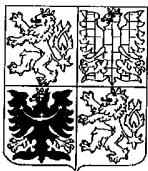


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **15.12.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **18.12.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/19756384**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14.03.2001**
(Věstník č. 3/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/EP98/08227**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/31984**

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 2250

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

A 01 N 43/40

//(A 01 N 43/40, A 01 N 47:38, A 01 N 47:34,
A 01 N 47:18, A 01 N 43:78, A 01 N 43:52)

(71) Přihlašovatel:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

(72) Původce:

Schelberger Klaus, Gönheim, 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) Zástupce:

Švorčík Otakar JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Fungicidní směsi založené na amidových
sloučeninách a benzimidazolech nebo
prekursorech, které je uvolňují**

(57) Anotace:

Fungicidní směsi, které obsahují jako účinné složky: a) amidovou sloučeninu vzorce I A-CO-NR¹R², ve kterém symboly A, R¹ a R² mají specifický význam, a b) fungicidně účinnou složku ze skupiny benzimidazolů nebo prekursorů, které je uvolňují, v synergicky účinném množství. Způsob kontroly škodlivých hub, který zahrnuje ošetření jejich životního prostředí účinným množstvím fungicidní směsi. Aplikace účinných složek může být společná nebo oddělená.



Fungicidní směsi založené na amidových sloučeninách a benzimidazolech nebo prekursorech, které je uvolňují.

Oblast techniky

Vynález se týká fungicidní směsi pro kontrolu škodlivých hub a také způsobů kontroly škodlivých hub pomocí těchto směsí.

Dosavadní stav techniky

WO 97/08952 popisuje směsi amidových sloučenin vzorce I



ve kterém

- A je arylová skupina, nebo aromatická nebo nearomatická 5- nebo 6-členná heterocyklická skupina, která má 1 až 3 heteroatomy, které jsou vybrány ze souboru, do kterého patří O, N a S; přičemž arylová skupina nebo heterocyklická skupina může, ale nemusí nést 1, 2 nebo 3 substituenty, které jsou vybrány, nezávisle jeden na druhém, ze souboru, do kterého patří alkyl, halogen, CHF₂, CF₃, alkoxy, halogenalkoxy, alkylthio; alkylsulfinyl a alkylsulfonyl;
- R¹ je atom vodíku;
- R² je fenylová nebo cykloalkylová skupina, přičemž každá z nich může, ale nemusí nést 1, 2 nebo 3 substituenty, které jsou vybrány ze souboru, do kterého patří alkyl, alkenyl, alkinyl, alkoxy, alkenyloxy, alkinyloxy, cykloalkyl, cykloalkenyl, cykloalkyloxy, cykloalkenyloxy, fenyl a halogen, v nichž alifatické a cykloalifatické radikály mohou být částečně nebo úplně halogenovány a/nebo cykloalifatické radikály mohou být substituovány 1 až 3 alkyly, a kde fenyl může nést 1 až 5 halogenových atomů a/nebo 1 až 3 substituenty, které jsou vybrány, nezávisle jeden na druhém, ze

souboru, do kterého patří alkyl, halogenalkyl, alkoxy, halogenalkoxy, alkylthio a halogenalkylthio, a kde amidická fenylová skupina může nebo nemusí být kondenzována s nasyceným 5-členným kruhem, který může nebo nemusí být substituován jednou nebo více alkyl skupinami a/nebo může mít hetero atom, vybraný ze souboru, do kterého patří O a S, a aktivní přísadu fenazachin, který je známý jako akaricid.

Tyto směsi jsou popsány jako speciálně účinné proti Botrytis.

Úkolem vynálezu je nalézt další směsi pro kontrolu škodlivých hub, zejména pro určité aplikace.

Podstata vynálezu

Zjistili jsme, že tento úkol řeší směsi, které obsahují jako účinné složky amidové sloučeniny vzorce I, definované na začátku popisu, a jako další fungicidně účinnou složku obsahují fungicidně aktivní přísadu ze třídy benzimidazolů nebo jejich prekursorů (II).

Směsi podle vynálezu mají synergický účinek a jsou proto zejména vhodné pro kontrolu škodlivých hub a zejména proti houbovému padlí zeleniny a vinné révy.

V kontextu vynálezu termín "halogen" znamená fluor, chlor, brom nebo jod, zejména fluor, chlor a brom.

Termín "alkyl" zahrnuje lineární nebo větvené alkylové skupiny. Jsou to výhodně lineární nebo větvené C₁-C₁₂-alkyly a zejména C₁-C₆-alkylové skupiny. Příklady alkylových skupin jsou alkyl jako je, zejména, methyl, ethyl, propyl, 1-methylethyl, butyl, 1-methylpropyl, 2-methylpropyl, 1,1-dimethylethyl, n-pentyl, 1-methylbutyl, 2-methylbutyl, 3-methylbutyl, 1,2-dimethylpropyl, 1,1-dimethylpropyl, 2,2-dimethylpropyl, 1-ethylpropyl, n-hexyl, 1-methylpentyl, 2-methylpentyl, 3-methylpentyl, 4-

methylpentyl, 1,2-dimethylbutyl, 1,3-dimethylbutyl, 2,3-dimethylbutyl, 1,1-dimethylbutyl, 2,2-dimethylbutyl, 3,3-dimethylbutyl, 1,1,2-trimethylpropyl, 1,2,2-trimethylpropyl, 1-ethylbutyl, 2-ethylbutyl, 1-ethyl-2-methylpropyl, n-heptyl, 1-methylhexyl, 1-ethylpentyl, 2-ethylpentyl, 1-propylbutyl, oktyl, decyl a dodecyl.

"Halogenalkyl" je alkylová skupina, jak je definována shora, které je částečně nebo úplně halogenována jedním nebo více halogenovými atomy, zejména fluorem a chlorem. Výhodně jsou přítomny 1 až 3 halogenové atomy a zejména výhodný je difluormethyl nebo trifluormethyl.

Shora uvedené údaje o alkylové skupině a halogenalkylové skupině se dají použít odpovídajícím způsobem pro alkylové a halogenalkylové skupiny v alkoxy skupinách, halogenalkoxy skupinách, alkylthio skupinách, halogen-alkylthio skupinách, alkylsulfinyl skupinách a alkylsulfonyl skupinách.

"Alkenyl" je alkenylová skupina s lineárním nebo rozvětveným řetězcem. Jsou to výhodně lineární nebo větvené C_3 - C_{12} -alkenyl skupiny a zejména C_3 - C_6 -alkenyl skupiny. Příklady jsou 2-propenyl, 2-butenyl, 3-butenyl, 1-methyl-2-propenyl, 2-methyl-2-propenyl, 2-pentenyl, 3-pentenyl, 4-pentenyl, 1-methyl-2-butenyl, 2-methyl-2-butenyl, 3-methyl-2-butenyl, 1-methyl-3-butenyl, 2-methyl-3-butenyl, 3-methyl-3-butenyl, 1,1-dimethyl-2-propenyl, 1,2-dimethyl-2-propenyl, 1-ethyl-2-propenyl, 2-hexenyl, 3-hexenyl, 4-hexenyl, 5-hexenyl, 1-methyl-2-pentenyl, 2-methyl-2-pentenyl, 3-methyl-2-pentenyl, 4-methyl-2-pentenyl, 1-methyl-3-pentenyl, 2-methyl-3-pentenyl, 3-methyl-3-pentenyl, 4-methyl-3-pentenyl, 1-methyl-4-pentenyl, 2-methyl-4-pentenyl, 3-methyl-4-pentenyl, 4-methyl-4-pentenyl, 1,1-dimethyl-2-butenyl, 1,1-dimethyl-3-butenyl, 1,1-dimethyl-3-butenyl, 1,2-dimethyl-2-butenyl, 1,2-dimethyl-3-butenyl, 1,3-dimethyl-2-butenyl, 1,3-dimethyl-3-butenyl, 2,2-dimethyl-3-butenyl, 2,3-dimethyl-2-butenyl, 2,3-dimethyl-3-butenyl,

1-ethyl-2-butenyl, 1-ethyl-3-butenyl, 2-ethyl-2-butenyl, 2-ethyl-3-butenyl, 1,1,2-trimethyl-2-propenyl, 1-ethyl-1-methyl-2-propenyl a 1-ethyl-2-methyl-2-propenyl, zejména 2-propenyl, 2-butenyl, 3-methyl-2-butenyl a 3-methyl-2-pentenyl.

"Alkenyl" skupiny mohou být částečně nebo úplně halogenovány jedním nebo více halogenovými atomy, zejména fluorem nebo chlorem. Alkenylová skupina má výhodně 1 až 3 halogenové atomy.

"Alkynyl" znamená alkynylové skupiny s lineárním nebo rozvětveným řetězcem. Jsou to výhodně lineární nebo větvené C_3 - C_{12} -alkynylové skupiny a zejména C_3 - C_6 -alkynylové skupiny.

Příklady alkynylových skupin jsou 2-propinyl, 2-butinyl, 3-butinyl, 1-methyl-2-propinyl, 2-pentinyl, 3-pentinyl, 4-pentinyl, 1-methyl-3-butinyl, 2-methyl-3-butinyl, 1-methyl-2-butinyl, 1,1-dimethyl-2-propinyl, 1-ethyl-2-propinyl, 2-hexinyl, 3-hexinyl, 4-alkynyl, 5-hexinyl, 1-methyl-2-pentinyl, 1-methyl-3-pentinyl, 1-methyl-4-pentinyl, 2-methyl-3-pentinyl, 2-methyl-4-pentinyl, 3-methyl-4-pentinyl, 4-methyl-2-pentinyl, 1,2-dimethyl-2-butinyl, 1,1-dimethyl-3-butinyl, 1,2-dimethyl-3-butinyl, 2,2-dimethyl-3-butinyl, 1-ethyl-2-butinyl, 1-ethyl-3-butinyl, 2-ethyl-3-butinyl a 1-ethyl-1-methyl-2-propinyl.

To, co bylo shora uvedeno pro alkenyl a jeho halogenové substituenty a pro alkynyl, platí v odpovídající podobě pro "alkenyloxy" a "alkynyloxy" skupiny.

"Cykloalkyl" je výhodně C_3 - C_6 -cykloalkylová skupina, jako je cyklopropyl, cyklobutyl, cyklopentyl nebo cyklohexyl. Jestliže je cykloalkylová skupina substituována má výhodně jako substituenty 1 až 3 C_1 - C_4 -alkyl radikály.

Cykloalkenylem je výhodně C₄-C₆-cykloalkenylová skupina, jako je cyklobutenyl, cyklopentenyl nebo cyklohexenyl. Pokud je cykloalkenylskupina substituovaná, má jako substituenty výhodně 1 až 3 C₁-C₄-alkylové radikály.

Cykloalkoxy skupinou je výhodně C₅-C₆-cykloalkoxy skupina, jako je cyklopentyloxy nebo cyklohexyloxy skupina. Jestliže cykloalkoxy skupina je substituována, výhodně má jako substituenty 1 až 3 C₁-C₄-alkylové radikály.

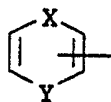
Cykloalkenyloxyskupina je výhodně C₅-C₆-cykloalkenyloxy skupina, jako je cyklopentyloxy nebo cyklohexyloxy. Jestliže je cykloalkenyloxy skupina substituována, má výhodně jako substituenty 1 až 3 C₁-C₄-alkyl radikály.

Aryl je výhodně fenyl.

Pokud A je fenylová skupina, může mít jeden, dva nebo tři shora zmíněné substituenty v jakékoliv poloze. Tyto substituenty jsou výhodně vybrány, nezávisle jeden na druhém, ze souboru, do kterého patří alkyl, difluormethyl, trifluormethyl a halogen, zejména chlor, brom a jod. Zejména výhodně nese fenylová skupina substituent v poloze 2.

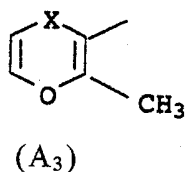
Pokud A je 5-členný heterocyklus, je jím zejména furyl, thiazolyl, pyrazolyl, imidazolyl, oxazolyl, thienyl, triazolyl nebo thiadiazolylový radikál nebo jeho odpovídající dihydro nebo tetrahydro deriváty. Výhodný je thiazolyl nebo pyrazolyl radikál.

Jestliže A je 6-členný heterocyklus, je to zejména radikál pyridyl nebo radikál vzorce:



ve kterém jeden z radikálů X a Y je O, S nebo NR^{23} , kde R^{23} je H nebo alkyl, a zbývající radikál X nebo Y je CH_2 , S, SO, SO_2 nebo NR^{23} . Tečkovaná čára znamená, že tam může nebo nemusí být přítomna dvojná vazba.

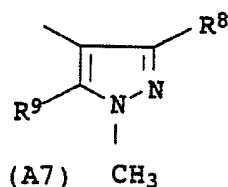
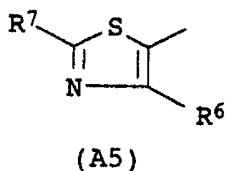
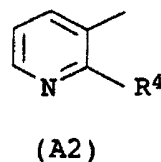
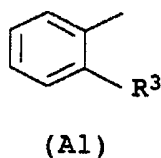
Zmíněným 6-členným aromatickým heterocyklem je velmi výhodně pyridylový radikál a zejména 3-pyridylový radikál nebo radikál vzorce



ve kterém X je CH_2 , S, SO nebo SO_2 .

Shora zmíněné heterocyklické radikály mohou ale nemusí nést 1, 2 nebo 3 shora zmíněné substituenty, které jsou výhodně vybrány, nezávisle jeden na druhém, ze souboru, do kterého patří alkyl, halogen, difluormethyl nebo trifluormethyl.

A je zejména výhodně radikál vzorce:



ve kterém R^3 , R^4 , R^6 , R^7 , R^8 a R^9 nezávisle jeden na druhém jsou vodík, alkyl, zejména methyl, halogen, zejména chlor, CHF_2 nebo CF_3 .

Radikál R^1 ve vzorci I je výhodně atom vodíku.

Radikál R^2 ve vzorci I je výhodně a fenylový radikál. R^2 má výhodně alespoň jeden substituent, který je zejména výhodně v poloze 2. Substituent (nebo substituenty) je (jsou) výhodně vybrány ze souboru, do kterého patří alkyl, cykloalkyl, cykloalkenyl, halogen nebo fenyl.

Substituenty radikálu R^2 mohou také být také substituovány. Alifatické nebo cykloalifatické substituenty mohou být částečně nebo úplně halogenovány, zejména fluorovány nebo chlorovány. Tyto substituenty mají výhodně 1, 2 nebo 3 fluorové nebo chlorové atomy. Jestliže substituentem radikálu R^2 je a fenyl skupina, tato fenyl skupina může výhodně být substituována 1 až 3 halogenovými atomy, zejména atomy chloru a/nebo radikály, které jsou výhodně vybrány ze souboru, do kterého patří alkyl a alkoxy skupina. Zejména výhodně je fenyl skupina substituována halogenovým atomem p poloze para, t.j.. zejména výhodný substituent radikálu R^2 je para-halogenem-substituovaný fenylový radikál. Radikál R^2 může také být kondenzována s nasyceným 5-členným kruhem, kde tento kruh může mít 1 až 3 alkyl substituenty.

R^2 je v tomto případě například indanyl, thiaindanyl a oxaindanyl. Výhodný je indanyl a 2-oxaindanyl, které jsou navázány k dusíkovému atomu, zejména v poloze 4.

Podle výhodného provedení obsahuje komposice podle vynálezu jako amidovou sloučeninu sloučeninu vzorce I, ve kterém A je definováno dále:

Fenyl, pyridyl, dihydropyranyl, dihydrooxathiinyl, dihydrooxathiinyloxid, dihydrooxathiinyldioxid, furyl, thiazolyl, pyrazolyl nebo oxazolyl, kde tyto skupiny může mít 1, 2 nebo 3 substituenty, které jsou vybrány, nezávisle jeden na druhém, ze souboru, do kterého patří alkyl, halogen, difluormethyl a trifluormethyl.

Podle dalšího výhodného provedení je A jedna z následujících skupin:

pyridin-3-yl, který může nebo nemusí být substituován v poloze 2 halogenem, methylem, difluormethylem, trifluormethylem, methoxyskupinou, methylthioskupinou, methylsulfinylem nebo methylsulfonylem;

fenyl, který může nebo nemusí být substituován v poloze 2 methylem, trifluormethylem, chlorem, bromem nebo jodem;

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

2-methyl-5,6-dihydro-1,4-oxathiin-3-yl nebo 4-oxid nebo jeho 4,4-dioxid;

2-methylfuran-3-yl, který může nebo nemusí být substituován v poloze 4 a/nebo 5 methylem;

thiazol-5-yl, který může nebo nemusí být substituován v poloze 2 a/nebo 4 methylem, chlorem, difluormethylem nebo trifluormethylem;

thiazol-4-yl, který může nebo nemusí být substituován v poloze 2 a/nebo 5 methylem, chlorem, difluormethylem nebo trifluormethylem;

1-methylpyrazol-4-yl, který může nebo nemusí být substituován v poloze 3 a/nebo 5 methylem, chlorem, difluormethylem nebo trifluormethylem; nebo

oxazol-5-yl, který může nebo nemusí být substituován v poloze 2 a/nebo 4 methylem nebo chlorem.

Podle dalšího výhodného provedení obsahují směsi podle vynálezu jako amidovou sloučeninu sloučeninu vzorce I, ve kterém R^2 je

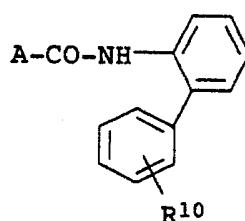
fenyl, který může nebo nemusí být substituován 1, 2 nebo 3 shora zmíněnými substituenty.

Podle dalšího výhodného provedení obsahují směsi podle vynálezu jako amidovou sloučeninu sloučeninu vzorce I, ve kterém R^2 je fenylová skupina, která má jeden z následujících substituentů v poloze 2: C_3 - C_6 -alkyl, C_5 - C_6 -cykloalkenyl, C_5 - C_6 -cykloalkyloxy, cykloalkenyloxy, přičemž tyto skupiny mohou být substituované 1, 2 nebo 3 C_1 - C_4 -alkylskupinami,

fenyl, který je substituován 1 až 5 halogenovými atomy a/nebo 1 až 3 skupinami, které jsou vybrány, nezávisle jedna na druhé, ze souboru, do kterého patří C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -halogenalkyl, C_1 - C_4 -alkoxy, C_1 - C_4 -halogenalkoxy, C_1 - C_4 -alkylthio a C_1 - C_4 -halogenalkylthio,

indanyl nebo oxaindanyl, která může nebo nemusí být substituován 1, 2 nebo 3 C_1 - C_4 -alkylskupinami.

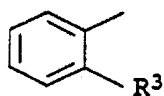
Podle dalšího výhodného provedení obsahují komposice podle vynálezu jako amidovou sloučeninu sloučeninu vzorce Ia,



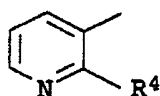
(Ia)

kde

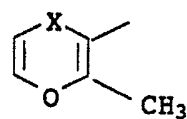
A je



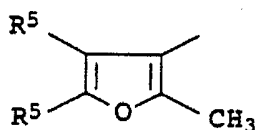
(A1)



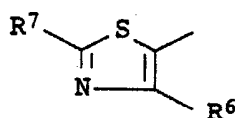
(A2)



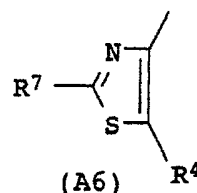
(A3)



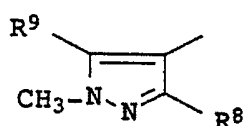
(A4)



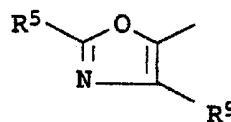
(A5)



(A6)



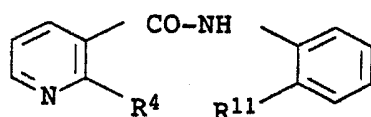
(A7)



(A8)

- X je methylen, síra, sulfinyl nebo sulfonyl (SO₂),
 R³ je methyl, difluormethyl, trifluormethyl, chlor, brom nebo jod,
 R⁴ je trifluormethyl nebo chlor,
 R⁵ je vodík nebo methyl,
 R⁶ je methyl, difluormethyl, trifluormethyl nebo chlor,
 R⁷ je vodík, methyl nebo chlor,
 R⁸ je methyl, difluormethyl nebo trifluormethyl,
 R⁹ je vodík, methyl, difluormethyl, trifluormethyl nebo chlor,
 R¹⁰ je C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-alkylthio nebo halogen.

Podle velmi výhodného provedení obsahují směsi jako amidovou sloučeninu sloučeninu vzorce Ib



(Ib)

ve kterém

R^4 je halogen a

R^{11} je fenyl, která je substituovaná halogen.

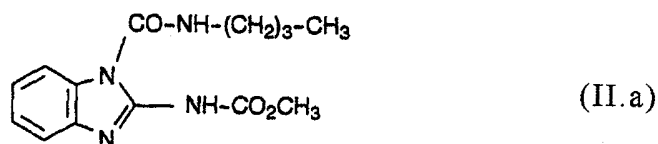
Použitelné amidové sloučeniny vzorce I jsou zmíněny v EP-A-545 099 a 589 301, které se tímto odkazem začleňují v celém rozsahu do popisu.

Příprava amidových sloučeniny vzorce I je známá, například z EP-A-545 099 nebo 589 301 nebo se dá získat podobným způsobem.

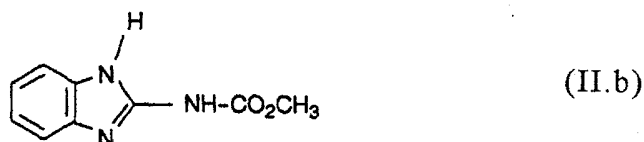
Účinné složky vzorce II jsou benzimidazoly nebo prekursory, které je uvolňují.

Zejména jsou vhodné benzimidazoly nebo prekursory, které je uvolňují sloučeniny vzorců II.a až II.f uvedených níže:

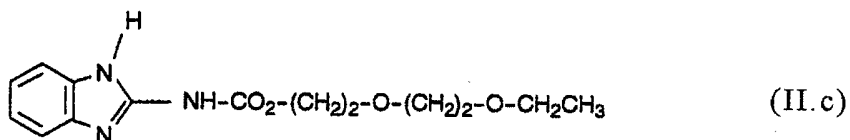
II.a: methyl 1-(butylkarbamoyl)benzimidazol-2-ylkarbamát



II.b: methyl benzimidazol-2-ylcarbamát



II.c: 2-(2-ethoxyethoxy)ethyl benzimidazol-2-ylkarbamát



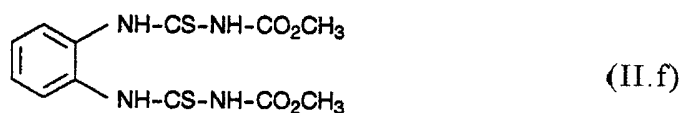
II.d: 2-(2'-furyl)benzimidazol



II. e: 2-(1,3-thiazol-4-yl)benzimidazol



II. f: dimethyl 4,4'-(o-fenylen)-bis(3-thioalofanát)



Sloučeniny IIa až IIf jsou jako takové známe:

- II.a (generický název: benomyl): US-A 3,631,176, CAS RN [17804-35-2];
- II.b (gener. název: carbendazim): US-A 3,657,443, CAS RN [10605-21-7];

- II.c (gener. název: debacarb): CAS RN [62732-91-6];
- II.d (gener. název: fuberidazol): CAS RN [3878-19-1];
- II.e (gener. název: thiabendazol): US-A 3,017,415, CAS RN [148-79-8], a
- II.f (gen. název: thiofanat-methyl): DE-A 1930540, CAS RN [23564-05-8].

Pro objasnění synergické účinnosti, stačí dokonce malé množství amidové sloučeniny vzorce I. Amidová sloučenina a benzimidazol se výhodně používají hmotnostním poměru 20:1 až 1:20, zejména 10:1 až 1:10.

Vzhledem k zásaditému charakteru dusíkových atomů, sloučenin vzorce II jsou schopné vytvořit soli nebo adiční produkty s anorganickými nebo organickými kyselinami nebo s kovovými ionty.

Příklady anorganických kyselin jsou halogenvodíkové kyseliny jako je kyselina fluorovodíková, kyselina chlorovodíková, kyselina bromovodíková a kyselina jodovodíková, kyselina sírová, kyselina fosforečná a kyselina dusičná.

Vhodnými organickými kyselinami jsou například kyselina mravenčí, kyselina uhličitá a alkanové kyseliny jako je kyselina octová, kyselina trifluoroctová, kyseliny trichloroctová a kyselina propionová a také glykolová kyselina, kyselina thiokyanatá, kyselina mléčná, kyselina jantarová, kyselina citrónová, kyselina benzoová, kyselina skořicová, kyselina šťavelová, alkylsulfonové kyseliny (sulfonové kyseliny, které mají alkylové radikály s přímým nebo rozvětveným řetězcem s 1 až 20 uhlíkovými atomy), arylsulfonové kyseliny nebo aryldisulfonové kyseliny (aromatické radikály jako je fenyl a naftyl, které nesou jednu nebo dvě sulfoskupiny), alkylfosfonové kyseliny (fosfonové kyseliny, které mají alkylové radikály s lineárním řetězcem nebo s větveným řetězcem s 1 až 20 uhlíkovými atomy), arylfosfonové kyseliny nebo aryldifosfonové kyseliny (aromatické radikály, jako je fenyl a naftyl, které nesou jeden nebo dva zbytky kyseliny fosforité), přičemž je také možné, že alkylové nebo arylové

radikály nesou další substituenty, např. p-toluensulfonová kyselina, salicylová kyselina, p-aminosalicylová kyselina, 2-fenoxybenzoová kyselina, 2-acetoxybenzoová kyselina, atd.

Vhodné kovové ionty jsou zejména ionty prvků první až osmé podskupiny, zejména chrom, mangan, železo, kobalt, nikl, měď, zinek a dále prvky druhé hlavní skupiny, zejména vápník a hořčík a třetí a čtvrté hlavní skupiny, zejména hliník, cín a olovo. Kovy mohou existovat v různých mocenstvích, kterých jsou schopny dosáhnout.

Při přípravě směsí je výhodné použít čisté aktivní přísady I a II, ke kterým se mohou přimíchat další aktivní ingredience proti škodlivým houbám nebo jiným škůdcům, jako je hmyz, pavoukovci nebo hlístice nebo jiné herbicidní nebo růst rostlin regulující účinné přísady nebo hnojiva.

Směsi sloučenin I a II nebo sloučeniny I a II používané společně, současně nebo odděleně, vykazují výraznou účinnost proti širokému rozsahu fytopatogenních hub, zejména ze hub tříd Ascomycetes, Basidiomycetes, Phycomycetes a Deuteromycetes. Některé z nich působí systémicky a mohou se proto používat jako foliární a půdní fungicidy.

Jsou speciálně významné pro kontrolu velkého počtu hub u řady užitkových rostlin jako jsou bavlna, různé zeleniny (např. okurky, fazole, rajčata, brambory a tykvovité rostliny), ječmen, tráva, oves, banány, káva, kukuřice, druhy ovoce, rýže, žito, sója, vinná réva, pšenice, ozdobné rostliny, cukrová třtina a různé druhy zrna.

Jsou zejména vhodné pro kontrolu následujících fytopatogenních hub: *Erysiphe graminis* (padlí) na obilí, *Erysiphe cichoracearum* a *Sphaerotheca fuliginea* na tykvovitých, *Podosphaera leucotricha* na jabloních, *Uncinula necator* na vinné révě, druhy *Puccinia* na obilí, *Rhizoctonia species* na bavlně, rýži a na trávníku, *Ustilago species* na

obilovinách a na cukrové třtině *Venturia inaequalis* (strupovitost jablek) na jabloních, *Helminthosporium* species na obilí, *Septoria nodorum* na pšenici, *Botrytis cinera* (plíseň šedá) na jahodách, zelenině, okrasných květinách a vinné révě, *Cercospora arachidicola* na podzemnici olejné, *Pseudocercospora herpotrichoides* na pšenici a ječmenu, *Pyricularia oryzae* na rýži, *Phytophthora infestans* na bramborách a rajčatech, *Plasmopara viticola* na vinné révě, *Pseudoperonospora* species na chmelu a okurkách, *Alternaria* species na zelenině a ovoci, *Mycosphaerella* species na banánech a *Fusarium* a *Verticillium* species.

Směsi podle vynálezu se mohou zejména výhodně používat pro kontrolu houbového padlí na plodech vinné révy a zeleniny a také na okrasných rostlinách a obilovinách.

Sloučeniny I a II se dají aplikovat současně, společně nebo odděleně, nebo po sobě v určitém pořadí, přičemž při oddělená aplikace obecně nemá žádný vliv na výsledek kontrolních měření.

V závislosti na druhu požadovaného efektu, jsou aplikační množství směsi podle vynálezu, zejména na zemědělských plochách, od 0,01 až 8 kg/ha, výhodně 0,1 až 5 kg/ha, zejména 0,2 až 3,0 kg/ha.

Aplikační množství sloučenin I jsou od 0,01 do 2,5 kg/ha, výhodně 0,05 až 2,5 kg/ha, zejména 0,1 až 1,0 kg/ha.

V souladu s tím, v případě sloučenin II a/nebo III, jsou aplikační množství od 0,001 do 5 kg/ha, výhodně 0,005 až 2 kg/ha, zejména 0,01 až 1,0 kg/ha.

Pro ošetřování osiva jsou aplikační dávky směsi obecně 0,001 až 250 g/kg osiva, výhodně 0,01 až 100 g/kg, zejména 0,01 až 50 g/kg.

Při kontrole fytopatogenních škodlivých houb oddělenou nebo společnou aplikací sloučenin I a II nebo aplikací směsi sloučenin I a II se působí postřikem nebo poprašem osiva, rostlin nebo půdy před nebo po setí, nebo před nebo po vyklíčení.

Fungicidní synergické směsi podle vynálezu nebo sloučeniny vzorců I a II, se mohou formulovat například jako formy připravené k postřiku, roztoky, prášky a suspenze nebo do vysoce koncentrovaných vodných, olejových nebo jiných suspensí, dispersí, emulsí, olejových dispersí, past, prášků, materiálů pro rozsévání nebo granulí, a aplikovat postřikem, atomizací, poprašováním, rozséváním nebo zavlažováním. Použitá forma závisí na zamýšleném účelu; v každém případě by měla zajistit jemnou a co nejvíce rovnoměrnou distribuci směsi podle vynálezu.

Formulace se připravují známým způsobem, např. ředěním účinné látky v rozpouštědlech a/nebo nosičích, pokud možno s použitím emulgátorů a dispergačních činidel, čímž se umožní také použití dalších organických rozpouštědel jako pomocných rozpouštědel, pokud se používá voda jako ředidlo. Vhodná pomocná rozpouštědla k tomuto účelu jsou v podstatě: aromatická rozpouštědla (např. xylen), chlorovaná aromatická rozpouštědla (např. chlorbenzény), parafiny (např. frakce minerálních olejů), alkoholy (např. methanol, butanol), ketony (např. cyklohexanon), aniny (např. ethanolamin, dimethylformamid) a voda; nosiče jako jsou přírodní minerály a horniny (např. kaolin, jíl, mastek, křída) a syntetické minerály a horniny (např. jemný oxid křemičitý, silikáty); emulgátory jako jsou neiontové a aniontové emulgátory (např. ethery mastných polyoxyethylen alkoholů, alkylsulfonáty a arylsulfonáty) a dispergační činidla jako je lignosulfitový odpadní roztok a methylcelulóza.

Vhodnými surfaktanty jsou soli alkalických kovů, soli kovů alkalických zemin a amonné soli aromatických sulfonových kyselin, např. ligno-, fenol-, naftalen- a dibutyl-naftalen-sulfonová kyselina a mastných kyselin, alkyl- a alkylaryl-sulfonáty, alkyl, lauryl ether a sírany mastných alkoholů a soli sulfatovaných hexa-, hepta- a oktadekanolů nebo ethery mastných alkoholů a glykolů, kondenzáty sulfonovaného naftalenu a jejich deriváty s formaldehydem, kondenzáty naftalenu nebo naftalensulfonových kyselin s fenolem a formaldehydem, polyoxyethylen oktylfenol ether, ethoxylovaný isooktyl-, oktyl nebo nonylfenol, alkylfenol polyglykol ethery, tributylfenyl polyglykol ethery, alkylaryl polyether alkoholy, isotridecylalkohol, kondenzáty alkohol/ethylen oxid, ethoxylovaný ricinový olej, polyoxyethylen alkyl ethery nebo polyoxypropylen, laurylalkohol polyglykol ether acetát, estery sorbitolu, lignosulfítové odpadní roztoky nebo methylcelulóza.

Prášky, materiály pro rozsévání a popraše se dají připravit smísením nebo společným mletím sloučeniny I nebo II a/nebo III, nebo směsi sloučenin I a II a/nebo III, s pevným nosičem.

Granule (například potažené granule, impregnované granule nebo homogenní granule) se obvykle připravují napojením aktivní složky, nebo účinné přísady na pevný nosič.

Plniva nebo pevné nosiče jsou, například, minerální zeminy jako je silikagel, oxid křemičitý, silikagely, silikáty, mastek, kaolin, vápenec, vápno, křída, zemitý jíl, spraš, jíl, dolomit, diatomická zemina, síran vápenatý, síran hořečnatý, oxid hořečnatý, syntetické mleté materiály a hnojiva jako je síran amonný, fosforečnan amonný, dusičnan amonný, močoviny a produkty rostlinného původu, jako je mouka, moučka z kůry stromů, dřevěná moučka a moučka z ořechových skořápek, celulozové prášky nebo další pevné nosiče.

Formulace obsahují obecně 0,1 až 95% hmotnostních, výhodně 0,5 až 90% hmotnostních, jedné ze sloučenin I nebo II a/nebo III nebo směs sloučenin I a II a/nebo III. Účinné přísady se používají v čistotě 90% až 100, výhodně 95% až 100 (podle NMR nebo HPLC spektra).

Sloučeniny I a II a/nebo III, směsi, nebo odpovídající formulace, se aplikují ošetřením škodlivých hub, jejich životního prostředí, nebo rostlin, semen, půdy, ploch, materiálů nebo prostorů, kde se mají skladovat, dokud tam ještě nejsou, fungicidně účinným množstvím směsi nebo odděleně sloučenin I a II a/nebo III.

Aplikace se dá provést před nebo po napadení škodlivou houbou.

Příklady přípravků, obsahujících účinné přísady jsou:

- I. Roztok 90 hmotnostních dílů účinné přísady a 10 hmotnostních dílů N-methylpyrrolidonu; tento roztok je vhodný pro použití ve formě mikrokapiček;
- II. Směs 20 hmotnostních dílů účinné přísady, 80 hmotnostních dílů xylenu, 10 hmotnostních dílů aduktu 8 až 10 molů ethylenoxidu a 1 molu kyseliny olejové, N-monoethanolamidu, 5 hmotnostních dílů vápenaté soli dodecylbenzensulfonátu, 5 hmotnostních dílů aduktu 40 mol ethylenoxidu a 1 molu ricinového oleje; disperze se získá rozptýlením roztoku ve vodě;
- III. vodná disperze 20 hmotnostních dílů účinné přísady, 40 hmotnostních dílů cyklohexanonu, 30 hmotnostních dílů isobutanolu, 20 hmotnostních dílů aduktu 40 mol ethylenoxidu a 1 molu ricinového oleje;

- IV. vodná disperze: 20 hmotnostních dílů účinné přísady, 25 hmotnostních dílů cyklohexanolu, 65 hmotnostních dílů frakce minerálního oleje s teplotou varu 210 až 280°C a 10 hmotnostních dílů aduktu 40 mol ethylenoxidu a 1 molu ricinového oleje;
- V. Směs, mletá v kladivovém mlýnu:
80 hmotnostních dílů účinné přísady, 3 hmotnostních dílů sodné soli diisobutyl-naftalen-1-sulfonátu, 10 hmotnostních dílů sodné soli lignosulfonové kyseliny ze sulfitových odpadních roztoků a 7 hmotnostních dílů práškového silikagelu; Postřiková směs se získá jemným rozptýlením směsi ve vodě;
- VI. Dobře promísená směs 3 hmotnostních dílů účinné přísady a 97 hmotnostních dílů jemně rozemletého kaolinu; tento prášek obsahuje 3% hmotnostní aktivní složky;
- VII. Dobře promísená směs 30 hmotnostních dílů účinné přísady, 92 hmotnostních dílů práškového silikagelu a 8 hmotnostních dílů parafinového oleje, který byl nastříkán na povrch tohoto silikagelu; tato formulace má dobrou soudržnost s účinnou látkou;
- VIII. Stabilní vodná disperze 40 hmotnostních dílů účinné přísady, 10 hmotnostních dílů sodné soli a kondenzát fenolsulfonová kyselina/močovina/formaldehyd, 2 hmotnostní díly silikagelu a 48 hmotnostních dílů vody; takovéto disperze mohou být dále ředěny;
- IX. Stabilní olejová disperze 20 hmotnostních dílů účinné přísady, 2 hmotnostních dílů vápenaté soli dodecylbenzensulfonátu, 8 hmotnostních dílů etheru mastného alkoholu a polyglykolu, 20 hmotnostních dílů sodné soli kondenzátu fenolsulfonová

kyselina/močovina/formaldehyd a 88 hmotnostních dílů
parafinového minerálního oleje.

Příklad použití

Synergická aktivita směsi podle vynálezu se dá demonstrovat následujícími experimenty:

Aktivní složky, odděleně nebo společně, se uvedou do formulace, kterou pak tvoří 10% emulze ve směsi 63% hmotnostních cyklohexanonu a 27 % hmotnostních emulgátoru a rozpustí se ve vodě na požadovanou koncentraci. Zhodnocení se provádí změřením napadených ploch listů v procentech. Tato procenta se převedou na účinnosti. Účinnost (W) se při tom počítá následovně s použitím Abbotova vzorce:

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

kde:

α je procento napadení ošetřených rostlin a

β je procento napadení neošetřených (kontrolních) rostlin.

Účinnost 0 znamená, že stupeň napadení ošetřených rostlin odpovídá stupni napadení neošetřených kontrolních rostlin; účinnost 100 znamená, že ošetřené rostliny nebyly napadeny.

Očekávané účinky směsi aktivních složek byly stanoveny pomocí Colbyho vzorce [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] a porovnány s pozorovanými účinky.

Colbyho vzorec:

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

kde:

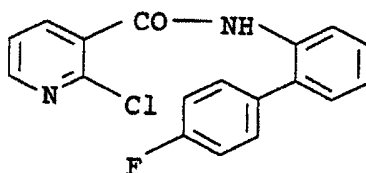
- E** je očekávaná účinnost, vyjádřená v % neošetřené kontroly, při použití směsi aktivních složek **A** a **B** v koncentracích **a** a **b**,
- x** je účinnost, vyjádřená v % neošetřené kontroly, při použití aktivní složky **A** v koncentraci **a**
- y** je účinnost, vyjádřená v % neošetřené kontroly, při použití aktivní složky **B** v koncentraci **b**

Příklad požití 1 - účinnost proti *Botrytis cinerea* na pepři

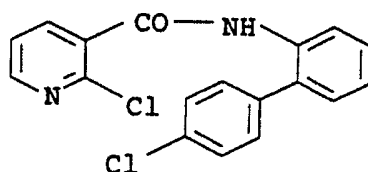
Zrnka zeleného pepře byla postříkána z trubice vodným přípravkem s obsahem účinné látky, připraveným ze zásobního roztoku obsahujícího 10% účinné složky, 63% cyklohexanonu a 27% emulgátoru. 2 hodiny po nastříkání byl povlak suchý a plody byly inokulovány suspenzí spor plísně šedé (*Botrytis cinerea*), obsahující $1,7 \times 10^6$ spor na mm ve 2% roztoku Biomalz. Poté byly plody 4 dny inkubovány ve vlhké komoře při 18 °C. Napadení plodů plísní *Botrytis* bylo zhodnoceno vizuálně.

Použité sloučeniny vzorce I byly následující:

I.1



I.2



Výsledky jsou uvedeny v tabulkách 4 a 5 níže.

Tabulka 4

Experi- ment	Účinná složka (obsah v ppm)	Koncentrace účinné složky v postřikové kapalině v ppm	Účinnost v % neošetřené kontroly
1C	Neošetřená kontrola	(100% napadení)	0
2C	Sloučenina I.1	4	0
3C	Sloučenina I.2	4	40
4C	Sloučenina II.a	4	10
5C	Sloučenina II.f	4	10

Tabulka 5

Experi- ment	Směsi podle vynálezu (obsah v ppm)	Pozorovaná účinnost	Vypočtená účinnost*)
6	4 ppm I.1 + 4 ppm IIa	30	10
7	4 ppm I.1 + 4 ppm II.f	25	10
8	4 ppm I.2 + 4 ppm II.f	60	46

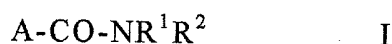
*) počítáno podle Colbyho vzorce

Výsledky testů ukazují, že pozorovaná účinnost je vyšší než účinnost očekávaná, která byla předem odhadnuta výpočtem pomocí Colbyho vzorce.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Fungicidní směs, obsahující jako účinnou složku

a) amidovou sloučeninu vzorce I



ve kterém

A je arylová skupina nebo aromatická nebo nearomatická, 5- nebo 6-členná heterocyklická skupina, která má 1 až 3 heteroatomy vybrány ze souboru, do kterého patří O, N a S;

kde arylová nebo heterocyklická skupina může ale nemusí nést 1, 2 nebo 3 substituenty, které jsou vybrány, nezávisle jeden na druhém, ze souboru, do kterého patří alkyl, halogen, CHF₂, CF₃, alkoxy, halogenalkoxy, alkylthio, alkylsulfinyl a alkylsulfonyl;

R¹ je atom vodíku;

R² je a fenyl nebo cykloalkyl skupina, která může ale nemusí nést 1, 2 nebo 3 substituenty, které jsou vybrány, nezávisle jeden na druhém, ze souboru, do kterého patří alkyl, alkenyl, alkynyl, alkoxy, alkenyloxy, alkynyloxy, cykloalkyl, cykloalkenyl, cykloalkyloxy, cykloalkenyloxy, fenyl a halogen, kde alifatické a cykloalifatické radikály mohou být částečně nebo úplně halogenovány a/nebo cykloalifatické radikály mohou být substituovány 1 až 3 alkyl skupinami, a kde fenyl skupina může mít 1 až 5 halogenových atomů a/nebo 1 až 3 substituenty, které jsou vybrány, nezávisle jeden na druhém, ze souboru, do kterého patří alkyl, halogenalkyl, alkoxy, halogenalkoxy, alkylthio a halogenalkylthio, a kde amidovaná fenylová skupina může nebo nemusí být kondenzována s nasyceným 5-členným kruhem, který může nebo nemusí být substituován jednou nebo více alkyl skupinami a/nebo může mít hetero atom, vybraný ze souboru, do kterého patří O a S, a

- b) fungicidně účinná složka ze skupina benzimidazolů nebo prekursorů, které je uvolňují.

2. Fungicidní směs podle nároku 1, kde ve vzorci I radikálem A je jedna z následujících skupin:

fenyl, pyridyl, dihydropyranyl, dihydrooxathiinyl, dihydrooxathiinyloxid, dihydrooxathiinyldioxid, furyl, thiazolyl, pyrazolyl nebo oxazolyl, přičemž tyto skupiny mohou mít 1, 2 nebo 3 substituenty, které jsou vybrány, nezávisle jedna na druhé, ze souboru, do kterého patří alkyl, halogen, difluormethyl a trifluormethyl.

3. A fungicidní směs podle nároku 1, kde ve vzorci I radikálem A je jedna z následujících skupin:

pyridin-3-yl, který může nebo nemusí být substituovaný v poloze 2 halogenem, methylem, difluormethylem, trifluormethylem, methoxylem, methylthioskupinou, methylsulfinylem nebo methylsulfonylem;

fenyl, který může nebo nemusí být substituovaný v poloze 2 methylem, trifluormethylem, chlorem, bromem nebo jodem;

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

2-methyl-5,6-dihydro-1,4-oxathiin-3-yl nebo jeho 4-oxid nebo 4,4-dioxid;

2-methylfuran-3-yl, který může nebo nemusí být substituován v poloze 4-a/nebo 5 methylem;

thiazol-5-yl, který může nebo nemusí být substituován v poloze 2 a/nebo 4 methylem, chlorem, difluormethylem nebo trifluormethylem;

thiazol-4-yl, který může nebo nemusí být substituován v poloze 2 a/nebo 5 methylem, chlorem, difluormethylem nebo trifluormethylem;

1-methylpyrazol-4-yl, který může nebo nemusí být substituován v poloze 3-a/nebo 5 methylem, chlorem, difluormethylem nebo trifluormethylem;
nebo

oxazol-5-yl, který může nebo nemusí být substituován v poloze 2 a/nebo 4 methylem nebo chlorem.

4. Fungicidní směs podle jednoho z předchozích nároků, která obsahuje sloučeninu vzorce I, ve kterém R^2 je a fenyl skupina, která může nebo nemusí být substituovaná 1, 2 nebo 3 substituenty, uvedenými v nároku 1.

5. Fungicidní směs podle nároku 4, kde R^2 je a fenylová skupina, která v poloze 2 nese jeden z následujících substituentů:

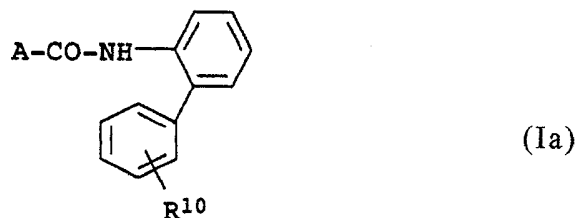
C_3 - C_6 -alkyl, C_5 - C_6 -cykloalkenyl, C_5 - C_6 -cykloalkyloxy, cykloalkenyloxy, přičemž tyto skupiny mohou být substituované 1, 2 nebo 3 C_1 - C_4 -alkyl skupinami,

fenyl, který je substituován 1 až 5 halogenovými atomy a/nebo 1 až 3 skupinami, které jsou vybrány, nezávisle jedna na druhé, ze souboru, do kterého patří C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -halogenalkyl, C_1 - C_4 -alkoxy,

C_1 - C_4 -halogenalkoxy, C_1 - C_4 -alkylthio a C_1 -CQ-halogenalkylthio,

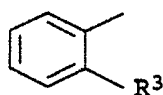
nebo kde R^2 je indanyl nebo oxaindanyl, který může nebo nemusí být substituovaný 1, 2 nebo 3 C_1 - C_4 -alkylskupinami.

6. A fungicidní směs podle nároku kteréhokoliv z nároků 1 až 5, která obsahuje amidovou sloučeninu vzorce Ia, uvedeného níže:

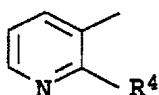


kde

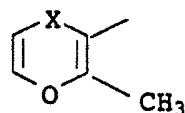
A je



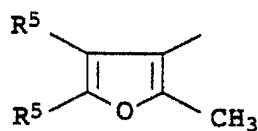
(A1)



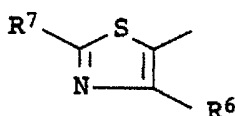
(A2)



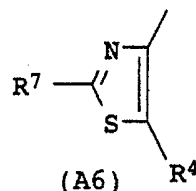
(A3)



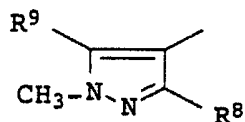
(A4)



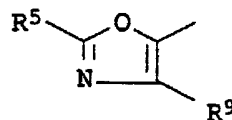
(A5)



(A6)



(A7)

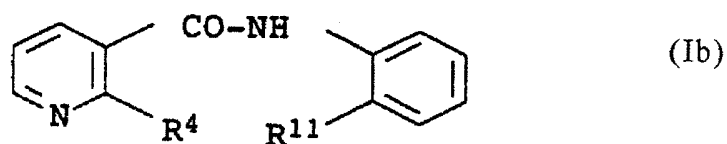


(A8)

X je methylen, síra, sulfinyl nebo sulfonyl (SO₂),
 R³ je methyl, difluormethyl, trifluormethyl, chlor, brom nebo jod,
 R⁴ je trifluormethyl nebo chlor,

- R^5 je vodík nebo methyl,
 R^6 je methyl, difluormethyl, trifluormethyl nebo chlor,
 R^7 je vodík, methyl nebo chlor,
 R^8 je methyl, difluormethyl nebo trifluormethyl,
 R^9 je vodík, methyl, difluormethyl, trifluormethyl nebo chlor,
 R^{10} je C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -alkoxy, C_1 - C_4 -alkylthio nebo halogen.

7. A fungicidní směs podle kteréhokoliv z nároků 1 až 5, která jako amidovou sloučeninu obsahuje sloučeninu vzorce Ib uvedeného níže:

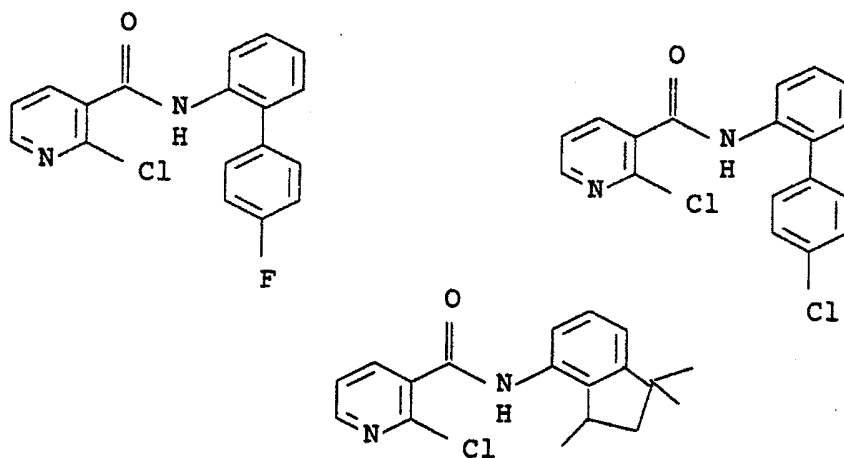


kde

R^4 je halogen a

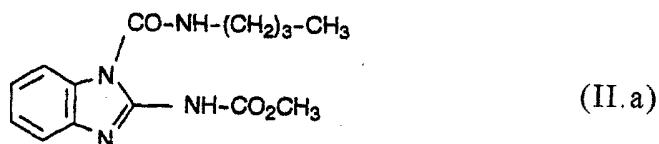
R^{11} je fenyl, která je substituovaná halogen.

8. Fungicidní směs podle nároku 1, která jako amidovou sloučeninu obsahuje sloučeninu vzorců, uvedených níže:

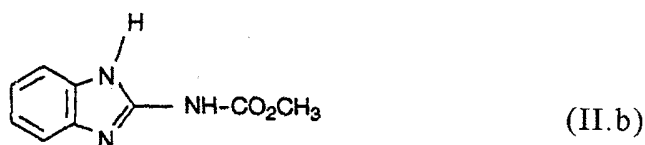


9. Fungicidní směs podle nároku 1, kde benzimidazoly nebo prekursory, které je uvolňují (II) jsou vybrány z následujícího souboru sloučenin

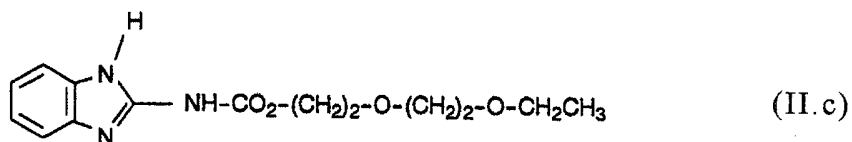
II.a: methyl 1-(butylkarbamoyl)benzimidazol-2-ylkarbamát



II.b: methyl benzimidazol-2-ylkarbamát



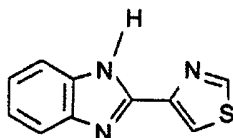
II.c: 2-(2-ethoxyethoxy)ethyl benzimidazol-2-ylkarbamát



II.d: 2-(2'-furyl)benzimidazol

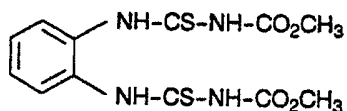


II. e: 2-(1,3-thiazol-4-yl)benzimidazol



(II.e)

II. f: dimethyl 4,4'-(o-fenylen)-bis(3-thioallofanát)



(II.f)

10. Způsob kontroly škodlivých hub, který zahrnuje ošetřování hub, jejich životního prostředí nebo materiálů, rostlin, semen, půd, ploch nebo prostorů, které se mají chránit proti napadení houbou, fungicidní směsí podle kteréhokoliv z nároků 1 až 9, kde aplikace účinné přísady amidové sloučeniny I a sloučeniny II a/nebo III může být uskutečněna společně, tedy dohromady nebo odděleně, nebo postupně.