SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**

ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(22) Dátum podania: 15.12.1998

(31) Číslo prioritnej prihlášky: 197 56 378.3

(32) Dátum priority: 18.12.1997

(33) Krajina priority: DE

(40) Dátum zverejnenia: 12.03.2001

(86) Číslo PCT: PCT/EP98/08225

(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: WO 99/31951

(21) Číslo dokumentu:

818-2000

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[7] :

A 01N 43/40
// (A 01N 43/40,
A 01N 57:12,
A 01N 047:14,
A 01N 47:12,
A 01N 43:76,
A 01N 43:50,
A 01N 37:40,
A 01N 37:20)

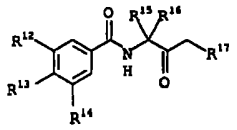
(71) Prihlasovateľ: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE,

(72) Pôvodca vynálezu: Schelberger Klaus, Gönnheim, DE;
Scherer Maria, Landau, DE;
Eicken Karl, Wachenheim, DE;
Hampel Manfred, Neustadt, DE;
Ammermann Eberhard, Heppenheim, DE;
Lorenz Gisela, Neustadt, DE;
Strathmann Siegfried, Limburgerhof, DE;

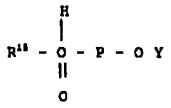
(74) Zástupca: Žovicová Viera, Mgr., Bratislava, SK;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Fungicídne zmesi na báze amidových zlúčenín a pyridínových derivátov**

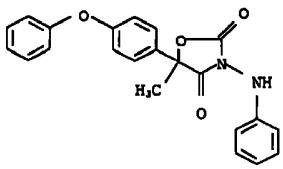
(57) Anotácia:
Sú opísané fungicídne zmesi obsahujúce ako účinné zložky: a) amidovú zlúčeninu vzorca (I) A-CO-NR^1R^2 (I) a b) ditiokarbamát (II) zvolený zo skupiny pozostávajúcej z etylénbis(ditiokarbamátu) manganatého (zinočnatý komplex) (IIa), etylénbis(ditiokarbamátu) manganatého (IIb), etylénbis(ditiokarbamátu) zinočnato-amónneho (IIc) a etylénbis(ditiokarbamátu) zinočnatého (IId) a/alebo c) karbamátu vzorca (III) $(CH_3)_2N$-$-CH_2CH_2CH_2$-NH-CO_2-$CH_2CH_2CH_3$, a/alebo d) N-acetonylbenzamidu vzorca (IV) alebo jednej z jeho solí alebo aduktov, a/alebo e) účinnej zložky vzorca (V), a/alebo f) účinnej zložky vzorca (VI), a/alebo g) účinnej zložky vzorca (VII). Účinné zložky sa používajú v synergicky účinnom množstve.



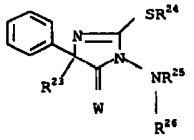
(IV)



(V)



(VI)



(VII)

Fungicídne zmesi na báze amidových zlúčenín a pyridínových derivátov

Oblasť techniky

Predložený vynález sa týka fungicídnych zmesí na ničenie škodlivých húb, ktoré obsahujú, v synergicky účinnom množstve,

a) amidové zlúčeniny vzorca I

$$A\text{-}CO\text{-}NR^1R^2 \qquad (I),$$

v ktorom

A znamená arylovú skupinu alebo aromatický alebo nearomatický, 5- alebo 6-členný heterocyklus, ktorý obsahuje od 1 do 3 heteroatomóv, zvolených z O, N a S;

kde arylová skupina alebo heterocyklus môžu prípadne obsahovať 1, 2 alebo 3 substituenty, ktoré sú, navzájom nezávisle od seba, zvolené zo skupiny zahrňujúcej alkyl, halogén, CHF_2, CF_3, alkoxy, halogénalkoxy, alkyltio, alkylsulfinyl a alkylsulfonyl;

R^1 predstavuje atóm vodíka;

R^2 znamená fenylovú skupinu alebo cykloalkylovú skupinu, ktorá môže byť prípadne substituovaná 1, 2 alebo 3 substituentami, ktoré sú zvolené zo skupiny zahrňujúcej alkyl, alkenyl, alkinyl, alkoxy, alkenyloxy, alkinyloxy, cykloalkyl, cykloalkenyl, cykloalkyloxy, cykloalkenyloxy, fenyl a halogén, pričom alifatické a cykloalifatické zvyšky môžu byť čiastočne alebo úplne halogénované a/alebo cykloalifatické zvyšky môžu byť substituované 1 až 3 alkylovými skupinami a pričom fenylová skupina môže obsahovať od 1 do 5 atómov halogénu a/alebo 1 až 3 substituenty, ktoré sú zvolené, navzájom nezávisle od seba, zo skupiny zahrňujúcej alkyl, halogénalkyl, alkoxy, halogénalkoxy, alkyltio a halogénalkyltio, a kde amidická fenylová skupina môže byť kondenzovaná s nasýteným 5-členným kruhom, ktorý môže byť prípadne

substituovaný jednou alebo viacerými alkylovými skupinami a/alebo môže obsahovať heteroatóm zvolený z O a S, a

b) ditiokarbamát (II) zvolený zo skupiny zahrňujúcej

- etylénbis(ditiokarbamát) manganatý (zinočnatý komplex) (IIa),
- etylénbis(ditiokarbamát) manganatý (IIb),
- etylénbis(ditiokarbamát) zinočnato-amónny (IIc) a
- etylénbis(ditiokarbamát) zinočnatý (IId)

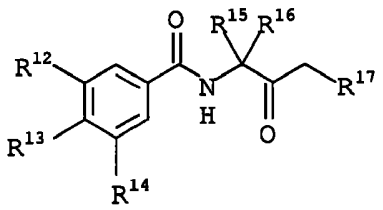
a/alebo

c) karbamát vzorca III

$$(CH_3)_2N\text{-}CH_2CH_2CH_2\text{-}NH\text{-}CO_2\text{-}CH_2CH_2CH_3 \qquad \text{(III)},$$

a/alebo

d) N-acetonylbenzamid vzorca IV



(IV),

kde substituenty majú nasledujúce významy:

R^{12}, R^{14} znamenajú, navzájom nezávisle od seba, halogén alebo C_1-C_4-alkyl;

R^{13} predstavuje kyanoskupinu, C_1-C_4-alkyl, C_2-C_4-alkenyl, C_2-C_4-alkinyl alebo C_1-C_4-alkoxy;

R^{15} znamená vodík alebo C_1-C_4-alkyl;

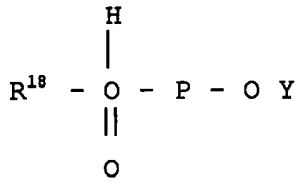
R^{16} predstavuje C_2-C_4-alkyl;

R^{17} znamená tiokyanátovú skupinu, izotiokyanátovú skupinu alebo halogén,

alebo jeho soľ alebo adukt,

a/alebo

e) účinnú zložku vzorca V,



(V),

kde substituenty majú nasledujúce významy:

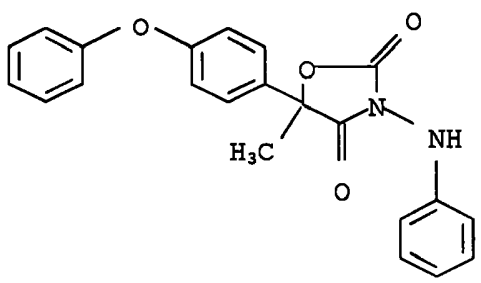
Y znamená vodík, atóm kovu prvej až tretej hlavnej skupiny periodickej tabuľky prvkov alebo skupinu $NR^{19}R^{20}R^{21}R^{22}$;

R^{18} predstavuje vodík, C_1-C_{18}-alkylovú skupinu, ktorá môže byť substituovaná halogénom alebo nitroskupinou, C_2-C_8-alkenylovú alebo C_2-C_8-alkinylovú skupinu, ktoré môžu byť substituované halogénom alebo nitroskupinu, C_1-C_8-alkoxy-C_1-C_8-alkylovú alebo C_2-C_8-alkenyl-C_1-C_8-alkylovú skupinu, nesubstituovanú alebo substituovanú arylovú skupinu, ktorá obsahuje 6 až 14 atómov uhlíka, C_3-C_7-cykloalkylovú skupinu, C_1-C_4-alkylarylovú skupinu alebo heterocyklickú skupinu obsahujúcu 5 alebo 6 atómov v kruhu a heteroatóm zvolený zo skupiny zahrňujúcej N, O alebo S, pričom heterocyklická skupina je pripojená priamo alebo prostredníctvom alifatického reťazca ku atómu kyslíka, a

R^{19}-R^{22} znamenajú, navzájom nezávisle od seba, C_1-C_4-alkylovú skupinu alebo C_1-C_4-hydroxyalkylovú skupinu,

a/alebo

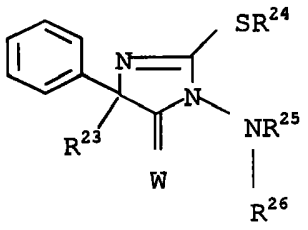
f) účinnú zložku vzorca VI,



(VI),

a/alebo

g) účinnú zložku vzorca VII,



(VII),

kde substituenty R^{23} až R^{26} majú nasledujúce významy:

H, C_1-C_6-alkyl, C_1-C_6-halogénalkyl, C_2-C_6-alkenyl, C_2-C_6-alkinyl, C_1-C_4-alkoxykarbonyl, C_1-C_4-alkylkarbonyl, formyl, C_3-C_7-cykloalkyl, C_6-C_{10}-aryl, nesubstituovaný alebo substituovaný C_1-C_4-alkylovou skupinou, C_1-C_4-alkoxylovou skupinou, nitroskupinou alebo halogénom, C_1-C_6-alkoxy, C_2-C_6-alkoxyalkyl, C_2-C_6-alkyltioalkyl, di-C_1-C_4-alkylaminoalkyl, pyridyl, tiazolyl, furyl alebo tienyl

a W predstavuje O, S alebo S=O.

Doterajší stav techniky

Amidové zlúčeniny vzorca I sú známe a sú opísané v literatúre (EP-A 545 099).

WO 97/08952 opisuje fungicídne zmesi, ktoré, okrem zlúčenín vzorca I, obsahujú ako ďalšie zložky fenazachin. Tieto zmesi sú opísané ako veľmi účinné proti *Botrytis*.

Známe sú tiež ditiokarbamáty vzorca II (IIa: všeobecný názov: mancozeb, US-A 3,379,610; IIb: všeobecný názov: maneb, US-A 2,504,404; IIc: predchádzajúci všeobecný názov: metiram, US-A 3,248,400; IId: všeobecný názov: zineb, US-A 2,457,674), ich príprava a ich účinok proti škodlivým hubám.

Taktiež známe sú zlúčeniny vzorca III, ich príprava a ich použitie (nemecká prihláška vynálezu DOS 15 67 169, všeobecný názov: propamocarb).

Synergické zmesi zlúčenín vzorca IV s ditiokarbamátmi, ich príprava a ich účinok proti škodlivým hubám sú známe z EP-A 753 258 a US-A 5,304,572.

Zlúčeniny vzorca V sú opísané v literatúre ako fungicídy a insekticídy (napríklad DE 24 63 046 a tam citovaná literatúra). Známy reprezentant tejto triedy účinných zložiek je komerčne dostupný pod všeobecným názvom fosetyl alebo fosetyl-Al.

Zlúčenina vzorca VI je známa pod navrhnutým všeobecným názvom famoxadone (Proc. Brighton Crop Protection Conference 1996, Pests and Diseases, strany 21-26).

Zlúčeniny vzorca VII sú známe, okrem iného z EP-A 551,048 a EP-A 629,616.

Predmetom predloženého vynálezu je poskytnúť zmesi, ktoré majú zlepšený účinok voči škodlivým hubám spojený so znížením celkového množstva aplikovaných účinných zložiek (synergické zmesi), s cieľom zníženia aplikačných dávok a zlepšenia spektra účinnosti známych zlúčenín.

Podstata vynálezu

Zistili sme, že tento cieľ sa dá dosiahnuť pomocou zmesí podľa vynálezu, definovaných v úvode. Okrem toho sme zistili, že účinnejšie ničenie škodlivých húb je možné prostredníctvom aplikácie zlúčenín vzorca I a zlúčenín vzorcov II až V simultánne, to znamená buď spoločne alebo oddelene, alebo prostredníctvom aplikácie zlúčenín vzorca I a zlúčenín vzorcov II až V postupne, než ako keď sa zlúčeniny vzorcov I alebo II až V aplikujú samotné.

Zmesi podľa vynálezu vykazujú synergický účinok a sú teda predovšetkým vhodné na ničenie škodlivých húb a najmä múčnatky na viniči hroznorodom.

V kontexte predloženého vynálezu halogén znamená fluór, chlór, bróm a jód a je ním predovšetkým fluór, chlór a bróm.

Termín "alkyl" zahrňuje alkylové skupiny s lineárnym alebo rozvetveným reťazcom. Týmito sú výhodne C_1-C_{12}-alkylové skupiny a predovšetkým výhodne C_1-C_6-alkylové skupiny s lineárnym alebo rozvetveným reťazcom. Príkladmi alkylových skupín sú alkylové skupiny, ako je najmä metyl, etyl, propyl, 1-metyletyl, butyl, 1-

metylpropyl, 2-metylpropyl, 1,1-dimetyletyl, *n*-pentyl, 1-metylbutyl, 2-metylbutyl, 3-metylbutyl, 1,2-dimetylpropyl, 1,1-dimetylpropyl, 2,2-dimetylpropyl, 1-etylpropyl, *n*-hexyl, 1-metylpentyl, 2-metylpentyl, 3-metylpentyl, 4-metylpentyl, 1,2-dimetylbutyl, 1,3-dimetylbutyl, 2,3-dimetylbutyl, 1,1-dimetylbutyl, 2,2-dimetylbutyl, 3,3-dimetylbutyl, 1,1,2-trimetylpropyl, 1,2,2-trimetylpropyl, 1-etylbutyl, 2-etylbutyl, 1-etyl-2-metylpropyl, *n*-heptyl, 1-metylhexyl, 1-etylpentyl, 2-etylpentyl, 1-propylbutyl, oktyl, decyl, dodecyl.

Halogénalkylom je alkylová skupina, ako je definovaná vyššie, ktorá je čiastočne alebo úplne halogénovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, predovšetkým fluórom a chlórom. Výhodne sú prítomné 1 až 3 atómy halogénu a predovšetkým výhodný je difluórmetylová skupina alebo trifluórmetylová skupina.

Vyššie uvedené tvrdenia pre alkylovú skupinu a halogénalkylovú skupinu sa zodpovedajúcim spôsobom aplikujú na alkylovú skupinu a halogénalkylovú skupinu alkoxylovej skupine, halogénalkoxylovej skupine, alkyltioskupine, halogénalkyltioskupine, alkylsulfinylovej skupine a alkylsulfonylovej skupine.

Alkenylová skupina zahrňuje alkenylové skupiny s lineárnym alebo rozvetveným reťazcom. Týmito sú výhodne C_3-C_{12}-alkenylové skupiny a predovšetkým výhodne C_3-C_6-alkenylové skupiny s lineárnym alebo rozvetveným reťazcom. Príkladmi alkenylových skupín sú 2-propenyl, 2-butenyl, 3-butenyl, 1-metyl-2-propenyl, 2-metyl-2-propenyl, 2-pentenyl, 3-pentenyl, 4-pentenyl, 1-metyl-2-butenyl, 2-metyl-2-butenyl, 3-metyl-2-butenyl, 1-metyl-3-butenyl, 2-metyl-3-butenyl, 3-metyl-3-butenyl, 1,1-dimetyl-2-propenyl, 1,2-dimetyl-2-propenyl, 1-etyl-2-propenyl, 2-hexenyl, 3-hexenyl, 4-hexenyl, 5-hexenyl, 1-metyl-2-pentenyl, 2-metyl-2-pentenyl, 3-metyl-2-pentenyl, 4-metyl-2-pentenyl, 1-metyl-3-pentenyl, 2-metyl-3-pentenyl, 3-metyl-3-pentenyl, 4-metyl-3-pentenyl, 1-metyl-4-pentenyl, 2-metyl-4-pentenyl, 3-metyl-4-pentenyl, 4-metyl-4-pentenyl, 1,1-dimetyl-2-butenyl, 1,1-dimetyl-3-butenyl, 1,2-dimetyl-2-butenyl, 1,2-dimetyl-3-butenyl, 1,3-dimetyl-2-butenyl, 1,3-dimetyl-3-butenyl, 2,2-dimetyl-3-butenyl, 2,3-dimetyl-2-butenyl, 2,3-dimetyl-3-butenyl, 1-etyl-2-butenyl, 1-etyl-3-butenyl, 2-etyl-2-butenyl, 2-etyl-3-butenyl, 1,1,2-trimetyl-2-propenyl, 1-etyl-1-metyl-2-propenyl a 1-etyl-2-metyl-2-

propenyl, predovšetkým 2-propenyl, 2-butenyl, 3-metyl-2-butenyl a 3-metyl-2-pentenyl.

Alkenylová skupina môže byť čiastočne alebo úplne halogénovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, predovšetkým fluórom alebo chlórom. Alkenylová skupina výhodne obsahuje od 1 do 3 atómov halogénu.

Alkinylová skupina zahrňuje alkinylové skupiny s lineárnym alebo rozvetveným reťazcom. Týmito sú výhodne C_3-C_{12}-alkinylové skupiny a predovšetkým C_3-C_6-alkinylové skupiny s lineárnym alebo rozvetveným reťazcom. Príkladmi alkinylových skupín sú 2-propinyl, 2-butinyl, 3-butinyl, 1-metyl-2-propinyl, 2-pentinyl, 3-pentinyl, 4-pentinyl, 1-metyl-3-butinyl, 2-metyl-3-butinyl, 1-metyl-2-butinyl, 1,1-dimetyl-2-propinyl, 1-etyl-2-propinyl, 2-hexinyl, 3-hexinyl, 4-hexinyl, 5-hexinyl, 1-metyl-2-pentinyl, 1-metyl-3-pentinyl, 1-metyl-4-pentinyl, 2-metyl-3-pentinyl, 2-metyl-4-pentinyl, 3-metyl-4-pentinyl, 4-metyl-2-pentinyl, 1,2-dimetyl-2-butinyl, 1,1-dimetyl-3-butinyl, 1,2-dimetyl-3-butinyl, 2,2-dimetyl-3-butinyl, 1-etyl-2-butinyl, 1-etyl-3-butinyl, 2-etyl-3-butinyl a 1-etyl-1-metyl-2-propinyl.

Vyššie uvedené tvrdenia pre alkenylovú skupinu a jej halogénové substituenty a pre alkinylovú skupinu platia zodpovedajúcim spôsobom na alkenyloxylovú skupinu a alkinyloxylovú skupinu.

Cykloalkylovou skupinou je výhodne C_3-C_6-cykloalkylová skupina, ako je cyklopropyl, cyklobutyl, cyklopentyl alebo cyklohexyl. Ak je cykloalkylová skupina substituovaná, výhodne ako substituenty obsahuje 1 až 3 C_1-C_4-alkylové zvyšky.

Cykloalkenylom je výhodne C_4-C_6-cykloalkenylová skupina, ako je cyklobutenyl, cyklopentenyl alebo cyklohexenyl. Ak je cykloalkenylová skupina substituovaná, výhodne ako substituenty obsahuje 1 až 3 C_1-C_4-alkylové zvyšky.

Cycloalkoxylovou skupinou je výhodne C_5-C_6-cykloalkoxylová skupina, ako je cyklopentyloxylová skupina alebo cyklohexyloxylová skupina. Ak je cykloalkoxylová skupina substituovaná, výhodne ako substituenty obsahuje 1 až 3 C_1-C_4-alkylové zvyšky.

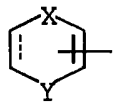
Cykloalkenyloxylovou skupinou je výhodne C_5-C_6-cykloalkenyloxylová skupina, ako je cyklopentyloxylová skupina alebo cyklohexyloxylová skupina. Ak je cykloalkenyl-oxylová skupina substituovaná, výhodne ako substituenty obsahuje 1 až 3 C_1-C_4-alkylové zvyšky.

Arylom je výhodne fenyl.

Ak A znamená fenylovú skupinu, táto môže obsahovať jeden, dva alebo tri z vyššie uvedených substituentov v akejkoľvek polohe. Tieto substituenty sú výhodne zvolené, navzájom nezávisle od seba, zo skupiny zahrňujúcej alkyl, difluórmetyl, trifluórmetyl a halogén, predovšetkým chlór, bróm a jód. Predovšetkým výhodne obsahuje fenylová skupina substituent v polohe 2.

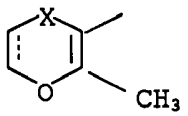
Ak A znamená 5-členný heterocyklus, je ním predovšetkým furylový, tiazolylový, pyrazolylový, imidazolylový, oxazolylový, tienylový, triazolylový alebo tiadiazolylový zvyšok alebo ich zodpovedajúce dihydro- alebo tetrahydroderiváty. Výhodný je tiazolylový alebo pyrazolylový zvyšok.

Ak A znamená 6-členný heterocyklus, je ním predovšetkým pyridylový zvyšok alebo zvyšok vzorca:



v ktorom jeden zo zvyškov X a Y znamená O, S alebo NR^{23}, kde R^{23} predstavuje H alebo alkyl, a druhý zo zvyškov X a Y znamená CH_2, S, SO, SO_2 alebo NR^{23}. Bodkované čiara znamená, že tu prípadne môže byť prítomná dvojitá väzba.

6-Členným aromatickým heterocyklom je predovšetkým výhodne pyridylový zvyšok, najmä 3-pyridylový zvyšok, alebo zvyšok vzorca

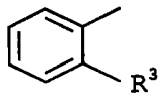


(A3),

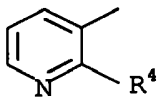
v ktorom X znamená CH_2, S, SO alebo SO_2.

Vyššie uvedené heterocyklické zvyšky môžu prípadne obsahovať 1, 2 alebo 3 z vyššie uvedených substituentov, pričom tieto substituenty sú výhodne zvolené, navzájom nezávisle od seba, zo skupiny zahrňujúcej alkyl, halogén, difluórmetyl alebo trifluórmetyl.

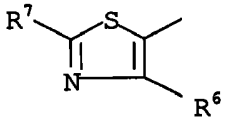
A znamená predovšetkým výhodne zvyšok vzorcov:



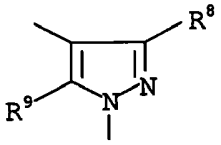
(A1)



(A2)



(A5)



(A7)

v ktorých R^3, R^4, R^6, R^7, R^8 a R^9, navzájom nezávisle od seba, znamenajú vodík, alkyl, predovšetkým metyl, halogén, predovšetkým chlór, CHF_2 alebo CF_3.

Zvyškom R^1 vo vzorci I je výhodne atóm vodíka.

Zvyškom R^2 vo vzorci I je výhodne fenylový zvyšok. R^2 výhodne obsahuje najmenej jeden substituent, ktorý je predovšetkým výhodne v polohe 2. Substituent (alebo substituenty) je (sú) výhodne zvolené zo skupiny zahrňujúcej alkyl, cykloalkyl, cykloalkenyl, halogén alebo fenyl.

Substituenty zvyšku R^2 môžu samotné byť opäť substituované. Alifatické alebo cykloalifatické substituenty môžu byť čiastočne alebo úplne halogénované, predovšetkým fluórované alebo chlórované. Výhodne obsahujú 1, 2 alebo 3 atómy fluóru alebo chlóru. Ak substituent zvyšku R^2 znamená fenylovú skupinu, táto fenylová skupina môže byť výhodne substituovaná 1 až 3 atómami halogénu, predovšetkým atómami chlóru, a/alebo zvyškom, ktorý je výhodne zvolený zo skupiny zahrňujúcej alkyl a alkoxy. Predovšetkým výhodne je fenylová skupina substituovaná atómom halogénu v *p*-polohe, t.j. predovšetkým výhodným substituentom zvyšku R^2 je *p*-halogénom substituovaný fenylový zvyšok. Zvyšok R^2 môže byť tiež kondenzovaný s nasýteným 5-členným kruhom, pričom tento kruh samotný môže niesť 1 až 3 alkylové substituenty.

R^2 predstavuje v tomto prípade napríklad indanyl, tiaindanyl a oxaindanyl. Výhodný je indanyl a 2-oxaindanyl, ktoré sú pripojené k atómu dusíka predovšetkým cez polohu 4.

Podľa výhodného uskutočnenia, kompozícia podľa predloženého vynálezu ako amidovú zlúčeninu obsahuje zlúčeninu vzorca I, v ktorom A je definované nižšie:

fenyl, pyridyl, dihydropyranyl, dihydrooxatiinyl, dihydrooxatiinyloxid, dihydrooxatiinyldioxid, furyl, tiazolyl, pyrazolyl alebo oxazolyl, pričom tieto skupiny môžu obsahovať 1, 2 alebo 3 substituenty, ktoré sú zvolené, navzájom nezávisle od seba, z alkylu, halogénu, difluórmetylu a trifluórmetylu.

Podľa ďalšieho výhodného uskutočnenia, A znamená:

pyridin-3-yl, ktorý môže byť prípadne substituovaný v polohe 2 skupinou zahrňujúcou halogén, metyl, difluórmetyl, trifluórmetyl, metoxy, metyltio, metylsulfinyl alebo metylsulfonyl;

fenyl, ktorý môže byť prípadne substituovaný v polohe 2 skupinou zahrňujúcou metyl, trifluórmetyl, chlór, bróm alebo jód;

2-metyl-5,6-dihydropyran-3-yl;

2-metyl-5,6-dihydro-1,4-oxatiin-3-yl alebo jeho 4-oxid alebo jeho 4,4-dioxid;

2-metylfuran-3-yl, ktorý môže byť prípadne substituovaný v polohe 4 a/alebo 5 metylom;

tiazol-5-yl, ktorý môže byť prípadne substituovaný v polohe 2 a/alebo 4 skupinou zahrňujúcou metyl, chlór, difluórmetyl alebo trifluórmetyl;

tiazol-4-yl, ktorý môže byť prípadne substituovaný v polohe 2 a/alebo 5 skupinou zahrňujúcou metyl, chlór, difluórmetyl alebo trifluórmetyl;

1-metylpyrazol-4-yl, ktorý môže byť prípadne substituovaný v polohe 3 a/alebo 5 skupinou zahrňujúcou metyl, chlór, difluórmetyl alebo trifluórmetyl; alebo

oxazol-5-yl, ktorý môže byť prípadne substituovaný v polohe 2 a/alebo 4 metylom alebo chlórom.

Podľa ďalšieho výhodného uskutočnenia, kompozície podľa vynálezu ako amidovú zlúčeninu obsahujú zlúčeninu vzorca I, v ktorom R^2 znamená fenylovú skupinu, ktorá môže byť prípadne substituovaná 1, 2 alebo 3 z vyššie uvedených substituentov.

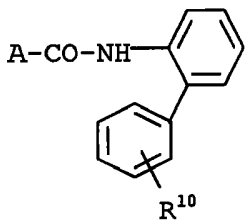
Podľa ďalšieho výhodného uskutočnenia, kompozicie podľa vynálezu ako amidovú zlúčeninu obsahujú zlúčeninu vzorca I, v ktorom R^2 znamená fenylovú skupinu, ktorá obsahuje jeden z nasledujúcich substituentov v polohe 2:

C_3-C_6-alkyl, C_5-C_6-cykloalkenyl, C_5-C_6-cykloalkyloxy, cykloalkenyloxy, pričom tieto skupiny môžu byť substituované 1, 2 alebo 3 C_1-C_4-alkylovými skupinami,

fenyl, ktorý je substituovaný 1 až 5 atómami halogénu a/alebo 1 až 3 skupinami, ktoré sú zvolené, navzájom nezávisle od seba, zo súboru zahrňujúceho C_1-C_4-alkyl, C_1-C_4-halogénalkyl, C_1-C_4-alkoxy, C_1-C_4-halogénalkoxy, C_1-C_4-alkyltio a C_1-C_4-halogénalkyltio,

indanyl alebo oxaindanyl, ktoré môžu byť prípadne substituované 1, 2 alebo 3 C_1-C_4-alkylovými skupinami.

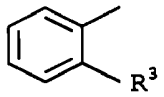
Podľa ďalšieho výhodného uskutočnenia, kompozície podľa vynálezu ako amidovú zlúčeninu obsahujú zlúčeninu vzorca Ia,



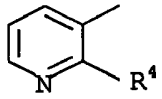
(Ia),

v ktorom

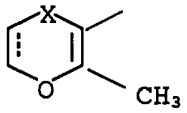
A znamená



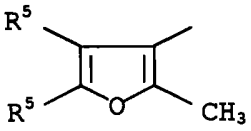
(A1)



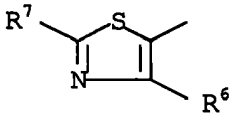
(A2)



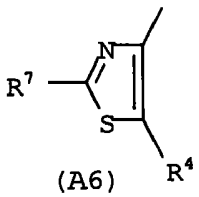
(A3)



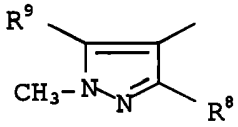
(A4)



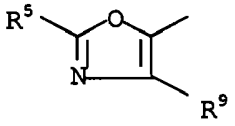
(A5)



(A6)



(A7)



(A8)

;

X znamená metylén, síru, sulfinyl alebo sulfonyl (SO_2),

R^3 predstavuje metyl, difluórmetyl, trifluórmetyl, chlór, bróm alebo jód,

R^4 znamená trifluórmetyl alebo chlór,

R^5 predstavuje vodík alebo metyl,

R^6 znamená metyl, difluórmetyl, trifluórmetyl alebo chlór,

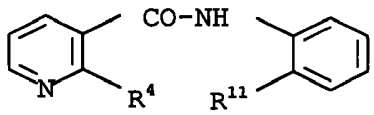
R^7 predstavuje vodík, metyl alebo chlór,

R^8 znamená metyl, difluórmetyl alebo trifluórmetyl,

R^9 predstavuje vodík, metyl, difluórmetyl, trifluórmetyl alebo chlór,

R^{10} znamená C_1-C_4-alkyl, C_1-C_4-alkoxy, C_1-C_4-alkyltio alebo halogén.

Podľa predovšetkým výhodného uskutočnenia, kompozície ako amidovú zlúčeninu obsahujú zlúčeninu vzorca Ib



(Ib),

v ktorom

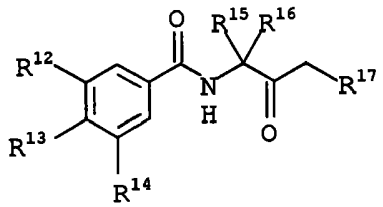
R^4 znamená halogén a

R^{11} predstavuje fenyl, ktorý je substituovaný halogénom.

Využiteľné amidové zlúčeniny vzorca I sú uvedené v EP-A-545 099 a EP-A-589 301, ktoré sú týmto celé začlenené do odkazov.

Príprava amidových zlúčenín vzorca I je známa, napríklad z EP-A-545 099 alebo EP-A-589 301 alebo sa môže uskutočniť s použitím analogických postupov.

Vzorec IV predstavuje predovšetkým N-acetonylbenzamidy, v ktorých kombinácia substituentov zodpovedá jednému riadku v nasledujúcej tabuľke:



(II)

Číslo	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6
II.1	Cl	CH_3	Cl	CH_2CH_3	CH_3	Cl
II.2	Cl	CH_2CH_3	Cl	CH_2CH_3	CH_3	Cl
II.3	Cl	OCH_3	Cl	CH_2CH_3	CH_3	Cl
II.4	Cl	OCH_2CH_3	Cl	CH_2CH_3	CH_3	Cl
II.5	Cl	CN	Cl	CH_2CH_3	CH_3	Cl
II.6	Br	CH_3	Br	CH_2CH_3	CH_3	Cl
II.7	Br	CN	Br	CH_2CH_3	CH_3	Cl

Predovšetkým výhodné sú vo všeobecnosti výhodné a špecificky výhodné N-acetonylbenzamidy v EP-A 753 258.

Vzorec V predstavuje predovšetkým zlúčeniny, v ktorých R^{18} znamená vodík alebo C_1-C_4-alkylovú skupinu, najmä etylovú skupinu (-CH_2CH_3), a Y predstavuje kov skupiny III periodickej tabuľky prvkov. Kovy prvej a druhej podskupiny, ako je Li, K, Na, Cs, Mg alebo Ca, aby sme uviedli aspoň niekoľko príkladov, sú taktiež vhodné.

V zásade však zlúčeniny vzorca V, ktorom R^{18} a R^{19} až R^{22} majú v úvode definované významy, sú taktiež vhodné.

Predovšetkým výhodnou zlúčeninou vzorca V je účinná zložka, známa pod názvom fosetyl, alebo jej Al soľ, fosetyl-Al.

Zlúčenina vzorca VI (navrhnutý názov: famoxa-done), jej príprava a jej fungicídne vlastnosti sú opísané v Proc. Brighton Crop Prot. Conference 1996, strany 21 až 26.

Zlúčeniny vzorca VII a ich príprava sú opísané napríklad v EP-A 551,048, EP-A 629,616 a EP-A 668,270. Výhodnými zlúčeninami vzorca VII sú také zlúčeniny, ktoré sú opísané v tabuľkách na stranách 10, 11, 13, 14, 15 (pre B=NH), 18 a 19 európskej patentovej prihlášky EP-A 551,048.

Predovšetkým výhodnými zlúčeninami vzorca VII sú také zlúčeniny, v ktorých R^{23} znamená C_1-C_6-alkyl (výhodne metyl, etyl alebo propyl), C_1-C_6-halogénalkyl alebo fenyl, R^{24} predstavuje C_1-C_6-alkyl (výhodne metyl), C_1-C_6-alkyltio (výhodne metyltio), R^{25} znamená fenyl, nesubstituovaný alebo substituovaný substituentom zo súboru zahrňujúceho C_1-C_4-alkyl, halogén, nitroskupinu, C_1-C_4-alkoxy, C_1-C_4-alkylkarbonyl, pyridyl, furyl, tienyl, tiazolyl, tienyl alebo naftyl, nesubstituovaný alebo substituovaný C_1-C_4-alkylom, a R^{26} predstavuje vodík alebo C_1-C_6-alkyl.

Na rozvinutie synergickej aktivity je postačujúce dokonca malé množstvo amidovej zlúčeniny vzorca I. Výhodné je použitie amidovej zlúčeniny a účinnej zložky vzorca II a/alebo III až V v hmotnostnom pomere v rozsahu od 50 : 1 do 1 : 50, predovšetkým od 10 : 1 do 1 : 10. Je taktiež možné použiť ternárne zmesi alebo zmesi obsahujúce viac ako tri účinné zložky, ktoré okrem amidových zlúčenín vzorca I, obsahujú ako zlúčeniny vzorca II tak i zlúčeniny vzorca III, IV a/alebo V. V takýchto zmesiach je vzájomný zmesný pomer zlúčenín vzorca II, III, IV a V zvyčajne v rozsahu od 50 : 1 do 1 : 50, výhodne od 10 : 1 do 1 : 10.

Vďaka zásaditému charakteru ich dusíkových atómov sú zlúčeniny vzorca IV schopné tvoriť soli alebo adukty s anorganickými alebo organickými kyselinami alebo s iónmi kovov.

Príkladmi anorganických kyselín sú halogenovodíkové kyseliny, ako je kyselina fluorovodíková, kyselina chlorovodíková, kyselina bromovodíková, kyselina jodovodíková a ďalej kyselina uhličitá, kyselina sírová, kyselina fosforečná a kyselina dusičná.

Vhodnými organickými kyselinami sú napríklad kyselina mravčia a alkánové kyseliny, ako je kyselina octová, kyselina trifluóroctová, kyselina trichlóroctová a kyselina propiónová, a tiež kyselina glykolová, kyselina tiokyanatá, kyselina mliečna, kyselina jantárová, kyselina citrónová, kyselina benzoová, kyselina škoricová, kyselina šťavelová, alkylsulfónové kyseliny (sulfónové kyseliny s lineárnymi alebo rozvetvenými alkylovými zvyškami s 1 až 20 atómami uhlíka), arylsulfónové kyseliny alebo aryldisulfónové kyseliny (aromatické zvyšky, ako je fenyl a naftyl, ktoré nesú jednu alebo dve sulfónové skupiny), alkylfosfónové kyseliny (fosfónové kyseliny s lineárnymi alebo rozvetvenými alkylovými zvyškami s 1 až 20 atómami uhlíka), arylfosfónové kyseliny alebo aryldifosfónové kyseliny (aromatické zvyšky, ako je fenyl a naftyl, ktoré nesú jednu alebo dve skupiny fosfónovej kyseliny), pričom alkylové alebo arylové zvyšky môžu niesť ďalšie substituenty, napríklad *p*-toluénsulfónová kyselina, salicylová kyselina, *p*-aminosalicylová kyselina, 2-fenoxybenzoová kyselina, 2-acetoxybenzoová kyselina, a podobne.

Vhodnými kovovými iónmi sú predovšetkým ióny prvkov prvej až ôsmej podskupiny, predovšetkým chróm, mangán, železo, kobalt, nikel, meď, zinok, a ďalej druhej hlavnej skupiny, predovšetkým vápnik a horčík, a tretej a štvrtej hlavnej skupiny, predovšetkým hliník, cín a olovo. Kovy môžu vhodne jestvovať v rozličných, im prináležiacich mocenstvách.

Pri príprave zmesí je výhodné použiť čisté účinné zložky vzorca I a vzorcov II až V, ku ktorým sa môžu primiešať ďalšie účinné zložky proti škodlivým hubám alebo proti ďalším škodcom, ako je hmyz, pavúkovité alebo háďatká, alebo iné herbicídne účinné zložky alebo účinné zložky na reguláciu rastu alebo hnojivá.

Zmesi zlúčenín I a II a/alebo III a/alebo IV a/alebo V alebo zlúčeniny I a II a a/alebo III a/alebo IV a/alebo V, použité súčasne, spoločne alebo oddelene,

vykazujú vynikajúcu účinnosť proti širokému spektru fytopatogénnych húb, predovšetkým z tried *Ascomycetes, Basidiomycetes, Phycomycetes* a *Deuteromycetes*. Niektoré z nich pôsobia systémovo a môžu sa preto použiť ako listové a pôdne fungicídy.

Sú špecificky významné na ničenie veľkého množstva húb v rozličných poľnohospodárskych plodinách, ako je bavlník, druhy zeleniny (napríklad uhorky, strukoviny, rajčiaky, zemiaky a tekvicovité), jačmeň, tráva, ovos, banánovník, kávovník, kukurica, ovocné stromy, ryža, raž, sója, vinič, pšenica, okrasné rastliny, cukrová repa a celý rad semien.

Sú predovšetkým vhodné na ničenie nasledujúcich fytopatogénnych húb: *Erysiphe graminis* (múčnatka pravá) na obilninách, *Erysiphe cichoracearum* a *Sphaerotheca fuliginea* na tekvicovitých, *Podosphaera leucotricha* na jabloniach, *Uncinula necator* na viniči hroznorodom, druhy *Puccinia* na obilninách, druhy *Rhizoctonia* na bavlníku, ryži a trávniku, druhy *Ustilago* na obilninách a cukrovej repe, *Venturia inaequalis* (chrastavosť) na jabloniach, druhy *Helminthosporium* na obilninách, *Septoria nodorum* na pšenici, *Botrytis cinerea* (pleseň sivá) na jahodách, zelenine, okrasných rastlinách a viniči hroznorodom, *Cercospora arachidicola* na podzemnici olejnej, *Pseudocercosporella herpotrichoides* na pšenici a jačmeni, *Pyricularia oryzae* na ryži, *Phytophthora infestans* na zemiakoch a rajčiakoch, *Plasmopara viticola* na viniči hroznorodom, druhy *Pseudoperonospora* na chmeli a uhorkách, druhy *Alternaria* na zelenine a ovocných stromoch, druhy *Mycosphaerella* na banánovníku a druhy *Fusarium* a *Verticillium*.

Zmesi podľa vynálezu sa môžu predovšetkým výhodne použiť na ničenie huby múčnatky pravej na obilovinách a na viniči hroznorodom.

Zlúčeniny vzorca II a/alebo III až VII sa môžu aplikovať súčasne, to znamená buď spoločne alebo oddelene, alebo následne, pričom postupnosť v prípade oddelenej aplikácie nemá vo všeobecnosti žiaden vplyv na výsledok miery regulácie.

V závislosti od požadovaného účinku sú aplikačné dávky zmesí podľa vynálezu, predovšetkým v oblasti poľnohospodárskych plodín, od 0,01 do 8 kg/ha, výhodne 0,1 až 5 kg/ha, predovšetkým 0,5 až 3,0 kg/ha.

Aplikačné dávky zlúčenín vzorca I sú od 0,01 do 2,5 kg/ha, výhodne 0,05 až 2,5 kg/ha, predovšetkým 0,1 až 1,0 kg/ha.

Zodpovedajúco, v prípade zlúčenín vzorca II a/alebo vzorca III a/alebo vzorca IV a/alebo vzorca V a/alebo vzorca VI a/alebo vzorca VII, aplikačné dávky predstavujú od 0,01 do 10 kg/ha, výhodne 0,05 až 5 kg/ha, predovšetkým 0,05 až 2,0 kg/ha.

Na ošetrenie osiva predstavujú aplikačné dávky zmesi vo všeobecnosti od 0,001 do 250 g/kg osiva, výhodne 0,01 až 100 g/kg, predovšetkým 0,01 až 50 g/kg.

Ak je potrebné ničenie fytopatogénnych škodlivých húb, oddelená alebo spoločná aplikácia zlúčenín vzorca I a II a/alebo vzorca III a/alebo vzorca IV a/alebo vzorca V a/alebo vzorca VI a/alebo vzorca VII, alebo zmesí zlúčenín I a II a/alebo vzorca III a/alebo vzorca IV a/alebo vzorca V a/alebo vzorca VI a/alebo vzorca VII, sa uskutočňuje postriekaním alebo poprášením semien, rastlín alebo pôdy pred alebo po vysiatí rastlín alebo pred alebo po vzídení rastlín.

Fungicídne synergické zmesi podľa vynálezu alebo zlúčeniny vzorca I a II a/alebo vzorca III a/alebo vzorca IV a/alebo vzorca V a/alebo vzorca VI a/alebo vzorca VII, sa môžu pripraviť napríklad vo forme priamo striekateľných roztokov, práškov a suspenzií alebo vo forme vysoko koncentrovaných vodných, olejových alebo iných suspenzií, disperzií, emulzií, olejových disperzií, pást, poprašovacích prostriedkov, posypových prostriedkov alebo granulátov a aplikovať sa postrekovaním, rozstrekovaním vo forme hmly, rozprašovaním, rozsýpaním alebo zalievaním. Forma použitia závisí od uvažovaného účelu, v každom prípade je potrebné zabezpečiť čo najjemnejšie a rovnomerné rozdelenie zmesi podľa vynálezu.

Formulácie sa pripravia známym spôsobom, napríklad pridaním rozpúšťadiel a/alebo nosičov k účinnej zložke, prípadne s použitím emulgačných a dispergačných činidiel, pričom sa ako pomocné rozpúšťadlá môžu použiť tiež

ďalšie organické rozpúšťadlá, ak sa voda použije ako riedidlo. Pomocnými látkami vhodnými na tento účel sú v podstate: rozpúšťadlá, ako sú aromatické zlúčeniny (napríklad xylén), chlórované aromatické zlúčeniny (napríklad chlórbenzény), parafíny (napríklad frakcie minerálnych olejov), alkoholy (napríklad metanol, butanol), ketóny (napríklad cyklohexanón), amíny (napríklad etanolamín, dimetylformamid) a voda; nosiče, ako sú mleté prírodné minerály (napríklad kaolíny, íly, mastenec, krieda) a mleté syntetické minerálne látky (napríklad jemne rozomletý oxid kremičitý, kremičitany); emulgačné činidlá, ako sú neiónové a aniónové emulgačné činidlá (napríklad polyoxyetylénétery mastných alkoholov, alkylsulfonáty a arylsulfonáty) a dispergačné činidlá, ako sú lignínsulfitové výluhy a metylcelulóza.

Vhodnými povrchovo aktívnymi látkami sú soli alkalických kovov, soli kovov alkalických zemín a amónne soli aromatických sulfónových kyselín, napríklad lignín-, fenol-, naftalén- a dibutylnaftalénsulfónovej kyseliny, a mastných kyselín, alkyl- a alkylarylsulfonátov, alkylsulfáty, laurylétersulfáty a sulfáty mastných alkoholov, a soli sulfátovaných hexa-, hepta- a oktadekanolov, alebo glykoléterov mastných alkoholov, kondenzačné produkty sulfónovaného naftalénu a jeho derivátov s formaldehydom, kondenzačné produkty naftalénu alebo naftaléne-sulfónových kyselín s fenolom a formaldehydom, polyoxyetylénoktylfenoléter, etoxylovaný izooktyl-, oktyl- alebo nonylfenol, alkylfenolpolyglykolétery, tributyl-fenylpolyglykolétery, alkylarylpolyéteralkoholy, izotridecylalkohol, kondenzačné produkty mastného alkoholu/etylénoxidu, etoxylovaný ricínový olej, polyoxyetylé-nalkylétery alebo polyoxypropylénalkylétery, laurylalkoholpolyglykoléteracetát, sorbitolestery, lignínsulfitové výluhy alebo metylcelulóza.

Práškové, posypové a poprašovacie prostriedky sa môžu pripraviť zmiešaním alebo spoločným zomletím zlúčenín vzorca I alebo II a/alebo vzorca III a/alebo vzorca IV a/alebo vzorca V a/alebo vzorca VI a/alebo vzorca VII, alebo zmesi zlúčenín I a II a/alebo vzorca III a/alebo vzorca IV a/alebo vzorca V a/alebo vzorca VI a/alebo vzorca VII, s pevným nosičom.

Granuláty (napríklad obaľované granuláty, impregnované granuláty alebo homogénne granuláty) sa zvyčajne pripravia naviazaním účinnej zložky alebo účinných zložiek na pevný nosič.

Plnidlami alebo pevnými nosičmi sú napríklad minerálne hlinky, ako sú kremeliny, silikagély, kremičitany, mastenec, kaolín, vápenec, vápno, krieda, bolus, spraš, íl, dolomit, diatomhlinka, síran vápenatý, síran horečnatý, oxid horečnatý, mleté syntetické materiály a hnojivá, ako je síran amónny, fosforečnan amónny, dusičnan amónny, močoviny a produkty rastlinného pôvodu, ako je obilná múčka, múčka zo stromovej kôry, drevná múčka a múčka z orechových škrupín, prášková celulóza alebo ďalšie pevné nosiče.

Prípravky vo všeobecnosti obsahujú od 0,1 do 95 % hmotn., výhodne 0,5 až 90 % hmotn., jednej zo zlúčenín vzorca I alebo II a/alebo vzorca III a/alebo vzorca IV a/alebo vzorca V a/alebo vzorca VI a/alebo vzorca VII, alebo zmesi zlúčenín vzorca I a II a/alebo vzorca III a/alebo vzorca IV a/alebo vzorca V a/alebo vzorca VI a/alebo vzorca VII. Účinné zložky sa používajú v čistote od 90 % do 100 %, výhodne 95 % až 100 % (podľa NMR spektra alebo HPLC).

Zlúčeniny vzorca I a II a/alebo vzorca III a/alebo vzorca IV a/alebo vzorca V a/alebo vzorca VI a/alebo vzorca VII, zmesi alebo zodpovedajúce prípravky, sa aplikujú ošetrením škodlivých húb, ich miesta výskytu alebo ošetrením rastlín, semien, pôd, plôch, materiálov alebo priestorov, ktoré sa majú pred nimi chrániť, fungicídne účinným množstvom zmesi alebo zlúčenín vzorca I a II a/alebo vzorca III a/alebo vzorca IV a/alebo vzorca V a/alebo vzorca VI a/alebo vzorca VII, v prípade oddelenej aplikácie.

Aplikácia sa môže uskutočniť pred alebo po napadnutí škodlivými hubami.

Príkladmi takýchto prípravkov obsahujúcich účinné zložky sú:

I. Roztok pozostávajúci z 90 dielov hmotn. účinných zložiek a 10 dielov hmotn. N-metylpyrolidónu; tento roztok je vhodný na použitie vo forme mikrokvapiek;

II. Zmes pozostávajúca z 20 dielov hmotn. účinných zložiek, 80 dielov hmotn. xylénu, 10 dielov hmotn. aduktu 8 až 10 mol etylénoxidu a 1 mol N-monoetanolamidu kyseliny olejovej, 5 dielov hmotn. vápenatej soli kyseliny dodecylbenzénsulfónovej, 5 dielov hmotn. aduktu 40 mol etylénoxidu a 1 mol ricínového oleja; jemnou distribúciou roztoku vo vode sa získa disperzia;

III. Vodná disperzia pozostávajúca z 20 dielov hmotn. účinných zložiek, 40 dielov hmotn. cyklohexanónu, 30 dielov hmotn. izobutanolu, 20 dielov hmotn. aduktu 40 mol etylénoxidu a 1 mol ricínového oleja;

IV. Vodná disperzia pozostávajúca z 20 dielov hmotn. účinných zložiek, 25 dielov hmotn. cyklohexanolu, 65 dielov hmotn. frakcie minerálneho oleja s teplotou varu 210 až 280 °C a 10 dielov hmotn. aduktu 40 mol etylénoxidu a 1 mol ricínového oleja;

V. Zmes zomletá v kladivkovom mlyne pozostávajúca z 80 dielov hmotn. účinných zložiek, 3 dielov hmotn. sodnej soli diizobutylnaftalén-1-sulfonónovej kyseliny, 10 dielov hmotn. sodnej soli kyseliny lignín-sulfónovej zo sulfitových výluhov a 7 dielov hmotn. práškového silikagélu; postreková zmes sa získa jemnou distribúciou zmesi vo vode;

VI. Dokonalá zmes pozostávajúca z 3 dielov hmotn. účinných zložiek a 97 dielov hmotn. jemne rozomletého kaolínu; tento poprašok obsahuje 3 % hmotn. účinnej zložky;

VII. Dokonalá zmes pozostávajúca z 30 dielov hmotn. účinných zložiek, 92 dielov hmotn. práškového silikagélu a 8 dielov hmotn. parafínového oleja, ktorý sa postriekal na povrch tohto silikagélu; tento prípravok dodáva účinnej zložke dobrú priľnavosť;

VIII. Stabilná vodná disperzia pozostávajúca zo 40 dielov hmotn. účinných zložiek, 10 dielov hmotn. kondenzačného produktu sodnej soli kyseliny fenolsulfónovej/močoviny/formaldehydu, 2 dielov hmotn. silikagélu a 48 dielov hmotn. vody; táto disperzia sa môže ďalej riediť;

IX. Stabilná olejová disperzia pozostávajúca z 20 dielov hmotn. účinných zložiek, 2 dielov hmotn. vápenatej soli dodecylbenzénsulfónovej kyseliny, 8 dielov hmotn. polyglykoléteru mastného alkoholu, 20 dielov hmotn. sodnej soli kondenzačného produktu fenolsulfónovej kyseliny/močoviny/-formaldehydu a 88 dielov hmotn. parafínového minerálneho oleja.

Príklady použitia

Synergická účinnosť zmesí podľa vynálezu sa môže demonštrovať pomocou nasledujúcich experimentov:

Účinné zložky, oddelene alebo spoločne, sa pripravujú ako 10 % emulzia v zmesi 63 % hmotn. cyklohexanónu a 27 % hmotn. emulgačného činidla a zriedia sa vodou na požadovanú koncentráciu.

Vyhodnotenie sa uskutočňuje stanovením plochy napadnutých listov v percentách. Tieto percentuálne hodnoty sa konvertujú na účinnosť. Účinnosť (W) sa vypočíta nasledovne podľa Abbotovho vzorca:

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

α zodpovedá napadnutiu ošetrených rastlín hubami v percentách a

β zodpovedá napadnutiu neošetrených rastlín hubami (kontrola) v percentách

Účinnosť 0 znamená, že hladina napadnutia ošetrených rastlín zodpovedá hladine napadnutia neošetrených kontrolných rastlín; účinnosť 100 znamená, že ošetrené rastliny neboli napadnuté.

Očakávané účinnosti zmesí účinných zložiek sa stanovili s použitím Colbyho vzorca [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] a porovnali sa s pozorovanou účinnosťou.

Colbyho vzorec:

$$E = x + y - x.y/100$$

E očakávaná účinnosť, vyjadrená v percentách neošetrenej kontroly, pri použití zmesi účinných zložiek A a B v koncentráciách a a b

x účinnosť, vyjadrená v percentách neošetrenej kontroly, pri použití účinnej zložky A v koncentrácii a

y účinnosť, vyjadrená v percentách neošetrenej kontroly, pri použití účinnej zložky B v koncentrácii b

Príklady uskutočnenia vynálezu

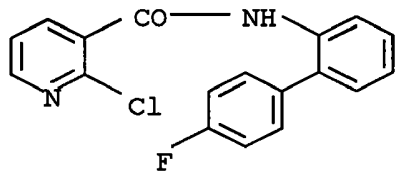
Príklad 1

Účinnosť proti *Phytophthora infestans* na rajčiakoch

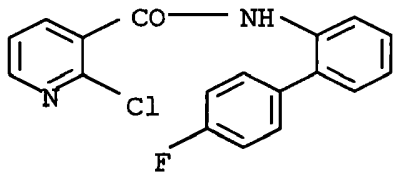
Listy črepníkových rastlín odrody "Große Fleischtomate" sa postriekali do skvapnutia vodnou suspenziou, ktorá sa pripravila zo základného roztoku obsahujúceho 10 % účinnej zlúčeniny, 63 % cyklohexanónu a 27 % emulgačného činidla. Nasledujúci deň sa listy infikovali vodnou suspenziou zoospór *Phytophthora infestans*. Rastliny sa následne umiestnili do komory nasýtenej s vodnou parou, pri teplotách medzi 16 a 18 °C. Po 6 dňoch sa na neošetrených avšak infikovaných kontrolných rastlinách vyvinula pleseň rajčiaka do takej miery, že infekcia sa dala stanoviť vizuálne v percentách.

Použitými zlúčeninami vzorca I boli nasledujúce zložky:

I.1



I.2



Výsledky sú zosumarizované v tabuľkách 1 a 2 uvedených nižšie.

Tabuľka 1

Príklad	Účinná zložka	Koncentrácia účinnej zložky v postrekovej kvapaline v ppm	Účinnosť v % neošetrenej kontroly
1C	Kontrola (neošetrené)	0 (99% napadnutie)	0
2C	Zlúčenina I.1	100 50	0 0
3C	Zlúčenina I.2	50 25 12,5	0 0 0
4C	Zlúčenina IIa	12,5	70

Príklad	Účinná zložka	Koncentrácia účinnej zložky v postrekovej kvapaline v ppm	Účinnosť v % neošetrenej kontroly
5C	Zlúčenina VI	100 50 25	80 70 70

Tabuľka 2

Príklad	Zmesi podľa vynálezu (obsah v ppm)	Pozorovaná účinnosť	Vypočítaná účinnosť *)
6	12,5 ppm I.2 + 12,5 ppm IIa	90	70
7	100 ppm I.1 + 100 ppm VI	95	80
8	50 ppm I.1 + 50 ppm VI	85	70
9	50 ppm I.2 + 50 ppm VI	90	70
10	25 ppm I.2 + 25 ppm VI	90	70

*) vypočítané podľa Colbyho vzorca

Výsledky testov ukazujú, že pozorovaná účinnosť je vo všetkých zmesných pomeroch vyššia ako účinnosť, ktorá sa vopred vypočítala s použitím Colbyho vzorca.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Fungicídna zmes, vyznačujúca sa tým, že obsahuje ako účinné zložky

a) amidovú zlúčeninu vzorca I

$$A\text{-}CO\text{-}NR^1R^2 \qquad (I),$$

v ktorom

A znamená arylovú skupinu alebo aromatický alebo nearomatický, 5- alebo 6-členný heterocyklus, ktorý obsahuje od 1 do 3 heteroatomov, zvolených z O, N a S;

kde arylová skupina alebo heterocyklus môžu prípadne obsahovať 1, 2 alebo 3 substituenty, ktoré sú zvolené, navzájom nezávisle od seba, zo skupiny zahrňujúcej alkyl, halogén, CHF_2, CF_3, alkoxy, halogénalkoxy, alkyltio, alkylsulfinyl a alkylsulfonyl;

R^1 predstavuje atóm vodíka;

R^2 znamená fenylovú skupinu alebo cykloalkylovú skupinu, ktorá môže byť prípadne substituovaná 1, 2 alebo 3 substituentami, ktoré sú zvolené zo skupiny zahrňujúcej alkyl, alkenyl, alkinyl, alkoxy, alkenyloxy, alkinyloxy, cykloalkyl, cykloalkenyl, cykloalkyloxy, cykloalkenyloxy, fenyl a halogén, pričom alifatické a cykloalifatické zvyšky môžu byť čiastočne alebo úplne halogénované a/alebo cykloalifatické zvyšky môžu byť substituované 1 až 3 alkylovými skupinami a pričom fenylová skupina môže obsahovať od 1 do 5 atómov halogénu a/alebo 1 až 3 substituenty, ktoré sú zvolené, navzájom nezávisle od seba, zo skupiny zahrňujúcej alkyl, halogénalkyl, alkoxy, halogénalkoxy, alkyltio a halogénalkyltio, a kde amidická fenylová skupina môže byť kondenzovaná s nasýteným 5-členným kruhom, ktorý môže byť prípadne substituovaný jednou alebo viacerými alkylovými skupinami a/alebo môže obsahovať heteroatóm zvolený z O a S, a

b) ditiokarbamát (II) zvolený zo skupiny zahrňujúcej

- etylénbis(ditiokarbamát) manganatý (zinočnatý komplex) (IIa),
- etylénbis(ditiokarbamát) manganatý (IIb),
- etylénbis(ditiokarbamát) zinočnato-amónny (IIc) a
- etylénbis(ditiokarbamát) zinočnatý (IId)

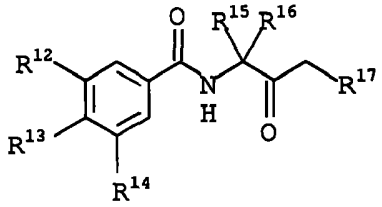
a/alebo

c) karbamát vzorca III

$$(CH_3)_2N\text{-}CH_2CH_2CH_2\text{-}NH\text{-}CO_2\text{-}CH_2CH_2CH_3 \qquad \text{(III)},$$

a/alebo

d) N-acetonylbenzamid vzorca IV



(IV),

kde substituenty majú nasledujúce významy:

R^{12}, R^{14} znamenajú, navzájom nezávisle od seba, halogén alebo C_1-C_4-alkyl;

R^{13} predstavuje kyanoskupinu, C_1-C_4-alkyl, C_2-C_4-alkenyl, C_2-C_4-alkinyl alebo C_1-C_4-alkoxy;

R^{15} znamená vodík alebo C_1-C_4-alkyl;

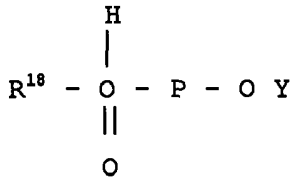
R^{16} predstavuje C_2-C_4-alkyl;

R^{17} znamená tiokyanátovú skupinu, izotiokyanátovú skupinu alebo halogén,

alebo jeho soľ alebo adukt,

a/alebo

e) účinnú zložku vzorca V,



(V),

kde substituenty majú nasledujúce významy:

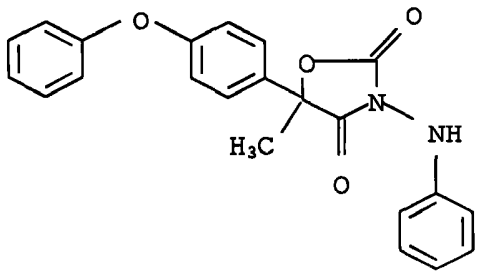
Y znamená vodík, atóm kovu prvej až tretej hlavnej skupiny periodickej tabuľky prvkov alebo skupinu $NR^{19}R^{20}R^{21}R^{22}$;

R^{18} predstavuje vodík, C_1-C_{18}-alkylovú skupinu, ktorá môže byť substituovaná halogénom alebo nitroskupinou, C_2-C_8-alkenylovú alebo C_2-C_8-alkinylovú skupinu, ktoré môžu byť substituované halogénom alebo nitroskupinu, C_1-C_8-alkoxy-C_1-C_8-alkylovú alebo C_2-C_8-alkenyl-C_1-C_8-alkylovú skupinu, nesubstituovanú alebo substituovanú arylovú skupinu, ktorá obsahuje 6 až 14 atómov uhlíka, C_3-C_7-cykloalkylovú skupinu, C_1-C_4-alkylarylovú skupinu alebo heterocyklickú skupinu obsahujúcu 5 alebo 6 atómov v kruhu a heteroatóm zvolený zo skupiny zahrňujúcej N, O alebo S, pričom heterocyklická skupina je pripojená priamo alebo prostredníctvom alifatického reťazca ku atómu kyslíka, a

R^{19}-R^{22} znamenajú, navzájom nezávisle od seba, C_1-C_4-alkylovú skupinu alebo C_1-C_4-hydroxyalkylovú skupinu,

a/alebo

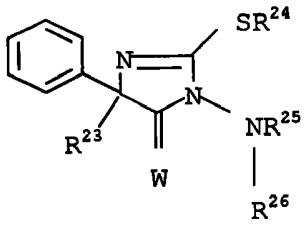
f) účinnú zložku vzorca VI,



(VI),

a/alebo

g) účinnú zložku vzorca VII,



(VII),

kde substituenty R^{23} až R^{26} majú nasledujúce významy:

H, C_1-C_6-alkyl, C_1-C_6-halogénalkyl, C_2-C_6-alkenyl, C_2-C_6-alkinyl, C_1-C_4-alkoxykarbonyl, C_1-C_4-alkylkarbonyl, formyl, C_3-C_7-cykloalkyl, C_6-C_{10}-aryl, nesubstituovaný alebo substituovaný C_1-C_4-alkylovou skupinou, C_1-C_4-alkoxylovou skupinou, nitroskupinou alebo halogénom, C_1-C_6-alkoxy, C_2-C_6-alkoxyalkyl, C_2-C_6-alkyltioalkyl, di-C_1-C_4-alkylaminoalkyl, pyridyl, tiazolyl, furyl alebo tienyl

a W predstavuje O, S alebo S=O.

2. Fungicídna zmes podľa nároku 1, vyznačujúca sa tým, že vo vzorci I zvyšok A znamená jednu z nasledujúcich skupín:

fenyl, pyridyl, dihydropyranyl, dihydrooxatiinyl, dihydrooxatiinyloxid, dihydrooxatiinyldioxid, furyl, tiazolyl, pyrazolyl alebo oxazolyl, pričom tieto skupiny môžu obsahovať 1, 2 alebo 3 substituenty, ktoré sú zvolené, navzájom nezávisle od seba, z alkylu, halogénu, difluórmetylu a trifluórmetylu.

3. Fungicídna zmes podľa nároku 1, vyznačujúca sa tým, že vo vzorci I zvyšok A znamená jednu z nasledujúcich skupín:

pyridin-3-yl, ktorý môže byť prípadne substituovaný v polohe 2 skupinou zahrňujúcou halogén, metyl, difluórmetyl, trifluórmetyl, metoxy, metyltio, metylsulfinyl alebo metylsulfonyl;

fenyl, ktorý môže byť prípadne substituovaný v polohe 2 skupinou zahrňujúcou metyl, trifluórmetyl, chlór, bróm alebo jód;

2-metyl-5,6-dihydropyran-3-yl;

2-metyl-5,6-dihydro-1,4-oxatiin-3-yl alebo jeho 4-oxid alebo jeho 4,4-dioxid;

2-metylfuran-3-yl, ktorý môže byť prípadne substituovaný v polohe 4 a/alebo 5 metylom;

tiazol-5-yl, ktorý môže byť prípadne substituovaný v polohe 2 a/alebo 4 skupinou zahrňujúcou metyl, chlór, difluórmetyl alebo trifluórmetyl;

tiazol-4-yl, ktorý môže byť prípadne substituovaný v polohe 2 a/alebo 5 skupinou zahrňujúcou metyl, chlór, difluórmetyl alebo trifluórmetyl;

1-metylpyrazol-4-yl, ktorý môže byť prípadne substituovaný v polohe 3 a/alebo 5 skupinou zahrňujúcou metyl, chlór, difluórmetyl alebo trifluórmetyl; alebo

oxazol-5-yl, ktorý môže byť prípadne substituovaný v polohe 2 a/alebo 4 metylom alebo chlórom.

4. Fungicídna zmes podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, vyznačujúca sa tým, že obsahuje zlúčeninu vzorca I, v ktorej R^2 znamená fenylovú skupinu, ktorá môže byť prípadne substituovaná 1, 2 alebo 3 zo substituentov uvedených v nároku 1.

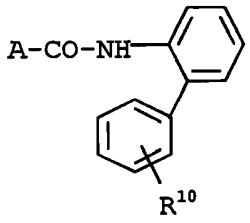
5. Fungicídna zmes podľa nároku 4, vyznačujúca sa tým, že R^2 znamená fenylovú skupinu, ktorá obsahuje jeden z nasledujúcich substituentov v polohe 2

C_3-C_6-alkyl, C_5-C_6-cykloalkenyl, C_5-C_6-cykloalkyloxy, cykloalkenyloxy, pričom tieto skupiny môžu byť substituované 1, 2 alebo 3 C_1-C_4-alkylovými skupinami,

fenyl, ktorý je substituovaný 1 až 5 atómami halogénu a/alebo 1 až 3 skupinami, ktoré sú zvolené, navzájom nezávisle od seba, zo súboru zahrňujúceho C_1-C_4-alkyl, C_1-C_4-halogénalkyl, C_1-C_4-alkoxy, C_1-C_4-halogénalkoxy, C_1-C_4-alkyltio a C_1-C_4-halogénalkyltio,

indanyl alebo oxaindanyl, ktoré môžu byť prípadne substituované 1, 2 alebo 3 C_1-C_4-alkylovými skupinami.

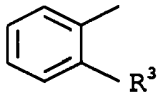
6. Fungicídna zmes podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 5, vyznačujúca sa tým, že obsahuje amidovú zlúčeninu nižšie uvedeného vzorca Ia



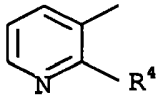
(Ia),

v ktorom

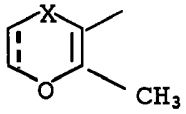
A znamená



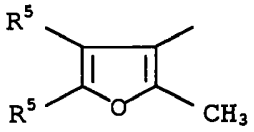
(A1)



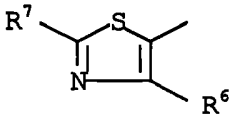
(A2)



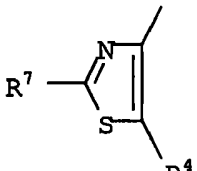
(A3)



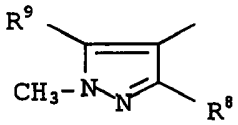
(A4)



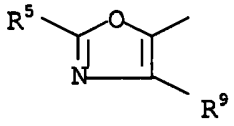
(A5)



(A6)



(A7)



(A8) ;

X znamená metylén, síru, sulfinyl alebo sulfonyl (SO_2),

R^3 predstavuje metyl, difluórmetyl, trifluórmetyl, chlór, bróm alebo jód,

R^4 znamená trifluórmetyl alebo chlór,

R^5 predstavuje vodík alebo metyl,

R^6 znamená metyl, difluórmetyl, trifluórmetyl alebo chlór,

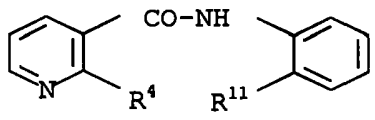
R^7 predstavuje vodík, metyl alebo chlór,

R^8 znamená metyl, difluórmetyl alebo trifluórmetyl,

R^9 predstavuje vodík, metyl, difluórmetyl, trifluórmetyl alebo chlór,

R^{10} znamená C_1-C_4-alkyl, C_1-C_4-alkoxy, C_1-C_4-alkyltio alebo halogén.

7. Fungicídna zmes podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 5, vyznačujúca sa tým, že ako amidovú zlúčeninu obsahuje zlúčeninu nižšie uvedeného vzorca Ib



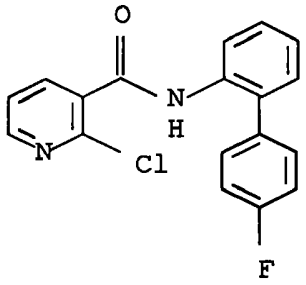
(Ib),

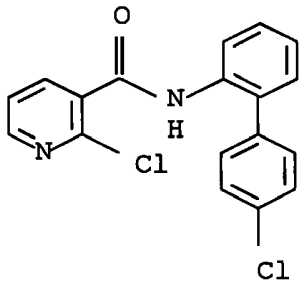
v ktorom

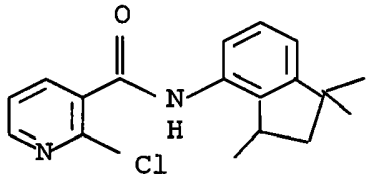
R^4 znamená halogén a

R^{11} predstavuje fenyl, ktorý je substituovaný halogénom.

8. Fungicídna zmes podľa nároku 1, vyznačujúca sa tým, že ako amidovú zlúčeninu obsahuje zlúčeninu nižšie uvedených vzorcov







9. Fungicídna zmes podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, vyznačujúca sa tým, že je upravená do dvoch častí, kde jedna časť obsahuje amidovú zlúčeninu vzorca I v pevnom alebo kvapalnom nosiči a druhá časť obsahuje zlúčeninu vzorca II a/alebo III až VII v pevnom alebo kvapalnom nosiči.

10. Spôsob ničenia škodlivých húb, vyznačujúci sa tým, že zahrňuje ošetrenie húb, ich miesta výskytu alebo materiálov, rastlín, semien, pôd, plôch alebo priestorov, ktoré sa majú pred napadnutím hubami chrániť, fungicídnou zmesou podľa

ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 9, pričom účinné zložky, amidová zlúčenina vzorca I a zlúčeniny vzorca II a/alebo III až VII, sa môžu aplikovať súčasne, a to buď spoločne alebo oddelene alebo následne po sebe.