



УКРАЇНА

(19) UA (11) 81873 (13) C2

(51) МПК (2006)

C07D 487/04 (2006.01)

A01N 43/90

A01P 3/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) 5,6-ДІАЛКІЛ-7-АМІНОТРИАЗОЛОПІРИМІДИНИ, СПОСІБ ЇХ ОДЕРЖАННЯ, ФУНГІЦИДНИЙ ЗАСІБ ТА СПОСІБ БОРОТЬБИ З ФІТОПАТОГЕННИМИ ГРИБАМИ

1

(21) а200610667

(22) 08.03.2005

(24) 11.02.2008

(86) РСТ/ЕР2005/002427, 08.03.2005

(31) 10 2004 012 011.0

(32) 10.03.2004

(33) DE

(72) ТОРМО І БЛАСКО ЙОРДІ, ES/DE, БЛЕТТНЕР
КАРСТЕН, МЮЛЛЕР БЕРНД, ГЕВЕР МАРКУС,
ГРАММЕНОС ВАСЦІЛІОС, GR/DE, ГРОТЕ ТОМАС,
РАЙНХАЙМЕР ЙОАХИМ, ШЕФЕР ПЕТЕР, ШІВЕК
ФРАНК, ШВЬОГЛЕР АНЯ, ВАГНЕР ОЛІВЕР,
НІДЕНБРЮК МАТТІАС, ШЕРЕР МАРІА,
ШТРАТМАНН ЗІГФРИД, ШЬОФЛЬ УЛЬРІХ,
ШТІРЛЬ РАЙНХАРД

(73) БАСФ АКЦІЄНГЕЗЕЛЛЬШАФТ

(56) US 4 617 303, A, 14.10.1986

WO 03009687, A1, 06.02.2003

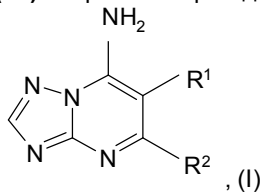
EP 0 215 382, A1, 25.03.1987

GB 1 148 629, A, 16.04.1969

RU 2 147 584, C1, 20.04.2000

EP 0 614 113, A, 07.09.1994

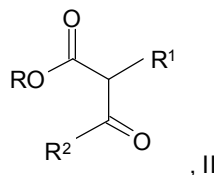
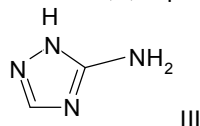
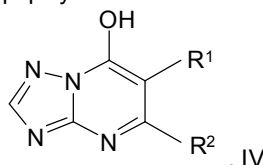
(57) 1. Триазолопіримідини формули I



у якій замісники мають наступне значення:

R¹ означає C₅-C₁₂-алкіл або C₅-C₁₄-алкоксіалкіл,
причому аліфатичні групи можуть бути заміщені за
допомогою однієї-трьох наступних груп:ціано, нітро, гідрокси, C₃-C₆-циклоалкіл, C₁-C₆-
алкілтіо та NR^aR^b;R^a, R^b означають водень або C₁-C₆-алкіл;R² означає етил, CH=CH₂ або CH₂CH=CH₂.2. Триазолопіримідини формули I за п. 1, де R²
означає етил.3. Триазолопіримідини формули I за п. 1, де R¹
означає незаміщений, нерозгалужений або одно-,
дво- або трикратно заміщений алкільний ланцюг із
числом атомів вуглецю до 12.

2

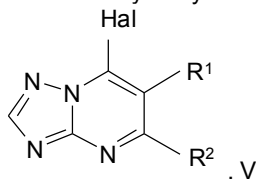
4. Триазолопіримідини формули I за п. 1, вибрані
із групи, яка включає:5-етил-6-(1-метилгептил)-[1,2,4]-триазоло-[1,5-а]-
піримідин-7-іламін;5-етил-6-октил-[1,2,4]-триазоло-[1,5-а]-піримідин-7-
іламін;5-етил-6-(3,5,5-триметилгексил)-[1,2,4]-триазоло-
[1,5-а]-піримідин-7-іламін;5-етил-6-пентил-[1,2,4]-триазоло-[1,5-а]-піримідин-
7-іламін;5-етил-6-гексил-[1,2,4]-триазоло-[1,5-а]-піримідин-
7-іламін;5-етил-6-гептил-[1,2,4]-триазоло-[1,5-а]-піримідин-
7-іламін;5-етил-6-ноніл-[1,2,4]-триазоло-[1,5-а]-піримідин-7-
іламін;5-етил-6-ундецил-[1,2,4]-триазоло-[1,5-а]-
піримідин-7-іламін;5-етил-6-(3-пентилокиспропіл)-[1,2,4]-триазоло-
[1,5-а]-піримідин-7-іламін.5. Спосіб одержання сполук формули I за будь-
яким з пп. 1-4, який відрізняється тим, що
складний β-кетоефір формули IIу якій R означає C₁-C₄-алкіл, піддають взаємодії з
3-аміно-1,2,4-триазолом формули IIIз одержанням 7-гідрокситриазолопіримідинів
формули IV

(13) C2

(11) 81873

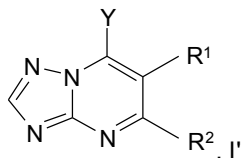
(19) UA

які галогенізують у сполуки формули V



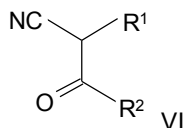
у якій Hal означає хлор або бром, і сполуку V піддають взаємодії в аміаком.

6. Триазолопіримідини формули I'



у якій Y означає гідрокси, хлор або бром, а R¹ та R² мають зазначені у п.1 значення.

7. Спосіб одержання сполук формули I за будь-яким з пп. 1-4, який відрізняється тим, що ацилціаніди формули VI



піддають взаємодії з 3-аміно-1,2,4-триазолом формули III за п. 5.

8. Фунгіцидний засіб, який містить твердий або рідкий наповнювач та сполуку формули I за будь-яким з пп. 1-4.

9. Посівний матеріал, який містить сполуку формули I за будь-яким з пп. 1-4 у кількості від 1 до 1000 г на 100 кг.

10. Спосіб боротьби з фітопатогенними грибами, який відрізняється тим, що гриби або матеріали, рослини, ґрунт або посівний матеріал, що підлягають захисту від ураження грибами, обробляють ефективною кількістю сполуки формули I за будь-яким з пп. 1-4.

Даний винахід стосується 5,6-діалкіл-7-амінотриазолопіримідинів формули I



у якій замісники мають наступне значення:

R¹ означає C₅-C₁₂-алкіл або C₅-C₁₄-алкоксіалкіл, причому аліфатичні групи можуть бути заміщені за допомогою однієї-трьох наступних груп: ціано, нітро, гідрокси, C₃-C₆-циклоалкіл, C₁-C₆-алкілтіо та NR^aR^b;

R^a, R^b означають водень або C₁-C₆-алкіл;

R² означає CHR³CH₃, циклопропіл, CH≡N або CH₂CH=CH₂;

R³ означає водень, CH₃ або CH₂CH₃.

Крім того, винахід стосується способу одержання цих сполук, засобів, що їх містять, а також їх застосування для боротьби з фітопатогенними грибами.

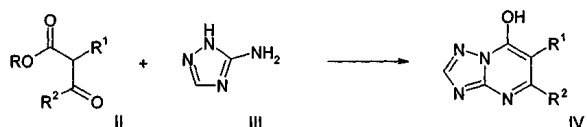
У [документі GB 1148629] загалом пропонуються 5,6-діалкіл-7-амінотриазолопіримідини. З [документа EP-A 141317] відомі окремі фунгіцидно активні 5,6-діалкіл-7-амінотриазолопіримідини. Їх дія в багатьох випадках незадовільна. Виходячи із цього, в основу винаходу покладена задача розробки сполук з поліпшеною дією і/або з більш широким спектром дії.

Відповідно до цього були розроблені вищевказані сполуки. Далі були розроблені спосіб та проміжні продукти для їх одержання, засоби, що їх містять, а також способи боротьби з патогенними грибами при застосуванні сполук I.

Сполуки формули I відрізняються від наведених вище документів спеціальним виконанням замісників в 5-положенні скелету триазолопіримідину.

Сполуки формули I мають підвищену відносно до відомих сполук ефективність проти патогенних грибів.

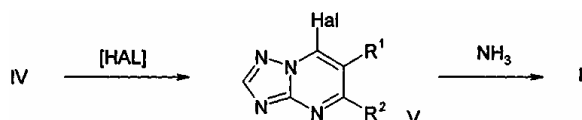
Сполуки відповідно до винаходу можуть бути одержані різними шляхами. Краще сполуки відповідно до винаходу одержують таким чином, що заміщені складні β-кетоефіри формули II піддають взаємодії з 3-аміно-1,2,4-триазолом формули III з одержанням 7-гідрокситриазолопіримідинів формули IV. Групи R¹ та R² у формулах II та IV мають значення як для формули I і група R у формулі II означає C₁-C₄-алкіл, із практичних міркувань у ній кращий метил, етил або пропіл.



Взаємодію заміщених складних β-кетоефірів формули II з аміноазаолами формули III можна здійснювати в присутності або у відсутності розчинників. Краще застосовують такі розчинники, по відношенню до яких вихідні речовини в основному інертні та у них повністю або частково розчинні. Як розчинники придатні, зокрема, спирти, такі, як етанол, пропаноли, бутаноли, гліколи або глікольмоноефіри, діетиленгліколи або їх моноефіри, ароматичні вуглеводні, такі, як толуол, бензол або мезитилен, аміді, такі, як диметилформамід, діетилформамід, дибутилформамід, N,N-диметилацетамід, нижчі алканові кислоти, такі, як мурашина кислота, оцтова кислота, пропіонова кислота або основи, такі, як гідроксиди лужних та лужноземельних металів, оксиди лужних і лужноземельних металів, гідриди лужних і лужноземельних металів, аміді лужних металів, карбонати лужних і лужноземельних металів, а також гідрокарбонати

лужних металів, металоорганічні сполуки, зокрема, алкіли лужних металів, галогеніди алкілмагнію, а також алкоголяти лужних і лужноземельних металів і диметоксимагній, крім того органічні основи, наприклад, третинні аміни, такі, як триметиламін, триетиламін, триізопропіламін, трибутиламін та N-метилпіперидин, N-метилморфолін, піридин, заміщені піридини, такі, як колідин, лутидин та 4-диметиламінопіридин, а також біциклічні аміни та суміші цих розчинників з водою. Як каталізатори придатні основи, наведені вище, або кислоти, такі, як сульфокислоти або мінеральні кислоти. Особливо бажано взаємодію проводити без розчинника або в хлорбензолі, ксилолі, диметилсульфоксиді, N-метилпіролідоні. Особливо кращими основами є третинні аміни, такі, як триізопропіламін, трибутиламін, N-метилморфолін або N-метилпіперидин. Температура реакції взаємодії становить від 50 і до 300°C, краще від 50 до 180°C, якщо застосовується розчинник [див. EP-A 770615; Adv. Het. Chem. Bd. 57, стор.81 і т.д. (1993)].

Основи в основному застосовуються в каталітичних кількостях, вони можуть також застосовуватися в еквімолярних кількостях, у надлишку або, в разі потреби, як розчинник.

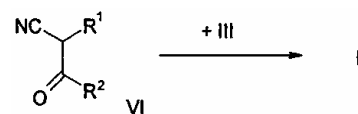


Одержані в такий спосіб продукти конденсації формули IV осаджують з реакційного розчину в основному в чистій формі та після промивання тим же розчинником або водою та заключного сушіння піддають взаємодії з агентом галогенування, зокрема, з агентом хлорування або бромовання з одержанням сполук формули V, у якій Hal означає хлор або бром, зокрема, хлор. Краще взаємодію здійснюють з агентом хлорування, таким, як фосфороксихлорид, тіонілхлорид або сульфурілхлорид при температурі від 50°C до 150°C, бажано в надлишковому фосфорокситрихлориді при температурі кипіння зворотного холодильника. Після випаровування надлишкового фосфорокситрихлориду залишок обробляють крижаною водою, в разі потреби, при додаванні розчинника, який не змішується з водою. Виділений із сухої органічної фази, в разі потреби після випаровування інертного розчинника, продукт хлорування є в більшості випадків дуже чистим і потім піддається взаємодії з аміаком в інертному розчиннику при температурі від 100°C до 200°C з одержанням 7-амінотріазоло[1,5-а]-піримідинів. Реакцію проводять бажано з 1-10-молярним надлишком аміаку при тиску від 1 до 100 бар.

Нові 7-аміноазоло-[1,5-а]-піримідини виділяють, в разі потреби після випаровування розчинника, дигеруванням у воді як кристалічні сполуки.

Складні β-кетоефіри формули II можуть бути одержані як описано в [публікації Organic Synthesis Coll. Vol.1, стор.248], відповідно, є у продажу. Нові сполуки формули I можуть бути альтернативно

одержані таким чином, що заміщені ацилціаніди формули VI, у якій R¹ та R² мають вищенаведені значення, піддають взаємодії з 3-аміно-1,2,4-тріазолом формули III.



Взаємодію можна здійснювати в присутності або у відсутності розчинників. Краще застосовувати такі розчинники, відповідно до яких вихідні речовини в основному інертні й у яких вони повністю або частково розчинні. Як розчинник придатні зокрема спирти, такі, як етанол, пропаноли, бутаноли, гліколі або глікольмоноефіри, діетиленгліколі або їх моноефіри, ароматичні вуглеводні, такі, як толуол, бензоли або мезитилен, аміді, такі, як диметилформамід, діетилформамід, дибутилформамід, N,N-диметилацетамід, нижчі аканові кислоти, такі, як мурашина кислота, оцтова кислота, пропіонова кислота або основи, наведені вище, та суміші цих розчинників з водою. Температура реакції взаємодії становить від 50 і до 300°C, краще від 50 до 150°C, якщо застосовується розчинник.

Нові 7-аміноазоло-[1,5-а]-піримідини в разі потреби після випаровування розчинника або розведення водою виділяють як кристалічні сполуки.

Необхідні для одержання 7-аміноазоло[1,5-а]-піримідинів заміщені алкілціаніди формули VI частково відомі або можуть бути одержані відомими методами з алкілціанідів та складних ефірів карбонової кислоти із сильними основами, наприклад, алкілгідрідами, алкоголями лужних металів, алкаліамідами або алкіленами металів [порівн., наприклад, публікацію: J. Amer. Chem. Soc. Bd. 73, (1951) S. 3766].

Якщо окремі сполуки I не можуть бути одержані вищеописаним чином, вони можуть бути одержані дериватизацією (утворенням похідних) інших сполук формули I.

Якщо при синтезі утворюються суміші ізомерів, загалом розділення не обов'язкове, тому що окремі ізомери частково під час переробки для застосування або при застосуванні (наприклад, під впливом світла, кислот або основ) можуть перетворюватися один в одного. Відповідні перетворення можуть відбуватися також після застосування, наприклад, при обробці рослин в обробленій рослині або в грибі, з яким ведуть боротьбу.

При зазначених у вищенаведених формулах визначеннях позначень застосовувалися збірні поняття, які загалом дійсні для нижченаведених замісників:

галоген: означає фтор, хлор, бром та йод;

алкіл: означає насичені, нерозгалужені або одно- або дворазово розгалужені вуглеводневі залишки з кількістю атомів вуглецю від 1 до 4 або від 5 до 9, наприклад, C₁-C₆-алкіл, такий, як метил, етил, пропіл, 1-метилетил, бутіл, 1-метилпропіл, 2-метил пропіл, 1,1-диметилетил, n-пентил, 1-

метилбутил, 2-метилбутил, 3-метилбутил, 2,2-диметилпропіл, 1-етилпропіл, гексил, 1,1-диметилпропіл, 1,2-диметилпропіл, 1-метилпентил, 2-метилпентил, 3-метилпентил, 4-метилпентил, 1,1-диметилбутил, 1,2-диметилбутил, 1,3-диметилбутил, 2,2-диметилбутил, 2,3-диметилбутил, 3,3-диметилбутил, 1-етилбутил, 2-етилбутил, 1,1,2-триметилпропіл, 1,2,2-триметилпропіл, 1-етил-1-метилпропіл та 1-етил-2-метилпропіл;

галогенметил: означає метильну групу, у якій атоми водню можуть бути частково або повністю замінені атомами галогену, наведеного вище, зокрема, хлорметил, бромметил, дихлорметил, трихлорметил, фторметил, дифторметил, трифторметил, хлорфторметил, дихлорфторметил, хлордифторметил;

циклоалкіл: означає моно- або біциклічні насичені вуглеводневі групи з вуглецевими членами кільця від 3 до 6, такі, як циклопропіл, циклобутил, циклопентил та циклогексил;

алкоксіалкіл: означає насичений, нерозгалужений або одно-, дво- або трикратно розгалужений вуглеводневий ланцюг, який перерваний атомом кисню, наприклад C₅-C₁₂-алкоксіалкіл: вуглеводневий ланцюг, наведений вище, із числом атомів вуглецю від 5 до 12, який може бути перерваний атомом кисню в будь-якому місці, такий, як пропоксіетил, бутоксіетил, пентоксіетил, гексилоксіетил, гептилоксіетил, октилоксіетил, нонілоксіетил, 3-(3-етилгексилоксі)-етил, 3-(2,4,4-триметилпентилоксі)-етил, 3-(1-етил-3-метилбутокси)-етил, етоксипропіл, пропоксипропіл, бутоксипропіл, пентоксипропіл, гексилоксипропіл, гептилоксипропіл, октилоксипропіл, нонілоксипропіл, 3-(3-етилгексилокси)-пропіл, 3-(2,4,4-триметилпентилокси)-пропіл, 3-(1-етил-3-метилбутокси)-пропіл, етоксипропіл, пропоксипропіл, бутоксипропіл, пентоксипропіл, гексилоксипропіл, гептилоксипропіл, 3-(3-метилгексилокси)-пентил, 3-(2,4-диметилпентилокси)-пентил, 3-(1-етил-3-метилбутокси)-пентил.

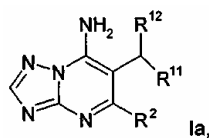
В обсяг даного винаходу включені (R)- та (S)-ізомери та рацемати сполук формули I, які мають центри хіральності.

З врахуванням застосування триазолопіримідинів формули I відповідно до їх призначення кращі наступні значення замісників, а саме як окремо, так і у сполученні один з одним:

Кращі сполуки формули I, у яких група R¹ має максимально 12 атомів вуглецю.

Алкільні групи в залишку R¹ у формулі I являють собою нерозгалужену або одно-, дво- або трикратно або більш розгалужену, зокрема нерозгалужену алкільну групу.

Поряд із цим кращі сполуки формули I, у якій R¹ на α-вуглецевому атомі має одне розгалуження. Вони описуються формулою Ia:



у якій R¹¹ означає C₃-C₁₀-алкіл або C₅-C₁₀-алкоксіалкіл та R¹² означає C₁-C₄-алкіл, зокрема, метил, причому R¹¹ та R¹² разом мають не більше 12 атомів вуглецю і є незаміщеними або можуть бути заміщені як R¹ у формулі I.

Якщо R¹ являє собою заміщену за допомогою ціано алкільну групу, то ціаногрупа знаходиться бажано на кінцевому атомі вуглецю.

Кращі сполуки формули I, у яких R¹ означає нерозгалужену або одно-, дво-, три- або багаторазово розгалужену C₅-C₁₂-алкільну групу, яка більше не має замісників.

При одній формі виконання сполук відповідно до винаходу формули I залишок R¹ означає C₅-C₁₂-алкіл, або C₁-C₁₁-алкокси-C₁-C₁₁-алкіл, причому загальне число атомів вуглецю бажано має значення від 5 до 12. При цьому C₂-C₉-алкоксипропіл групи особливо кращі.

Особливо кращі сполуки формули I, у яких R¹ означає н-пентил, 1-метилбутил, 2-метилбутил, 3-метилбутил, 2,2-диметилпропіл, 1-етилпропіл, н-гексил, 1,1-диметилпропіл, 1,2-диметилпропіл, 1-метилпентил, 2-метилпентил, 3-метилпентил, 4-метилпентил, 1,1-диметилбутил, 1,2-диметилбутил, 1,3-диметилбутил, 2,2-диметилбутил, 2,3-диметилбутил, 3,3-диметилбутил, 1-етилбутил, 2-етилбутил, 1,1,2-триметилпропіл, 1,2,2-триметилпропіл, 1-етил-1-метилпропіл або 1-етил-2-метилпропіл.

Поряд із цим кращі сполуки формули I, у яких R¹ означає н-гептил, 1-метилгексил, н-октил, 1-метилгептил, н-ноніл, 1-метилоксил та 3,5,5-триметилгексил, н-децил, 1-метилноніл, н-ундецил, 1-метилдецил, н-додецил та 1-метилундецил.

При особливій формі виконання сполук відповідно до винаходу формули I залишок R² означає етил.

При ще одній особливій формі виконання сполук відповідно до винаходу формули I залишок R² означає ізопропіл.

При ще одній особливій формі виконання сполук відповідно до винаходу формули I залишок R² означає 1-метилпропіл.

При ще одній особливій формі виконання сполук відповідно до винаходу формули I залишок R² означає циклопропіл.

Особливо відносно їх застосування кращі наведені в нижченаведеній таблиці сполуки формули I. Названі в таблиці для одного замісника групи являють собою особливу форму виконання відповідного замісника.

I-1

Сполуки формули I, у яких R¹ відповідає одному рядку таблиці A та R² означає етил.

I-2

Сполуки формули I, у яких R¹ відповідає одному рядку таблиці A та R² означає ізопропіл.

I-3

Сполуки формули I, у яких R^1 відповідає одному рядку таблиці А та R^2 означає 1-метилпропіл.

I-4

Сполуки формули I, у яких R^1 відповідає одному рядку таблиці А та R^2 означає етилен.

I-5

Сполуки формули I, у яких R^1 відповідає одному рядку таблиці А та R^2 означає аліл.

I-6

Сполуки формули I, у яких R^1 відповідає одному рядку таблиці А та R^2 означає циклопропіл.

Таблиця А

| № | R^1 |
|------|--------------------------------|
| A-1 | $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ |
| A-2 | $CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$ |
| A-3 | $CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$ |
| A-4 | $CH_2CH_2CH(CH_3)CH_3$ |
| A-5 | $CH_2CH_2CH(CH_3)_2$ |
| A-3 | $CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$ |
| A-4 | $CH_2CH_2CH(CH_3)CH_3$ |
| A-5 | $CH_2CH_2CH(CH_3)_2$ |
| A-6 | $CH(CH_3)CH(CH_3)CH_3$ |
| A-7 | $CH(CH_3)CH(CH_3)_2$ |
| A-8 | $CH_2C(CH_3)_3$ |
| A-9 | $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ |
| A-10 | $CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$ |
| A-11 | $CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$ |
| A-12 | $CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$ |
| A-13 | $CH_2CH_2CH(CH_3)_2CH_2$ |
| A-14 | $CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)_2$ |
| A-15 | $CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2CH_3$ |
| A-16 | $CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2$ |
| A-17 | $CH_2CH_2C(CH_3)_3$ |
| A-18 | $CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_3$ |
| A-19 | $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ |
| A-20 | $CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ |
| A-21 | $CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$ |
| A-22 | $CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$ |
| A-23 | $CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$ |

| № | R^1 |
|------|--|
| A-24 | $CH_2CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)CH_3$ |
| A-25 | $CH_2CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)_2$ |
| A-26 | $CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$ |
| A-27 | $CH_2CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2CH_3$ |
| A-28 | $CH_2CH_2CH_2C(CH_3)_3$ |
| A-29 | $CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$ |
| A-30 | $CH_2CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2CH_3$ |
| A-31 | $CH(CH_3)CH_2CH_2CH(CH_3)CH_3$ |
| A-32 | $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ |
| A-33 | $CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ |
| A-34 | $CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ |
| A-35 | $CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$ |
| A-36 | $CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$ |
| A-37 | $CH_2CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$ |
| A-38 | $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)_2$ |
| A-39 | $CH_2CH_2CH_2CH_2C(CH_3)_3$ |
| A-40 | $CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$ |
| A-41 | $CH_2CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$ |
| A-42 | $CH_2CH_2CH_2C(CH_3)_2CH_2CH_3$ |
| A-43 | $CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$ |
| A-44 | $CH_2CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$ |
| A-45 | $CH(CH_3)CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$ |
| A-46 | $CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)_2$ |
| A-47 | $CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_3$ |
| A-48 | $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ |
| A-49 | $CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ |
| A-50 | $CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ |
| A-51 | $CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ |
| A-52 | $CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$ |
| A-53 | $CH_2CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$ |
| A-54 | $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2C(CH_3)_3$ |
| A-55 | $CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ |
| A-56 | $CH_2CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$ |
| A-57 | $CH_2CH_2CH_2C(CH_3)_2CH_2CH_2CH_3$ |

| № | R ¹ |
|------|---|
| A-58 | CH(CH ₃)CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-59 | CH ₂ CH(CH ₃)CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-60 | CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-61 | CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃ |
| A-62 | CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₃ |
| A-63 | CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂ |
| A-64 | CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂ |
| A-65 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-66 | CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-67 | CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-68 | CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-69 | CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ |
| A-70 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-71 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃ |
| A-72 | CH(CH ₃)CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-73 | CH ₂ CH(CH ₃)CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-74 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-75 | CH(CH ₃)CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-76 | CH ₂ CH(CH ₃)CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-77 | CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-78 | CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-79 | CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃ |
| A-80 | CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂ |
| A-81 | CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ C(CH ₃)CH ₃ |
| A-82 | CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₃ |
| A-83 | CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃ |
| A-84 | CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃ |
| A-85 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-86 | CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-87 | CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-88 | CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-89 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-90 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-91 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃ |

| № | R ¹ |
|-------|---|
| A-92 | CH(CH ₃)CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-93 | CH ₂ CH(CH ₃)CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-94 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-95 | CH(CH ₃)CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-96 | CH ₂ CH(CH ₃)CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-97 | CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-98 | CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-99 | CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃ |
| A-100 | CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃ |
| A-101 | CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂ |
| A-102 | CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃ |
| A-103 | CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃ |
| A-104 | CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂ |
| A-105 | CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃ |
| A-106 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-107 | CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-108 | CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-109 | CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-110 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ |
| A-111 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-112 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-113 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-114 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃ |
| A-115 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃ |
| A-116 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂ |
| A-117 | CH(CH ₃)CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-118 | CH ₂ CH(CH ₃)CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-119 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-120 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-121 | CH(CH ₃)CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-122 | CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-123 | CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-124 | CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-125 | CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃ |

| № | R ¹ |
|-------|--|
| A-126 | CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃ |
| A-127 | CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-128 | CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃ |
| A-129 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃ |
| A-130 | CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃ |
| A-131 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₃ |
| A-132 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₃ |
| A-133 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-134 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-135 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-136 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-137 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-138 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-139 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-140 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH(CH ₃) ₂ |
| A-141 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-C(CH ₃) ₃ |
| A-142 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ C(CH ₃) ₃ |
| A-143 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH(CH ₃)CH ₂ C(CH ₃) ₃ |
| A-144 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ C(CH ₃) ₃ |
| A-145 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH(CH ₃) ₂ |
| A-146 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-147 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH(CH ₃) ₂ |
| A-148 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ C(CH ₃) ₃ |
| A-149 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂ |
| A-150 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂ |
| A-151 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₃ |
| A-152 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₃ |
| A-153 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-154 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-155 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-156 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-157 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-158 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-159 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH(CH ₃) ₂ |
| № | R ¹ |
| A-160 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-C(CH ₃) ₃ |
| A-161 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ C(CH ₃) ₃ |
| A-162 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH(CH ₃)CH ₂ C(CH ₃) ₃ |
| A-163 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ C(CH ₃) ₃ |
| A-164 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH(CH ₃) ₂ |
| A-165 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-166 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH(CH ₃) ₂ |
| A-167 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ C(CH ₃) ₃ |
| A-168 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂ |
| A-169 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂ |
| A-170 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₃ |
| A-171 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₃ |
| A-172 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-173 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-174 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-175 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-176 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-177 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-178 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH(CH ₃) ₂ |
| A-179 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-C(CH ₃) ₃ |
| A-180 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ C(CH ₃) ₃ |
| A-181 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH(CH ₃)CH ₂ C(CH ₃) ₃ |
| A-182 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ C(CH ₃) ₃ |
| A-183 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH(CH ₃) ₂ |
| A-184 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| A-185 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂ |
| A-186 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH(CH ₃) ₂ |
| A-187 | CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ C(CH ₃) ₃ |

Сполуки формули I придатні як фунгіциди. Вони відрізняються прекрасною дією проти широкого спектра фітопатогенних грибів із класу

Ascomycetes, Deuteromycetes, Oomycetes та Basidiomycetes, зокрема із класу Oomycetes. Вони проявляють системну активність і можуть застосовуватися як листяні, ґрунтові фунгіциди, а також протравні фунгіциди.

Вони мають особливе значення при боротьбі з великою кількістю грибів на різних культурних рослинах, таких, як пшениця, жито, ячмінь, овес, рис, кукурудза, дернина, банани, бавовник, соя, кава, цукрова тростина, виноград, плодові культури та декоративні рослини і овочеві культури, такі як огірки, бобові, картопля та гарбузові, а також на великій кількості різного насіння.

Особливо вони придатні для боротьби з наступними хворобами рослин:

- види *Alternaria* на овочевих та плодівих культурах,

- види *Bipolaris* та *Drechslera* на зернових, рисі та дернині,

- *Blumeria graminis* (справжня борошниста роса) на зернових,

- *Botrytis cinerea* (сіра гниль) на полуниці, овочевих та декоративних культурах і на виноградних лозах,

- *Bremia lactucae* на салаті,

- *Erysiphe cichoracearum* і *Sphaerotheca fuliginea* на гарбузових рослинах,

- види *Fusarium* і *Verticillium* на різних рослинах,

- види *Mycosphaerella* на зернових, бананах та земляному горі,

- види *Peronospora* на капусті та цибулі,

- *Phakopsora pachyrhizi* та *P. meibomia* на сої,

- *Phytophthora infestans* на картоплі та помідорах,

- *Phytophthora capsici* на солодкому перці,

- *Plasmopara viticola* на виноградних лозах,

- *Podosphaera leucotricha* на яблунях,

- *Pseudocercospora herpotrichoides* на пшениці та ячмені,

- види *Pseudoperonospora* на хмелі та огірках,

- *Puccinia-Arten* на зернових культурах,

- *Pyricularia oryzae* на рисі,

- *Pythium aphanidermatum* на дернині,

- види *Rhizoctonia-Arten* на бавовнику, рисі та дернині,

- *Septoria tritici* та *Stagonospora nodorum* на пшениці,

- *Uncinula necator* на виноградних лозах,

- види *Ustilago* на зернових та цукровій тростині, а також

- види *Venturia* (парша) на яблунях та грушах.

Зокрема вони придатні для боротьби з патогенними грибами із класу Oomycetes, такими, як види *Peronospora*, види *Phytophthora*, види *Plasmopara viticola* та *Pseudoperonospora*.

Сполуки формули I придатні, крім того, для боротьби з такими патогенними грибами, як *Raesciomycetes variotii* при захисті матеріалів (наприклад, деревини, паперу, дисперсій для покриттів, волокон, відповідно, тканин) та при захисті запасів.

Сполуки формули I застосовуються таким чином, що гриби або рослини, що підлягають захисту від ураження грибами, посівний матеріал, матеріали або ґрунт обробляють фунгіцидно

активною кількістю діючої речовини. Застосування можна здійснювати як перед, так і після інфікування грибами матеріалів, рослин або насіння.

Фунгіцидні засоби містять загалом від 0,1 до 95, бажано від 0,5 до 90 мас.% діючої речовини.

Норми витрати при застосуванні при захисті рослин залежно від виду та бажаного ефекту становлять від 0,01 до 2,0 кг діючої речовини на га.

При обробці посівного матеріалу загалом потрібна кількість діючої речовини від 1 до 1000 г/100 кг, краще від 5 до 100 г/100 кг посівного матеріалу.

При застосуванні для захисту матеріалів, відповідно, запасів норми витрати залежать від галузі застосування та бажаного ефекту. Звичайно норми витрати при захисті матеріалів становлять, наприклад, від 0,001 г до 2 кг, краще, від 0,005 г до 1 кг діючої речовини на квадратний метр оброблюваного матеріалу.

Сполуки формули I можуть бути переведені у звичайні препаративні форми, наприклад, розчини, емульсії, суспензії, тонкі порошки, порошки, паста та грануляти. Форма застосування залежить від мети застосування; у кожному разі вона повинна забезпечувати тонкий та рівномірний розподіл сполуки відповідно до винаходу.

Композиції відповідно до винаходу можна приготувати відомим чином, наприклад, розведенням діючої речовини розчинниками і/або наповнювачами, за бажанням із застосуванням емульгаторів та диспергаторів. Як розчинники/допоміжні агенти придатні, в основному:

- вода, ароматичні розчинники (наприклад продукти Solvesso, ксилол), парафіни (наприклад, фракції сирої нафти), спирти (наприклад, метанол, бутанол, пентанол, бензиловий спирт), кетони (наприклад, циклогексанон, гамма-бутиролактон), піроліди (N-метилпіролідон, N-октилпіролідон), ацетати (глікольдіацетат), гліколі, диметилі аміди кислот жирного ряду, кислоти жирного ряду та складні ефіри кислот жирного ряду. В принципі можуть застосовуватися також і суміші розчинників;

- наповнювачі, такі, як природні гірські породи (наприклад, каоліни, глинозем, тальк, крейда) і синтетичні гірські породи (наприклад, високодисперсна кремнієва кислота, силікати); емульгатори, такі, як неіоногенні та аніонні емульгатори (наприклад, прості ефіри поліоксіетиленових спиртів жирного ряду, алкілсульфонати та арилсульфонати) та диспергатори, такі, як лігнінсульфітні відпрацьовані луки або метилцелюлоза.

Як поверхнево-активні речовини придатні лужні, лужноземельні, амонієві солі лігнінсульфокислоти, фенолсульфокислоти, нафталінсульфокислоти, дибутилнафталінсульфокислоти, алкіларилсульфонати, алкілсульфонати, алкілсульфати, сульфати спиртів жирного ряду, жирні кислоти та сульфатовані гліколеві ефіри спиртів жирного ряду, далі продукти конденсації сульфоного нафталіну або його похідних з

формальдегідом, продукти конденсації нафталіну, відповідно нафталінсульфокислоти з фенолом або формальдегідом, поліоксіетиленоктилфенольний ефір, етоксирований ізооктилфенол, октилфенол, нонілфенол, алкілфенолполігліколевий ефір, трибутилфенілполігліколевий ефір, тристерилфенілполігліколевий ефір, алкіларилполіефірні спирти, конденсати спирту та спирту жирного ряду/етиленоксиду, етоксирована рицинова олія, поліоксіетиленалкіловий ефір або поліоксипропілен, поліглікольефірний ацетат лаурилових спиртів, складний ефір сорбіту, лігнінсульфітні відпрацьовані луки або метилцелюлоза.

Для одержання розчинів, емульсій, паст або масляних дисперсій, які розприскуються безпосередньо, придатні фракції мінеральних масел із середньою - високою точкою кипіння, такі як гас або дизельне масло, далі кам'яновугільні масла, а також масла (олії) рослинного або тваринного походження, аліфатичні, циклічні або ароматичні вуглеводні, наприклад, толуол, ксилол, парафін, тетрагідронафталін, алкіловані нафталіни або їх похідні, метанол, етанол, пропанол, бутанол, циклогексанол, циклогексанон, ізофорон, сильно полярні розчинники, наприклад, диметилсульфоксид, N-метилпіролідон або вода.

Порошок, препарат для розпилення та опудрювання можна одержати за допомогою змішання або спільного розмелу діючих речовин із твердим носієм.

Гранулят, наприклад покритий, просочений або гомогенний, одержують звичайно за допомогою сполучення діючих речовин із твердим наповнювачем. Як тверді наповнювачі використовують, наприклад, мінеральні землі, такі, як силікагель, силікати, тальк, каолін, вапняк, вапно, крейда, боліус, лес, глина, доломіт, діатомова земля, сульфат кальцію, сульфат магнію, оксид магнію, розмелені пластмаси, а також такі добрива, як сульфати амонію, фосфати амонію, нітрати амонію, сечовини та рослинні продукти, такі, як наприклад борошно зернових культур, борошно деревної кори, деревне борошно та борошно горіхової шкарлупи, целюлозний порошок або інші тверді наповнювачі.

Готові композиції містять загалом від 0,01 до 95 мас.%, краще від 0,1 до 90 мас.% діючої речовини. Діючі речовини застосовують при цьому з чистотою від 90% до 100%, краще від 95% до 100% (за спектром ЯМР).

Приклади композицій:

1. Продукти для розведення у воді

A) Водорозчинні концентрати (SL)

10 мас. частин сполуки відповідно до винаходу розчиняють у воді або у водорозчинному розчиннику. Альтернативно додають змочувальний агент або інші допоміжні агенти. При розведенні у воді діюча речовина розчиняється.

B) Здатні до диспергування концентрати (DC)

20 мас. частин сполуки відповідно до винаходу розчиняють у циклогексаноні при додаванні диспергатора, наприклад, полівінілпіролідону. При розведенні у воді одержують дисперсію.

C) Здатні до емульгування концентрати (EC)

15мас. частин сполуки відповідно до винаходу розчиняють у ксилолі при додаванні Са-додецилбензолсульфонату та етоксилату рицинової олії (по 5% кожного). При розведенні у воді утворюється емульсія.

D) Емульсії (EW, EO)

40мас. частин сполуки відповідно до винаходу розчиняють у ксилолі при додаванні Са-додецилбензолсульфонату та етоксилату рицинової олії (по 5% кожного). Цю емульсію вводять у воду за допомогою емульгуючого пристрою (Ultraturax) і доводять до гомогенної емульсії. При розведенні у воді утворюється емульсія.

E) Суспензії (SC, OD)

20мас. частин сполуки відповідно до винаходу подрібнюють при додаванні диспергатора та змочувального агента і води або органічного розчинника в кульовому млині з мішалкою. При розведенні у воді утворюється стабільна суспензія діючої речовини.

F) Гранулят, який диспергується у воді, та розчинний у воді гранулят (WG, SG)

50мас. частин сполуки відповідно до винаходу тонко подрібнюють при додаванні диспергатора та змочувального агента та за допомогою технічних пристроїв (наприклад, екструзійного пристрою, розпилювальної башти, псевдозрідженого шару) одержують гранулят, що диспергується у воді або розчиняється у воді. При розведенні у воді утворюється стабільна дисперсія або розчин діючої речовини.

G) Порошок, що диспергується у воді, та розчинний у воді порошок (WP, SP)

75мас. частин сполуки відповідно до винаходу перемелюють при додаванні диспергатора та змочувального агента, а також силікагелю в роторно-статорному млині. При розведенні у воді утворюється стабільна дисперсія або розчин діючої речовини.

2. Продукти для безпосереднього застосування

H) Порошки (DP)

5мас. частин сполуки відповідно до винаходу тонко подрібнюють і ретельно перемішують з 95% тонкого каоліну. У такий спосіб одержують засіб для розпилення.

I) Грануляти (GR, FG, GG, MG)

0,5мас. частин сполуки відповідно до винаходу тонко подрібнюють і зв'язують з 95,5% наповнювачів. Звичайним способом, який застосовують при цьому, є екструзія, розпилювальне сушіння або обробка у псевдозрідженому шарі. Одержують гранулят для безпосереднього застосування.

J) ULV - розчини (UL)

10мас. частин сполуки відповідно до винаходу розчиняють в органічному розчиннику, наприклад, ксилолі. Одержують продукт для безпосереднього застосування.

Діючі речовини можуть застосовуватися як такі, у формі своїх препаративних форм або у формах, що приготують з них, наприклад, приготують у формі призначених для безпосереднього обприскування розчинів, порошків, суспензій або дисперсій, емульсій,

масляних дисперсій, паст, препаратів для обпилювання, препаратів для опудрювання або гранулятів і можуть застосовуватися шляхом обприскування, дрібнокрапельного обприскування, обпилювання, опудрювання або поливу. Форми застосування залежать від мети застосування, але у всіх випадках повинен бути забезпечений максимально тонкий і рівномірний розподіл діючих речовин за винаходом.

Водні композиції можуть бути приготовлені з концентратів емульсій, паст або змочувальних порошків (порошки для розпилення, масляні дисперсії) за допомогою додавання води. Для одержання емульсій, паст або масляних дисперсій речовини можна як такі або розчинені в маслі або розчиннику гомогенізувати у воді за допомогою змочувальних агентів, адгезійних складів, диспергаторів або емульгаторів. Також можуть бути приготовлені концентрати, що придатні для розведення водою, які складаються з діючих речовин і змочувальних агентів, адгезійних складів, диспергаторів або емульгаторів або масла.

Концентрації діючих речовин у композиціях можуть варіюватися в широкому діапазоні. Загалом такі концентрації становлять від 0,0001 і до 10%, краще від 0,01 і до 1%.

Діючі речовини можуть також застосовуватися з великим успіхом згідно з способом низьких об'ємів застосування Ultra-Low-Volume (ULV), причому можливо застосування композицій з більш ніж 95мас.% діючої речовини або навіть діючої речовини без домішок.

До діючих речовин можна домішувати масла різних типів, змочувальні агенти, домішки, гербіциди, фунгіциди, інші пестициди, бактерициди у разі потреби безпосередньо перед застосуванням (суміш у баку). Ці засоби можуть домішуватися до засобів відповідно до винаходу у масовому співвідношенні від 1:10 до 10:1.

Засоби відповідно до винаходу при формі застосування як фунгіциди можуть містити також і інші діючі речовини, наприклад, гербіциди, інсектициди, регулятори росту або ж добрива. При змішуванні сполук формули I, відповідно засобів, що їх містять у формі застосування як фунгіциди, з іншими фунгіцидами одержують у багатьох випадках збільшення спектра фунгіцидної дії.

Нижченаведений перелік фунгіцидів, разом з якими можуть застосовуватися сполуки відповідно до винаходу, пояснює можливості комбінацій, не звужуючи їх:

- ацилаланіни, такі, як беналаксил, металаксил, офураце або оксаксидил,
- похідні аміну, такі, як альдиморф, додин, додеморф, фенпропіморф, фенпропідин, гуазатин, іміноктадин, спіроксамін або тридеморф,
- анілінопіримідини, такі, як піримітаніл, мепаніпірим або ципродиніл,
- антибіотики, такі, як циклогексимід, гризеофульвін, казугаміцин, натаміцин, поліоксин або стрептоміцин,
- азоли, такі, як бітертанол, бромоназол, ципроконазол, дифеноконазол, динітроконазол, енілконазол, епоксиконазол, фенбуконазол, флуквіконазол, флузілазол, флутриафол,

гексаконазол, імазаліл, іпконазол, метконазол, міклобутаніл, пенконазол, пропіконазол, прохлорац, протіконазол, симеконазол, тетраконазол, тебуконазол, триадимефон, триадименол, трифлумізол або тритіконазол,

- дикарбоксиміди, такі, як іпродіон, міклозолін, процимідон або вінклозолін;

- дитіокарбамати, такі, як фербам, набам, манеб, манкозеб, метам, мети рам, пропінеб, полікарбамат, тирам, зирам або зинеб,

- гетероциклічні сполуки, такі, як анілазин, беноміл, боскалід, карбендазим, карбоксим, оксикарбоксин, ціазофамід, дазомет, дитіанон, фамоксадон, фенамідон, фенаримол, фуберідазол, флутолїніл, фураметпір, ізопропіолан, мепроніл, нуаримол, пробеназол, піроквіллон, сільтіофам, тіабендазол, тифлузамід, тіофанат-метил, тіадиніл, трициклазол або трифурин,

- мідьвмісні фунгіциди, такі, як бордоська рідина, ацетат міді, оксихлорид міді, основний сульфат міді,

- нітрофенілові похідні, такі, як бінапакрил, диокап, динобутон, нітрофтал-ізопропіл,

- фенілпіроли, такі, як фенпіконіл або флюдиоксоніл;

- сірка;

інші фунгіциди, такі, як ацибензолар-S-метил, бентіавакарб, карпропамід, хлороталоніл, цифлуфенамід, цимоксаніл, дикломезин, диклоцимет, діетофенкарб, едифенфос, етабоксам, фенгексамід, фентин-ацетат, феноксаніл, феримзон, флуазинам, фосфориста кислота, фосетил, фосетил-алюміній, іпровалікарб, гексахлорбензол, метрафенон, пенцикурон, пропамокарб, фталід, толлокфос-метил, квінтоцен або зоксамід.

- стробілурини, такі, як азоксистробін, димоксистробін, енестробури, флуоксастробін, крезоксим-метил, метоміностробін, орисастробін, пікоксистробін, піраклостробін або трифлуксистробін;

- похідні сульфенової кислоти, такі, як каптафол, каптан, дихлофлуанід, фолпет, толіфлуанід;

- аміди коричної кислоти та аналоги, такі, як диметоформ, флуметовер або флуморф.

Приклади синтезу

Показані в нижченаведених прикладах синтезу прийоми при відповідній зміні вихідних сполук використовувалися для одержання інших сполук формули I. Одержані в такий спосіб сполуки наведені в нижченаведеній таблиці з фізичними даними.

Приклад 1: Одержання 4-ціаноундекан-3-ону

Розчин 0,45моль деканітрилу в 300мл тетрагідрофурану (THF) змішують при -70°C з розчином 0,495моль бутиллітію в гексані, потім перемішують протягом приблизно трьох годин при цій температурі та додають 0,45моль складного етилового ефіру пропіонової кислоти. Потім реакційну суміш перемішують ще приблизно 16 годин при 20-25°C, потім змішують із 200мл води й підкисляють розчином розведеної HCl. Після розділення фаз органічну фазу відокремлюють, промивають водою, сушать і звільняють від

розчинника. Залишається 91г зазначеної в заголовку сполуки.

Приклад 2: Одержання 7-аміно-5-етил-6-октил-[1,2,4]-триазоло-[1,5-a]-піримідину

Суміш, яка складається з 5-ціаноундекан-3-ону із прикладу 1, 3-аміно-1,2,4-триазолу по 1,27моль кожного із 0,25моль п-толуолсульфокислоти в 900мл мезитилу нагрівають протягом 4 годин до 170°C. Після охолодження до приблизно 20-25°C відфільтровують осад, який потім завантажують у дихлорметан. З розчину після промивання водою та сушіння відганяють розчинник, як залишок є 124г зазначеної в заголовку сполуки з Тпл 196°C.

Таблиця I - Сполуки формули I

| № | R ¹ | R ² | Фіз. дані (Тпл. [°C]) |
|------|--|-----------------------------------|-----------------------|
| I-1 | CH(CH ₃)(CH ₂) ₅ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | 137 |
| I-2 | (CH ₂) ₇ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | 196 |
| I-3 | (CH ₂) ₂ CH(CH ₃)CH ₂ C(CH ₃) ₃ | CH ₂ CH ₃ | 197-198 |
| I-4 | (CH ₂) ₇ CH ₃ | CH(CH ₃) ₂ | 178 |
| I-5 | (CH ₂) ₇ CH ₃ | циклопропіл | 223 |
| I-6 | (CH ₂) ₄ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | 179-180 |
| I-7 | (CH ₂) ₅ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | 218-219 |
| I-8 | (CH ₂) ₆ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | 198-199 |
| I-9 | (CH ₂) ₆ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | 189-190 |
| I-10 | (CH ₂) ₆ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | 180-181 |
| I-11 | (CH ₂) ₁₀ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | 206-207 |
| I-12 | (CH ₂) ₅ CH ₃ | CH(CH ₃) ₂ | 214-215 |
| I-13 | (CH ₂) ₆ CH ₃ | CH(CH ₃) ₂ | 185-186 |
| № | R ¹ | R ² | Фіз. дані (Тпл. [°C]) |
| I-14 | (CH ₂) ₆ CH ₃ | CH(CH ₃) ₂ | 145-146 |
| I-15 | (CH ₂) ₅ O(CH ₂) ₄ CH ₃ | CH ₂ CH ₃ | 144-146 |
| I-16 | (CH ₂) ₅ CN | CH ₂ CH ₃ | 158-160 |

Приклади активності проти патогенних грибів
Фунгіцидну дію сполуки формули I можна показати за допомогою наступних експериментів:

Діючі речовини підготовляють як основний розчин з 25мг діючої речовини, який доповнюють сумішшю ацетону і/або диметилсульфоксиду та емульгатора Uniperol® EL (змочувальний агент з емульгувальною та диспергуючою дією на базі етоксированих алкілфенолів) в об'ємному співвідношенні від 99 до 1 до 10мл, потім доповнюють до 100мл водою. Цей основний розчин розбавляють описаною сумішшю розчинника та емульгатора відповідно до нижчезазначеної концентрації.

Приклад застосування 1: Ефективність проти пероноспори виноградних лоз, що викликана *Plasmopara viticola*

Листя вирощених у горщиках паростків виноградних лоз обприскують до утворення крапель водною суспензією з нижченаведеною концентрацією діючої речовини. Наступного дня нижній бік листків інокують водним розчином зооспор *Plasmopara viticola*. Після цього виноградні лози ставлять спочатку на 48 годин у насичену водяним паром камеру при температурі 24°C і потім на 5 днів у теплицю з температурою між 20 та 30°C. Після спливу цього часу рослини для прискорення спалаху спорангієносців ставлять ще раз на 16 годин у вологу камеру.

Потім візуально визначають ступінь розвитку ураження на нижньому боці листків.

В цьому експерименті оброблені за допомогою 250млн.ч. сполуки I-1, відповідно, I-2 рослини не

проявляють ураження, у той час як необроблені рослини уражені на 90%.

Приклад застосування 2: Активність проти фітофторозу на помідорах, що викликаний *Phytophthora infestans* при захисній обробці

Листя рослин помідорів обприскують водною суспензією діючих речовин до утворення крапель. Наступного дня листя інфікують водною суспензією спорангієносців *Phytophthora infestans*. Потім рослини ставлять у насичену водяним паром камеру при температурі між 18 та 20°C. Через 6 днів фітофтороз на необроблених, однак інфікованих контрольних рослинах розвився так сильно, що можна було візуально визначити ураження у %.

В цьому експерименті оброблені за допомогою 250млн.ч. сполук I-1, I-2, I-8, I-9, I-10 та I-11 рослини не мали ураження, у той час як необроблені рослини були уражені на 100%.

Приклад застосування 3: Ефективність проти пероноспори виноградних лоз, що викликана *Plasmopara viticola* при захисній обробці

Листя вирощених у горщиках паростків виноградних лоз сорту "Müller-Thurgau" обприскують до утворення крапель водною суспензією з нижченаведеною концентрацією діючої речовини. Для оцінки тривалості дії речовин, рослини після підсихання наприсканого шару ставлять на 7 днів у теплицю. Тільки після цього листя інокують водним розчином зооспор *Plasmopara viticola*. Після цього виноградні лози ставлять спочатку на 48 годин у насичену водяною парою камеру при температурі 24°C і потім на 5, відповідно 7 днів у теплицю з температурою між 20 та 30°C. Після спливу цього часу рослини для прискорення спалаху спорангієносців ставлять ще раз на 16 годин у вологу камеру. Потім візуально визначають ступінь розвитку ураження на нижньому боці листків.

В експерименті з 5 днями захисного застосування оброблені за допомогою 250млн.ч. сполук I-4 рослини мають 3% ураження, у той час як необроблені рослини уражені на 75%.

В експерименті з 5 днями захисного застосування оброблені за допомогою 250млн.ч. сполук I-8, I-9, I-10, I-11, I-12, відповідно, I-13 рослини мають максимально 7% ураження, у той час як необроблені рослини були уражені на 80%.