1 до 3  $C_1$ - $C_4$ -алкільних залишків.

При циклоалкоксигрупі мова йде переважно про  $C_5$ - $C_6$ -циклоалкоксигрупу, таку, як циклопентилокси або циклогексилокси. Якщо циклоалкоксигрупа заміщена, то вона має як замісників переважно 1 bis 3  $C_1$ - $C_4$ -алкільних залишків.

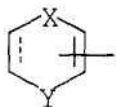
При циклоалкенілоксигрупі мова йде переважно про  $C_5$ - $C_6$ -циклоалкенілоксигрупу, таку, як циклопентилокси або циклогексилокси. Якщо циклоалкенілоксигрупа заміщена, то вона має як замісників переважно 1 bis 3  $C_1$ - $C_4$ -алкільних залишків.

Арил переважно означає феніл.

Якщо А означає фенільну групу, то вона може мати один, два або три вищенаведених замісника в будь-якому положенні. Переважно ці замісники вибираються незалежно один від одного з групи, що включає алкіл, дифторметил, трифторметил і галоген, зокрема хлор, бром і йод. Особливо переважно фенільна група має замісник у 2-положенні.

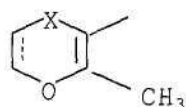
Якщо А означає п'ятичленний гетероцикл, то тут мова йде зокрема, про фурильний, тіазолільний, піразолільний, імідазолільний, оксазолільний, тієнільний, триазолільний або тіадіазолільний залишок або ж про їх відповідну дигідро- або тетрагідропохідну. Тіазолільний або піразолільний залишок є переважним.

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



де залишки X і Y означають O, S або  $NR^{23}$ , причому  $R^{23}$  означає H або алкіл і другий із залишків X і Y означає  $CH_2$ , S, SO,  $SO_2$  або  $NR^{23}$ . Закреслена лінія означає те, що у разі необхідності може бути подвійний зв'язок.

Особливо переважним чином при шестичленному ароматичному гетероциклі мова йде про піридинільний залишок, зокрема, про 3-піридинільний залишок або про залишок формули

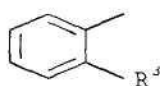


(A3)

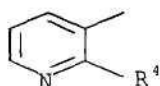
де X означає  $CH_2$ , S, SO або  $SO_2$ .

Згадані гетероциклічні залишки можуть мати 1, 2 або 3 вищенаведених замісника, причому ці замісники переважно вибрані незалежно один від одного з групи, що включає алкіл, галоген, дифторметил або трифторметил.

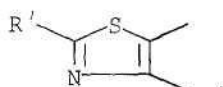
Особливо переважно А означає залишок формул:



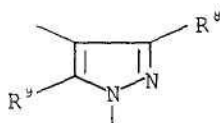
(A1)



(A2)



(A5)



(A7) CH<sub>3</sub>

де  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  і  $R^9$  означають незалежно один від одного водень, алкіл, зокрема, метил, галоген, зокрема, хлор,  $\text{CHF}_2$  або  $\text{CF}_3$ .

Залишок  $R^1$  у формулі I переважно означає атом водню.

Залишок  $R^2$  у формулі I переважно означає фенільний залишок.  $R^2$  несе принаймні один замісник, який, зокрема, є в 2-положенні. Переважно замісник (або замісники) вибраний з групи, що включає алкіл, циклоалкіл, циклоалкеніл, галоген або феніл.

Замісники залишку  $R^2$  можуть бути в свою чергу заміщеними. Аліфатичні і циклоаліфатичні замісники можуть бути при цьому частково або повністю галогеновані, зокрема, фторовані або хлоровані. Переважно вони мають 1, 2 або 3 атоми фтору або хлору. Якщо замісником залишку  $R^2$  є фенільна група, то вона може бути заміщена переважно 1 до 3 атомами галогену, зокрема, атомами хлору, і/або залишком, який переважно вибраний із алкілу й алкокси. Особливо переважно фенільна група галогенована одним атомом галогену в п-положенні, тобто особливо переважним замісником залишку  $R^2$  є п-галогенозаміщений фенільний залишок. Залишок  $R^2$  може також бути сконденсований із насиченим п'ятичленним кільцем, причому це кільце в свою чергу може мати 1 до 3 алкільних замісників.

Тоді  $R^2$  означає, наприклад, інданіл, тіаінданіл і оксаінданіл. Перевага віддається інданілу і 2-оксаінданілу, які, зокрема, пов'язані в 4-положенні з атомом азоту.

Згідно з переважною формою виконання засіб як амідна сполука має сполуку формули I, де A має наступне значення: феніл, піридил, дигідропіраніл, дигідрооксатініл, дигідрооксатінілоксид, дигідрооксатінілдіоксид, фурил, тіазоліл, піразоліл або оксазоліл, причому ці групи можуть мати 1, 2 або 3 замісника, які незалежно один від одного вибрані з групи, що включає алкіл, галоген, дифторметил і трифторметил.

Згідно з іще однією переважною формою виконання A означає піридин-3-іл, який необов'язково заміщений у 2-положенні за допомогою галогену, метилу, дифторметилу, трифторметилу, метокси, метилтію, метилсульфініла або метилсульфоніла;

феніл, який необов'язково заміщений у 2-положенні метилом, трифторметилом, хлором, бромом або йодом; а також 2-метил-5,6-дигідропіран-3-іл;

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

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

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

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

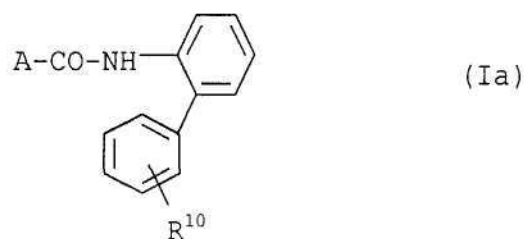
1-метилпіразол-4-іл, який у 3- і/або 5-положенні необов'язково заміщений метилом, хлором, дифторметилом або трифторметилом; або

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

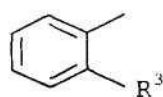
Згідно з іншим переважним варіантом виконання засоби по винаходу містять як амідну сполуку сполуку формули I, де  $R^2$  означає фенільну групу, яка необов'язково заміщена за допомогою 1, 2 або 3 вищенаведених замісників.

При ще одній переважній формі виконання засоби по винаходу містять як амідну сполуку сполуку формули I, де  $R^2$  означає фенільну групу, яка у 2-положенні має наступні замісники:  $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$ алкіл,  $\text{C}_5$ - $\text{C}_6$ циклоалкеніл,  $\text{C}_5$ - $\text{C}_6$ циклоалкілокси, циклоалкенілокси, причому ці групи можуть бути заміщені за допомогою 1, 2 або 3  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ алкільними групами, феніл, заміщений за допомогою 1 до 5 атомів галогену і/або 1 до 3 груп, які незалежно один від одного вибрані з групи, що включає  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ алкіл,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ галогеноалкіл,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ алкокси,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ галогеноалкокси,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ алкілтію і  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -галогеноалкілтію, інданіл або оксаінданіл, який необов'язково заміщений за допомогою 1, 2 або 3  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ алкільних груп.

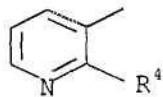
Згідно з іще однією переважною формою засіб по винаходу містить як амідну сполуку сполуку формули Ia,



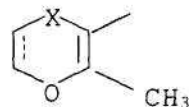
де А означає



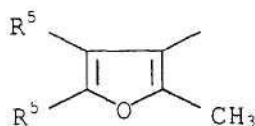
(A1)



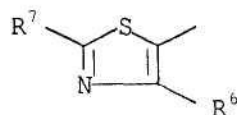
(A2)



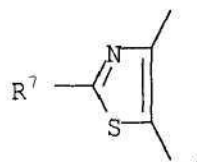
(A3)



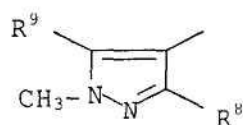
(A4)



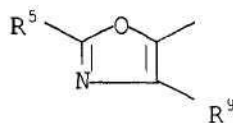
(A5)



(A6)



(A7)



(A8)

Х означає метилен, сірку, сульфініл або сульфоніл (SO<sub>2</sub>),

R<sup>3</sup> означає метил, диформетил, триформетил, хлор, бром або йод,

R<sup>4</sup> означає триформетил або хлор,

R<sup>5</sup> означає водень або метил,

R<sup>6</sup> означає метил, диформетил, триформетил або хлор,

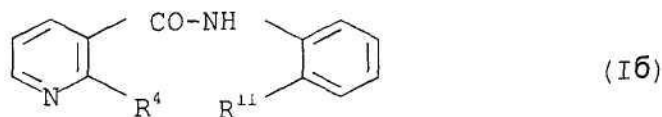
R<sup>7</sup> означає водень, метил або хлор,

R<sup>8</sup> означає метил, диформетил або триформетил,

R<sup>9</sup> означає водень, метил, диформетил, триформетил або хлор,

R<sup>10</sup> означає C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкіл, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкокси, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкілію або галоген.

Згідно з іще однією переважною формою засіб по винаходу містить як амідну сполуку сполуку Іб



Де

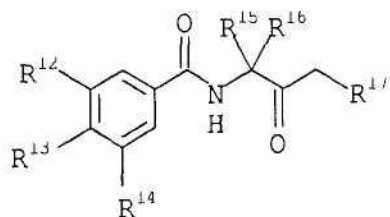
R<sup>4</sup> означає галоген і

R<sup>11</sup> означає феніл, заміщений галогеном.

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

Отримання амідних сполук формули І відоме, наприклад, із EP-A-545099 або 589301 або ж може здійснюватися аналогічними способами.

Формула IV представляє, зокрема, N-ацетонілбензаміди, в яких комбінація замісників відповідає одному ряду нижченаведеної таблиці:



(II)

№.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>
II.1	Cl	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl
II.2	Cl	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl
II.3	Cl	OCH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl
II.4	Cl	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl
II.5	Cl	CN	Cl	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl
II.6	Br	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl
II.7	Br	CN	Br	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl

Особливо переважні N-ацетонілбензаміди, описані в EP-A 753258 загалом і зокрема як переважальні.

Загальна формула V представляє сполуки, в яких R<sup>18</sup> означає водень або C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкільну групу, зокрема, етилову групу (-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) і Y означає іон металу III-ої групи періодичної системи. Придатними є також і метали першої і другої підгруп, такі, як, наприклад, Li, K, Na, Cs, Mg або Ca.

Принципово придатні також і сполуки формули V, в яких R<sup>18</sup> і R<sup>19</sup>-R<sup>22</sup> мають вищевказані значення.

Особлива перевага віддається таким сполукам формули V, які є відомою під назвою фосетил діючою речовиною, відповідно, його сіллю алюмінію, Fosetyl-Al.

Сполуки формули VI (запропонована назва: фамоксадон), їх набуття і їх властивості як фунгіциду описані в публікації Proc. Brighton Crop Prot. Conference 1996, стор. 21 до 26.

Сполуки формули VII і їх отримання описані, наприклад, в EP-A 551048, der EP-A 629616 і EP-A 668270. Як сполуки формули VII переважні такі, які представлені в таблицях на стор. 10, 11, 13, 14, 15 (для V=NH), 18 і 19 заявки EP-A 551048.

В особливій мірі переважні сполуки формули VII, при яких R<sup>23</sup> означає C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкіл (зокрема, метил, етил або пропіл), C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-галогеноалкіл або феніл, R<sup>24</sup> означає C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкіл (переважно, метил), C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкілтіо (переважно, метилтіо), R<sup>25</sup> означає феніл, необов'язково заміщений C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкілом, галоген, нітро, C<sub>1</sub>-Салкокси, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкілкарбоніл, піридил, фуріл, тіазоліл, тієніл або нафтил, необов'язково заміщений C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкілом, і R<sup>26</sup> означає водень або C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкіл.

Щоб отримати синергічну дію досить малої частки амідної сполуки формули I. Переважно амідна сполука і діючі речовини формул II і/або III до V застосовують у ваговому співвідношенні від 50:1 до 1:50, зокрема, від 10:1 до 1:10. При цьому можливе застосування потрійних сумішей або сумішей з більше трьох активних складових частин, які нарівні з амідними сполуками I містять як сполуки II, так і сполуки III, IV і/або V. В подібних сумішах співвідношення суміші сполук II, III, IV і V один з одним, як правило, складає від 50:1 до 1:50, переважно, від 10:1 до 1:10.

Сполуки IV внаслідок основного характеру атомів азоту, що містяться в них, спроможні утворювати з неорганічними або органічними кислотами або з іонами металів солі або аддукти.

Прикладами неорганічних кислот є галогеноводневі кислоти, такі, як фтороводнева, хлороводнева, бромоводнева або фтороводнева кислоти, сірчана кислота, фосфорна кислота і азотна кислота.

Як органічні кислоти придатні, наприклад, мурашина кислота, вугільна кислота і алканові кислоти, такі, як оцтова, трифторооцтова, трихлорооцтова і пропіонова кислоти, а також гліколева кислота, тіоціанова кислота, молочна кислота, бурштинова кислота, лимонна кислота, бензойна кислота, корична кислота, щавлева кислота, алкілсульфокислоти (сульфокислоти з нерозгалуженими або розгалуженими алкіловими радикалами з 1 до 20 атомами вуглеводу), арилсульфокислоти або арилдисульфокислоти (ароматичні радикали, такі, як феніл і нафтил, які несуть одну або дві групи сульфокислот), алкілфосфонові кислоти (фосфонові кислоти із нерозгалуженими або розгалуженими алкільними радикалами з 1 до 20 атомами вуглеводу), арилфосфонові кислоти або арилдифосфонові кислоти (ароматичні залишки, такі, як феніл і нафтил, які несуть один або два радикали фосфонові кислоти), причому алкільні, відповідно, арильні залишки можуть нести інші замісники, такі, як наприклад, p-толуолсульфокислота, саліцилова кислота, p-аміносаліцилова кислота, 2-феноксibenзойна кислота, 2-ацетоксibenзойна кислота і т.п.

Як іони металів придатні, зокрема, іони елементів першої до восьмої підгруп, передусім, хром, марганець, залізо, кобальт, нікель, мідь, цинк і поряд з другою головною групою, передусім, кальцієм і магнієм, елементи третьої і четвертої головних груп, зокрема, алюміній, олово і свинець. Метали можуть бути при необхідності з різною, властивою ним валентністю.

При отриманні сумішей застосовують переважно чисті діючі речовини I і II до V, до яких можна домішувати інші діючі речовини проти фітопатогенних грибів або проти інших шкідників, таких, як комахи, павукоподібні або нематоди або ж гербіцидні або росторегулюючі діючі речовини або добрива.

Суміші зі сполук I і II і/або III і/або IV і/або V, відповідно, сполуки I і II і/або III і/або IV і/або V, що застосовуються одночасно, спільно або окремо, відрізняються прекрасною дією проти широкого спектру фітопатогенних грибів, зокрема з класу аскоміцетів, базидіоміцетів, фікоміцетів і дейтероміцетів. Вони можуть мати частково системну активність і тому можуть застосовуватися також і як листяні і як ґрунтові фунгіциди.

Особливе значення вони мають при боротьбі з безліччю грибів на різних 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, цукрова тростина, а також безліч насіння.

Зокрема, вони придатні для боротьби з наступними 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 *Rhizoctonia* на бавовнику, рисі і дернині, *Ustilago*-Arten на зернових і цукровій тростині, *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 і огірках, види *Alternaria* на овочевих і фруктових культурах, види *Mycosphaerella* на бананах, а також види *Fusarium* і *Verticillium*.

Особливо переважні суміші по винаходу для боротьби з борошнистою росою на виноградних лозах і зернових культурах.

Сполуки I і II і/або III до VII можуть вноситися одночасно, а саме спільно або роздільно, або послідовно один за одним, причому послідовність при роздільному застосуванні загалом не впливає на ефективність обробки.

Норми витрати сумішей по винаходу складають, передусім на сільськогосподарських культурах, в залежності від бажаного ефекту від 0,01 до 8кг/га, переважно 0,1 до 5кг/га, зокрема 0,5 до 3,0кг/га.

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

Норми витрати сполук II і/або III і/або IV і/або V і/або VI і/або VII складають відповідно від 0,01 до 10 кг/га, переважно від 0,05 до 5кг/га, зокрема 0,05 до 2,0кг/га.

При обробці посівного зерна застосовують норми витрати суміші від 0,001 до 250г/кг посівного зерна, переважно 0,01 до 100г/кг, зокрема 0,01 до 50г/кг.

При боротьбі з фітопатогенними грибами на рослинах окрему або спільну обробку сполуками I і II і/або III і/або IV і/або V і/або VI і/або VII або сумішами зі сполук MI і/або III і/або IV і/або V і/або VI і/або VI проводять шляхом обприскування або запилення насіння, рослин або ґрунту перед або після посіву рослин або перед або після сходу рослин.

Фунгіцидні синергетичні суміші по винаходу, відповідно сполуки I і II і/або III і/або IV і/або V і/або VI і/або VII можуть бути приготовані, наприклад, у формі призначених для безпосереднього обприскування розчинів, порошків або суспензій або у формі висококонцентрованих водних, масляних або яких-небудь інших суспензій, дисперсій, емульсій, масляних дисперсій, паст, препаратів для обпилювання, препаратів для обпудрювання або гранулятів і можуть застосовуватися шляхом обприскування, дрібнокраплинного обприскування, обпилювання, обпудрювання або поливу. Технологія обробки і форми, що використовуються, залежать від мети застосування, але у всіх випадках повинно бути забезпечено максимально тонкий і рівномірний розподіл сумішей по винаходу.

Препаративні форми отримують відомим чином, наприклад, розведення діючої речовини в розчинниках і/або наповнювачах, за бажанням із застосуванням емульгаторів і диспергаторів, причому у разі застосування води в якості розріджувача можуть застосовуватися інші органічні розчинники як допоміжні розчинники. В якості допоміжних агентів в основному застосовуються такі розчинники, як аромати (наприклад, ксиліл), хлоровані аромати (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 і аніонні емульгатори (наприклад, поліоксиетиленовий ефір спиртів жирного ряду-, алкілсульфонати і арилсульфонати) і такі диспергатори, як відпрацьований лігнінсульфіт і метилцелюлоза.

В якості поверхнево-активних речовин 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- і октадеканолів або глікольефірів спирту жирного ряду, продукти конденсації сульфонованого нафталіну або його похідних із формальдегідом, продукти конденсації нафталіну, відповідно нафталінсульфокислот із фенолом або формальдегідом, поліоксиетиленоктилфенольний ефір, етоксирований ізооктил-, октил- або нонілфенол, алкілфенол- або трибутилфенілполігліколевий ефір, алкіларилполіефірні спирти, ізотридециловий спирт, конденсати окислу етилену спирту жирного ряду, етоксирована рицинова олія, поліоксиетиленалкіловий ефір або поліоксипропілен, поліглікольефірний ацетат лаурилових спиртів, складний ефір сорбіту, лігнінсульфітні відпрацьовані луки або метилцелюлоза.

Порошок, препарат для розпилення і обпудрювання можна отримати за допомогою зміщення або спільного розмелу сполук I і II і/або III і/або IV і/або V і/або VI і/або VII або сумішей із сполук I і II і/або III і/або IV і/або V і/або VI і/або VII із твердим наповнювачем.

Гранулят (наприклад, покритий, просочений або гомогенний) отримують звичайно за допомогою сполуки діючої речовини або діючих речовин із твердим наповнювачем.

В якості наповнювачів, відповідно, твердих носіїв служать, наприклад, мінеральні землі, такі, як силікагель, кремнієві кислоти, силікати, тальк, каолін, вапняк, вапно, крейда, болус, лес, глина, доломіт, діатомова земля, сульфат кальцію, сульфат магнію, оксид магнію, розмолоті пластмаси, а також такі добрива, як сульфати амонію, фосфати амонію, нітрати амонію, сечовини і рослинні продукти, такі, як, наприклад, борошно зернових культур, борошно деревної кори, деревне борошно і борошно горіхової

шкаралупи, целюлозний порошок або інші тверді наповнювачі.

Готові препаративні форми містять в загальному 0,1 до 95мас.% переважно 0,5 до 90мас.% сполук I або II i/або III i/або IV i/або V i/або VI i/або VII, відповідно, суміші зі сполук I і II i/або III i/або V i/або VI i/або VII. Діючі речовини застосовуються при цьому з чистотою від 90% до 100%, переважно 95% до 100% (по спектру ЯМР або ЖХВК).

Застосування сполук I або II i/або III i/або IV i/або V i/або VI i/або VII, сумішей або відповідних препаративних форм здійснюється таким чином, що фітопатогенні гриби, їх простір зростання (біотоп) або підлягаючі захисту від них рослини, насіння, ґрунт, поверхні, матеріали або приміщення обробляють фунгіцидно ефективною кількістю суміші, відповідно сполуками I і II i/або III i/або IV i/або V i/або VI i/або VII при роздільному внесенні.

Оброблення може здійснюватися перед або після ураження фітопатогенними грибами.

Прикладами таких препаративних форм, що містять діючі речовини, є наступні:

I. розчин із 90ваг. часток діючих речовин і 10ваг. часток N-метилпіролідону, придатний до застосування в формі найдрібніших крапель;

II. суміш із 20ваг. часток діючих речовин, 80ваг. часток ксилолу, 10ваг. часток продукту приєднання від 8 до 10 молей етиленоксиду до 1 молю МоI N-моноетаноламіді масляної кислоти, 5ваг. часток кальцієвої солі додецилбензолсульфофосфатної кислоти, 5ваг. часток продукту приєднання 40 молей етиленхлориду до 1 молю рицинової олії; тонким розподілом у воді отримують дисперсію;

III. водна дисперсія з 20ваг. часток діючих речовин, 40ваг. часток циклогексанону, 30ваг. часток ізобутанолу, 20ваг. часток продукту приєднання 40 молей етиленоксиду до 1 молю рицинової олії;

IV. водна дисперсія з 20ваг. часток діючих речовин, 25ваг. часток циклогексанолу, 65ваг. часток фракції мінеральної олії з точкою кипіння від 210 до 280°C і 10ваг. часток продукту приєднання 40 молей етиленхлориду до 1 молю рицинової олії;

V. роздрібнена в молотковому млині суміш із 80ваг. часток діючих речовин, 3ваг. часток натрієвої солі діізобутилнафталін-1-сульфофосфатної кислоти, 10ваг. часток натрієвої солі лігнінсульфофосфатної кислоти із сульфатного відпрацьованого луку і 7ваг. часток порошкоподібного силікагелю; тонким розподілом суміші у воді отримують розчин для обприскування;

VI. ретельно перемішана суміш із 3 ваг. часток діючих речовин і 97ваг. часток тонкого коаліну, цей засіб для розпилення містить 3мас.% діючої речовини;

VII. ретельно перемішана суміш із 30ваг. часток діючих речовин, 92ваг. часток порошкоподібного силікагеля і 8ваг. часток парафінової олії, яку напирскують на поверхню цього силікагелю; така препаративна форма дає діючій речовині хорошу адгезійну здатність;

VIII. стабільна водна дисперсія із 40ваг. часток діючих речовин, 10 ваг. часток натрієвої солі конденсату фенолсульфофосфатної кислоти, сечовини формальдегіду, 2ваг. часток силікагелю і 48ваг. часток води, яка може бути ще розбавлена;

IX. стабільна масляна дисперсія із 20ваг. часток діючих речовин, 2ваг. часток кальцієвої солі додецилбензолсульфофосфатної кислоти, 8ваг. часток полігліколевого ефіру спирту жирного ряду, 20ваг. часток натрієвої солі конденсату фенолсульфофосфатної кислоти, сечовини, формальдегіду і 88ваг. часток парафінової мінеральної олії.

Приклад застосування

Синергічну ефективність сумішей по винаходу можна показати на наступних дослідах:

Діючу речовину готують окремо або сумісно в якості 10%-ої емульсії із 63 мас.% циклогексанону і 27 ваг.% емульгатору і у відповідності з бажаною концентрацією розбавляють водою.

Оцінку проводять шляхом визначення уражених поверхонь листя у процентах. Ці процентні значення перераховують в ефективність. Ефективність (W) визначають за формулою Аббота:

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

в якій

$\alpha$  відповідає ураженню грибами оброблених рослин у % і

$\beta$  відповідає ураженню грибами необроблених (контрольних) рослин у %

При ефективності, рівній 0, ураження оброблених рослин відповідає ефективності необроблених рослин; при ефективності, рівній 100, оброблені рослини не мають ураження.

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

$$\text{формула Кольбі: } E = x + y - xy/100$$

E очікувана ефективність, виражена у % необробленого контролю, при застосуванні суміші з діючих речовин А і Б із концентраціями а і б.

x ефективність, виражена у % необробленого контролю, при застосуванні діючої речовини А з концентрацією а.

y ефективність, виражена у % необробленого контролю, при застосуванні діючої речовини Б із концентрацією б.

Приклад застосування 1

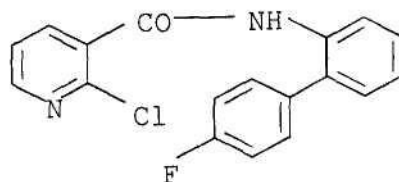
Ефективність проти *Phytophthora infestans* на томатах

Листя вирощених в горщиках томатів сорту "CroЯe Fleischtomate" рясно, до утворення крапель обприскували водною суспензією, приготованою з вихідного розчину, що містить 10% діючої речовини, 63% циклогексанону і 27% емульгатору. Наступного дня листя інфікували водною суспензією зооспор *Phytophthora infestans*. Після цього дослідні рослини вміщували в насичену водяною парою камеру з температурою між 16 і 18°C. Через 6 днів на необроблених, однак інфікованих контрольних рослинах фітофтороз розвивався настільки сильно, що ураження можна було визначити візуально у %.

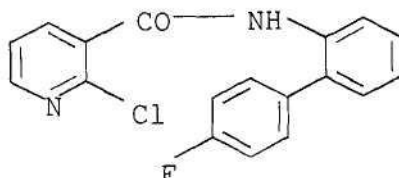
Як сполуки формули I застосовувалися наступні компоненти:



I.1



I.2



Результати витікають із нижченаведених таблиць 1 і 2.

Таблиця 1

Прикл.	Діюча речовина	Концентрація діючої речовини в розчині для обприскування у част./млн	Ефективність у % необробленого контролю
1V	контроль (необроблений)	0 (99% ураження)	0
2V	сполука I.1	100 50	0 0
3V	сполука I.2	50 25 12,5	0 0 0
4V	сполука IIa	12,5	70
5V	сполука VI	100 50 25	80 70 70

Таблиця 2

Прикл.	Суміші по винаходу (вміст у част./млн)	Ефективність, що спостерігається	Ефективність, що розраховується *)
6	12,5 част./млн I.2 + 12,5 част./млн IIa	90	70
7	100 част./млн I.1 + 100 част./млн VI	95	80
8	50 част./млн I.1 + 50 част./млн VI	85	70
9	50 част./млн I.2 + 50 част./млн VI	90	70
10	25 част./млн I.2 + 25 част./млн VI	90	70

\*) розраховано за формулою Кольбі

Із результатів дослідження витікає, що ефективність, яка спостерігається у всіх співвідношеннях суміші, вище, ніж розрахована за формулою Кольбі ефективність.