



УКРАЇНА

(19) UA (11) 80115 (13) C2

(51) МПК (2006)

C07D 231/14 (2007.01)

A01N 43/56 (2007.01)

A01P 3/00

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

(54) ПОХІДНІ ПІРАЗОЛІЛКАРБОКСАΝІЛІДУ, ЗАСІБ НА ЇХ ОСНОВІ, СПОСІБ БОРОТЬБИ З НЕБАЖАНИМИ МІКРООРГАНІЗМАМИ ТА ПРОМІЖНІ СПОЛУКИ

1

2

(21) 20040907598

(22) 06.02.2003

(24) 27.08.2007

(86) РСТ/ЕР03/01178, 06.02.2003

(31) 102 06 794.5

(32) 19.02.2002

(33) DE

(31) 102 15 292.6

(32) 08.04.2002

(33) DE

(46) 27.08.2007, Бюл. №13, 2007р.

(72) Дункель Ральф, DE, Рікк Хайко, DE, Ельбе Ханс-Людвіг, DE, Вахендорфф-Нойманн Ульріке, DE, Кукк Карл-Хайнц, DE

(73) БАСР КРОПСАЄНС АКЦІЕНГЕЗЕЛЬШАФТ, DE

(56) WO 0142223, A1, 14.06.2001

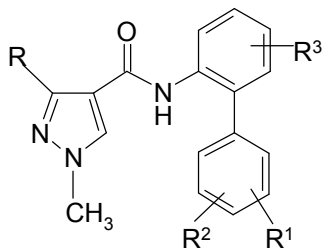
WO 9909013, A1, 25.02.1999

US 5 438 070, A, 01.08.1995

US 5 998 450, A, 07.12.1999

WO 0014071, A, 16.03.2000

(57) 1. Піразолілкарбоксаніліди формули (I)



(I)

в якій

R означає дифторметил або трифторметил, R¹ та R² незалежно один від одного означають фтор, хлор або метил, R³ означає фтор.2. Піразолілкарбоксаніліди формули (I) за п. 1, в якій R¹ означає фтор та R² означає хлор.3. Піразолілкарбоксаніліди формули (I) за п. 1, в якій R¹ означає фтор та R² означає фтор.4. Піразолілкарбоксаніліди формули (I) за п. 1, в якій R¹ означає метил.

5. Піразолілкарбоксаніліди формули (I) за п. 1, в якій

R означає трифторметил,

R¹ та R² незалежно один від одного означають фтор, хлор або метил таR³ означає фтор.

6. Піразолілкарбоксаніліди формули (I) за п. 1, в якій

R означає дифторметил,

R¹ та R² незалежно один від одного означають фтор, хлор або метил таR³ означає фтор.

7. Піразолілкарбоксаніліди формули (I) за п. 1, в якій

R означає дифторметил або трифторметил,

R¹ та R² незалежно один від одного означають фтор, хлор або метил таR³ означає фтор,причому R¹ знаходиться в другому положенні і R² знаходиться в четвертому положенні.

8. Піразолілкарбоксаніліди формули (I) за п. 1, в якій

R означає дифторметил або трифторметил,

R¹ та R² незалежно один від одного означають фтор, хлор або метил таR³ означає фтор,причому R¹ знаходиться в третьому положенні і R² знаходиться в четвертому положенні.

9. Піразолілкарбоксаніліди формули (I) за п. 1, в якій

R означає дифторметил або трифторметил,

R¹ та R² незалежно один від одного означають фтор, хлор або метил таR³ означає фтор,причому R¹ знаходиться в третьому положенні і R² знаходиться в п'ятому положенні.

10. Засіб для боротьби з небажаними мікроорганізмами, який відрізняється тим, що він поряд з розріджувачами та/або поверхнево-активними речовинами містить щонайменше один піразолілкарбоксанілід формули (I) за п. 1.

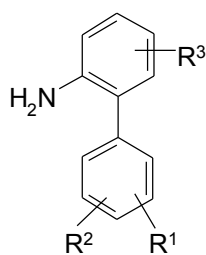
11. Спосіб боротьби з небажаними мікроорганізмами, який відрізняється тим, що піразолілкарбоксаніліди формули (I) за п. 1 наносять на мікроорганізми та/або їх життєвий простір.

12. Похідні аніліну формули (III)

(13) C2

(11) 80115

(19) UA

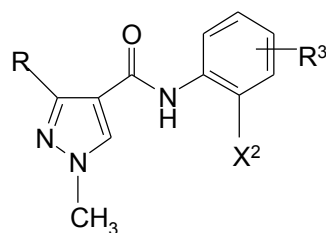


(III)

в якій

R¹, R² та R³ мають вказані в п. 1 значення.

13. Галогенпіразолкарбоксаніліди формули (IV)



(IV)

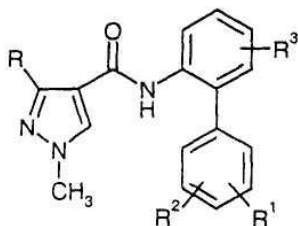
в якій

R та R³ мають вказані в п. 1 значення,
X² означає бром або йод.

Даний винахід стосується нових піразолілкарбоксанілідів, кількох способів їх одержання та їх застосування для боротьби зі шкідливими мікроорганізмами в захисті рослин та матеріалів.

Нещодавно стало відомо, що численні карбоксаніліди проявляють фунгіцидні властивості [див., наприклад, EP 0 545 099 та JP 9132567]. Активність описаних там речовин висока, але в деяких випадках при низьких витратних кількостях є незадовільною.

Були описані нові піразолілкарбоксаніліди формули (I)



(I)

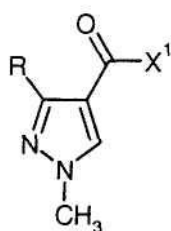
в якій

R означає диформетил або триформетил,

R¹ та R² незалежно один від одного означають галоген, ціано, нітро, C₁-C₆-алкіл, C₂-C₆-алкеніл, C₁-C₄-алкокси, C₁-C₄-алкілтіо, C₁-C₆-алкілсульфоніл, C₃-C₆-циклоалкіл, або C₁-C₄-галогеналкіл, C₁-C₄-галогеналкокси, C₁-C₄-галогеналкілтіо або C₁-C₄-галогеналкілсульфоніл, що містять відповідно від 1 до 5 атомів галогену,

R³ означає фтор.

Крім того з'ясували, що піразолілкарбоксаніліди формули (I) одержують а) шляхом взаємодії галогенідів піразолілкарбонової кислоти формули (II)



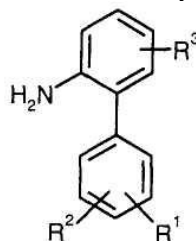
(II)

в якій

R має вказані вище значення,

X¹ означає галоген,

з похідними аніліну формули (III)



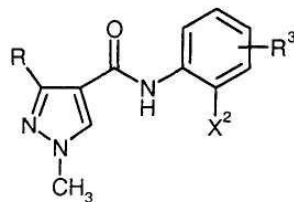
(III)

в якій

R¹, R² та R³ мають вказані вище значення,

в разі необхідності, в присутності агента, що зв'язує кислоту, та, в разі необхідності, в присутності розріджувача, або

б) шляхом взаємодії галогенпіразолкарбоксанілідів формули (IV)

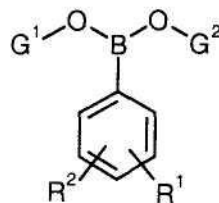


(IV)

в якій

R та R³ мають вказані вище значення,X² означає бром або йод,

з похідними борної кислоти формули (V)



(V)

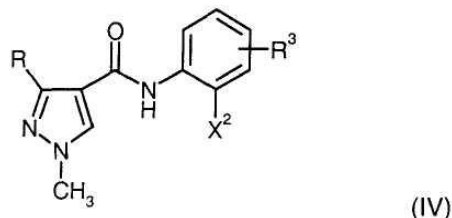
в якій

R¹ та R² мають вказані вище значення,

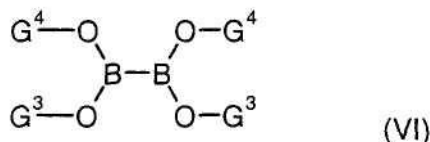
G¹ та G² означають відповідно водень або разом означають тетраметилетилен, в присутності

каталізатора, в разі необхідності, в присутності агента, що зв'язує кислоту, та, в разі необхідності, в присутності розріджувача, або

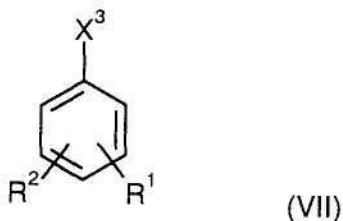
с) шляхом взаємодії галогенпіразолкарбоксанілідів формули (IV)



в якій R та R³ мають вказані вище значення, X² означає бром або йод, на першій стадії з похідними дибору формули (VI)



в якій G³ та G⁴ означають відповідно алкіл або разом означають алкандиіл, в присутності каталізатора, в разі необхідності, в присутності агента, що зв'язує кислоту, та, в разі необхідності, в присутності розріджувача та на другій стадії шляхом взаємодії з похідними галогенбензолу формули (VII)



в якій R¹ та R² мають вказані вище значення та X³ означає бром, йод або трифторметилсульфонілокси,

в присутності каталізатора, в разі необхідності, в присутності агента, що зв'язує кислоту, та, в разі необхідності, в присутності розріджувача.

Крім того з'ясували, що нові піразолілкарбоксаніліди формули (I) проявляють дуже гарні мікробіцидні властивості та можуть бути застосовані для боротьби з небажаними мікроорганізмами, а також у захисті рослин та матеріалів.

Несподівано виявили, що піразолілкарбоксаніліди формули (I) згідно з винаходом проявляють значно кращу фунгіцидну активність, ніж структурно подібні попередньо відомі активні речовини з таким же спектром дії.

Згідно з винаходом піразолілкарбоксаніліди загалом визначаються формулою (I). Перевагу надають піразолілкарбоксанілідам формули (I), в якій R означає дифторметил або трифторметил,

R¹ та R² незалежно один від одного означають фтор, хлор, бром, ціано, нітро, метил, етил, н-

або і-пропіл, н- і-, в- або трет.-бутил, метокси, етоксид, метилтіо, етилтіо, н-або і-пропілтіо, циклопропіл, трифторметил, трихлорметил, трифторетил, дифторметокси, трифторметокси, дифторхлорметокси, трифторетокси, дифторметилтіо, дифторхлор-метилтіо або трифторметилтіо, R³ означає фтор.

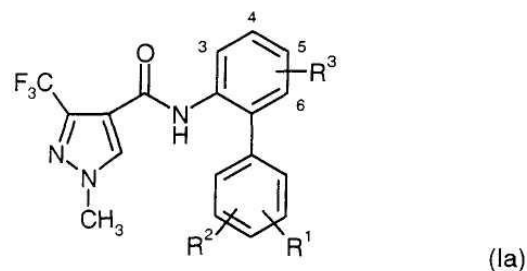
Особливу перевагу надають піразолілкарбоксанілідам формули (I), в якій R означає дифторметил або трифторметил,

R¹ та R² незалежно один від одного означають фтор, хлор, бром, метил, трифторметил, дифторметокси або трифторметокси, R³ означає фтор.

Найбільшу перевагу надають піразолілкарбоксанілідам формули (I), в якій R¹ означає фтор та R² означає хлор.

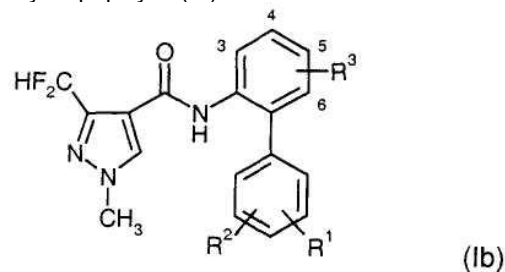
Найбільшу перевагу надають піразолілкарбоксанілідам формули (I), в якій R¹ означає фтор та R² означає фтор.

Найбільшу перевагу надають піразолілкарбоксанілідам формули (I), в якій R¹ означає метил або трифторметил. Об'єктом даного винаходу є переважно сполуки формули (Ia),



в якій R¹ та R² незалежно один від одного означають фтор, хлор, бром, ціано, нітро, метил, етил, н-або і-пропіл, н-, і-, в- або трет.-бутил, трифторметил, трихлорметил, трифторетил, циклопропіл, метокси, етоксид, дифторметокси, трифторметокси, дифторхлорметокси, трифторетокси, метилтіо, етилтіо, н-або і-пропілтіо, дифторметилтіо, дифторхлорметилтіо, трифторметилтіо та R³ означає фтор.

Переважними об'єктами даного винаходу є також сполуки формули (Ib)



в якій R¹ та R² незалежно один від одного означають фтор, хлор, бром, ціано, нітро, метил, етил, н-або і-пропіл, н-, і-, в- або трет.-бутил, трифторметил, трихлорметил, трифторетил, циклопропіл, метокси, етоксид, дифторметокси, трифторметокси, дифторхлорметокси, трифторетокси, метилтіо, етилтіо, н-або і-пропілтіо, дифторметилтіо, дифторхлорметилтіо, трифторметилтіо та

R^1 та R^2 незалежно один від одного означають фтор, хлор, бром, метил, трифторметил, дифторметокси або трифторметокси та

R^3 означає 3-фтор або 5-фтор.

Крім того даний винахід стосується особливо переважно сполук формули (Ie), в якій

R означає дифторметил або трифторметил,

R^1 та R^2 незалежно один від одного означають фтор, хлор, бром, метил, трифторметил, дифторметокси або трифторметокси та

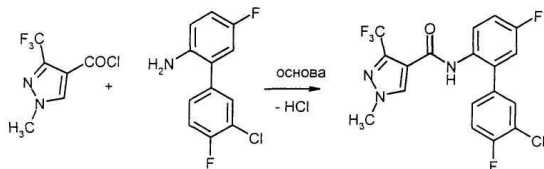
R^3 означає 3-фтор або 5-фтор.

Наведені вище загальні або переважні значення залишків або їх пояснення можна в будь-якій послідовності комбінувати між собою, а також з переважними областями значень. Вони стосуються як кінцевих, так і попередніх та проміжних продуктів. Крім того окремі визначення можуть бути не враховані.

Насичені вуглеводневі залишки, як, наприклад, алкіл, також у зв'язку з гетероатомами, як, наприклад, в алкокси, якщо це можливо, можуть бути відповідно нерозгалуженими або розгалуженими.

Заміщені галогеном залишки, наприклад, галогеналкіл, галогеновані один або кілька разів до максимально можливої кількості замісників. При багаторазовому галогенуванні атоми галогену можуть бути однаковими або різними. Галоген при цьому означає фтор, хлор, бром або йод, зокрема фтор, хлор або бром.

Якщо як вихідні речовини застосовують, наприклад, 1-метил-3-(трифторметил)-1H-піразол-4-карбонільхлорид та 3'-хлор-4',5'-дифтор-1,1'-біфеніл-2-амін, а також основу, то згідно з винаходом наведена нижче схема реакції демонструє здійснення способу а):



Галогеніди піразолілкарбонової речовини, які як вихідні речовини застосовують для здійснення способу а) згідно з винаходом, загалом визначаються формулою (II). В цій формулі (II) R означає дифторметил або трифторметил. X^1 переважно означає хлор.

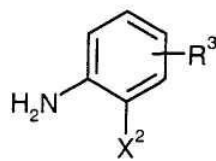
Галогеніди піразолілкарбонової кислоти формули (II) є відомими та/або можуть бути одержані відомими способами [див., наприклад, JP 01290662 та US 5,093,347].

Похідні аніліну, які як вихідні речовини також застосовують для здійснення способу а) згідно з винаходом, загалом визначаються формулою (III). В цій формулі (III) R^1 , R^2 та

R^3 переважно та особливо переважно мають значення, вказані при описі сполук формули (I) та визначені як переважні та особливо переважні.

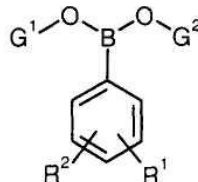
Похідні аніліну формули (III) невідомі, як нові хімічні сполуки вони також є об'єктом даного винаходу. їх одержують

d) шляхом взаємодії фторгалогенанілінів формули (VIII)



(VIII)

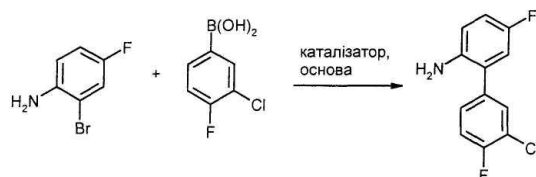
в якій R^3 та X^2 мають вказані вище значення, з похідною борної кислоти формули (V)



(V)

в якій R^1 та R^2 мають вказані вище значення, G^1 та G^2 відповідно означають водень або разом означають тетраметилетилен, в присутності каталізатора, в разі необхідності, в присутності агента, що зв'язує кислоту, та, в разі необхідності, в присутності розріджувача.

Якщо як вихідні речовини застосовують, наприклад, 2-бром-4-фторанілін та 3-хлор-4-фторфенілборну кислоту, а також основу, то згідно з винаходом наведена нижче схема реакції демонструє здійснення способу d):



Фторгалогенаніліни, які як вихідні речовини також застосовують для здійснення способу d) згідно з винаходом, загалом визначаються формулою (VIII). В цій формулі (VIII) R^3 означає фтор та X^2 означає бром або йод.

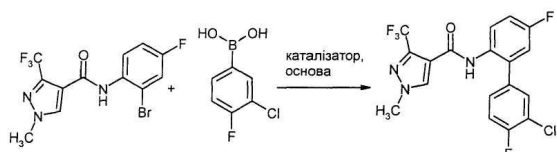
Фторгалогенаніліни формули (VIII) відомі або можуть бути одержані відомими методами [див., наприклад, US 28939 або J. Org. Chem. 2001. 66, 4525-4542].

Похідні борної кислоти, які як вихідні речовини також застосовують для здійснення способу d) згідно з винаходом, загалом визначаються формулою (V). В цій формулі (V) R^1 та R^2 переважно та особливо переважно мають значення, вказані при описі сполук формули (I) та визначені як переважні та особливо переважні для R^1 та R^2 . G^1 та G^2 означають переважно відповідно водень або разом означають тетраметилетилен.

Борні кислоти формули (V) є відомими хімічними продуктами синтезу. Вони можуть бути одержані також безпосередньо перед проведенням реакції із похідних галогенбензолу та естерів борної кислоти та без попередньої обробки вступати у подальшу взаємодію.

Якщо як вихідні речовини застосовують N/(2-бром-4-фторфеніл)-1-метил-3-(трифторметил)-1H-піразол-4-карбоксамід та 3-хлор-4-

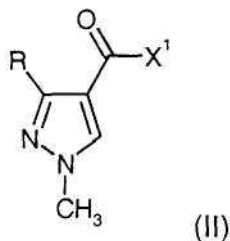
фторфенілборну кислоту, а також каталізатор та основу, то згідно з винаходом наведена нижче схема реакції демонструє здійснення способу b):



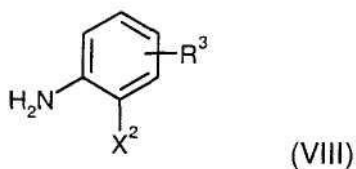
Галогенпіразолкарбоксаніліди, які як вихідні речовини застосовують для здійснення способу b) згідно з винаходом, загалом визначаються формулою (IV). В цій формулі (IV) R та R³ переважно та особливо переважно мають значення, вказані при описі сполук формули (I) та визначені як переважні та особливо переважні для цих залишків. X² переважно означає бром або йод.

Галогенпіразолкарбоксаніліди формули (IV) є невідомими. Вони є новими хімічними сполуками, а також об'єктом даного винаходу. Їх одержують

е) шляхом взаємодії галогенідів піразолікарбонової кислоти формули (II)

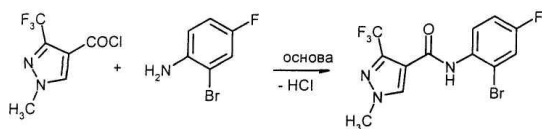


в якій
R має вказані вище значення,
X¹ означає галоген,
з фторгалогенанілінами формули (VIII)



в якій
R³ та X² мають вказані вище значення,
в разі необхідності, в присутності агента, що зв'язує кислоту, та, в разі необхідності, в присутності розріджувача.

Якщо як вихідні речовини застосовують, наприклад, 1-метил-3-(трифторметил)-1H-піразол-4-карбонілхлорид та 2-бром-4-фторанілін, а також основу, то згідно з винаходом наведена нижче схема реакції демонструє здійснення способу e):

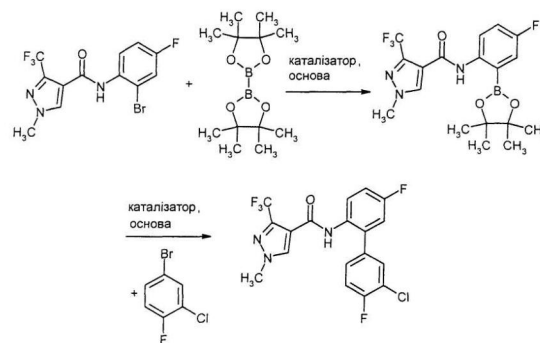


Галогеніди піразолікарбонової кислоти формули (II), які як вихідні речовини застосовують для здійснення способу e) згідно з винаходом, були описані вище при описі способу a) згідно з винаходом.

Фторгалогенаніліни формули (VIII), які як вихідні речовини застосовують для здійснення способу e) згідно з винаходом, були описані вище при описі способу d) згідно з винаходом.

Борні кислоти формули (V), які як вихідні речовини застосовують для здійснення способу b) згідно з винаходом, були описані вище при описі способу d) згідно з винаходом.

Якщо як вихідні речовини застосовують, наприклад, N-(2-бром-4-фторфеніл)-1-метил-3-(трифторметил)-1H-піразол-4-карбоксамід та 4,4',4'',5,5',5'',-октаметил-2,2'-бі-1,3,2-діоксaborолан на першій стадії, а також 4-бром-2-хлор-1-фторбензол на другій стадії, а також каталізатор та основу на кожній стадії, то згідно з винаходом наведена нижче схема реакції демонструє здійснення способу c):



Галогенпіразолкарбоксаніліди формули (IV), які як вихідні речовини застосовують для здійснення способу c) згідно з винаходом, були описані вище при описі способу b) згідно з винаходом.

Похідні дибору, які як вихідні речовини застосовують для здійснення способу c), загалом визначаються формулою (VI). В цій формулі (VI) G³ та G⁴ переважно означають відповідно метил, етил, пропіл, бутил або разом означають тетраметилетилен.

Похідні дибору формули (VI) є відомим хімічними продуктами синтезу.

Похідні галогенбензолу, які як вихідні речовини також застосовують для здійснення способу c), загалом визначаються формулою (VII). В цій формулі (VII) R¹ та R² переважно та особливо переважно мають значення, вказані при описі сполук формули (I) та визначені як переважні та особливо переважні для цих залишків. X³ переважно означає бром, йод або трифторметилсульфонілокси.

Похідні галогенбензолу формули (VII) є відомими хімічними продуктами синтезу.

Як для здійснення способів a) та e) згідно з винаходом застосовують всі інертні органічні розчинники. До них належать переважно аліфатичні, аlicyclic або ароматичні вуглеводні, такі як, наприклад, петролейний етер, гексан, гептан, циклогексан, метил циклогексан, бензол, толуол, ксилол або декалін; галогеновані вуглеводні, такі як, наприклад, хлорбензол, дихлорбензол, дихлорметан, хлороформ, тетрахлорметан, дихлоретан або трихлоретан; етери, такі як діетиловий етер, діізопропіловий етер, метил-трет.-бутиловий етер, метил-трет.-аміловий етер, діоксан, тетрагідрофуран, 1,2-диметоксиетан, 1,2-діетоксиетан або анізол,

або аміни, такі як, N,N -диметилформамід, N,N-диметилацетамід, N-метилформанілід, N-метилпіролідон або триамід гексаметилфосфорної кислоти.

Способи а) та е) згідно з винаходом здійснюються, в разі необхідності, в присутності відповідного акцептора кислоти. Як такі акцептори застосовують всі звичайні неорганічні або органічні основи. До них належать переважно гідриди, гідроксиди, аміді, алкоголяти, ацетати, карбонати або гідрокарбонати лужноземельних або лужних металів, такі як, наприклад, гідрид натрію, амід натрію, метилат натрію, етилат натрію, трет.-бутилат калію, гідроксид натрію, гідроксид калію, гідроксид амонію, ацетат натрію, ацетат калію, ацетат кальцію, ацетат амонію, карбонат натрію, карбонат калію, гідрокарбонат калію, гідрокарбонат натрію або карбонат цезію, а також третинні аміни, такі як триметиламін, триетиламін, трибутиламін, N,N-диметиланілін, N,N-диметилбензиламін, піридин, N-метилпіперидин, N-метилморфолін, N,N-диметиламінопіридин, діазабіциклооктан (DABCO), діазабіциклононен (DBN) або діазабіциклоундецен (DBU).

При здійсненні способів а) та є) згідно з винаходом реакційні температури можна варіювати у широкому діапазоні. Загалом працюють при температурах від 0°C до 150°C, переважно при температурах від 20°C до 110°C.

При здійсненні способу а) згідно з винаходом для одержання сполук формули (I) намоль галогеніду піразолілкарбонової кислоти формули (II) загалом застосовують від 0,2 до 5моль, переважно 0,5 - 2моль похідних аніліну формули (III).

При здійсненні способу є) згідно з винаходом для одержання сполук формули (IV) намоль галогеніду піразолілкарбонової кислоти формули (II) загалом застосовують від 0,2 до 5моль, переважно 0,5 - 2моль фторгалогенаніліну формули (VIII).

Як розріджувач для здійснення способів б), с) та d) згідно з винаходом застосовують всі інертні органічні розчинники. До них належать переважно аліфатичні, аlicиклічні або ароматичні вуглеводні, такі як, наприклад, петролейний етер, гексан, гептан, циклогексан, метилциклогексан, бензол, толуол, ксилол або декалін; етери, такі як діетиловий етер, діізопропіловий етер, метил-трет.-бутиловий етер, метил-трет.-аміловий етер, діоксан, тетрагідрофуран, 1,2-диметоксиетан, 1,2-діетоксиетан або анізол; нітрили, такі як ацетонітрил, пропіонітрил, n- або і-бутиронітрил або бензонітрил; аміді, такі як N,N-диметилформамід, N,N-диметилацетамід, N-метилформанілід, N-метилпіролідон або триамід гексаметилфосфорної кислоти; естери, такі як метиловий естер оцтової кислоти або етиловий естер оцтової кислоти; сульфоксиди, такі як диметилсульфоксид; сульфони, такі як сульфолан; спирти, такі як метанол, етанол, n- або і-пропанол, n-, і-, в.- або трет.-бутанол, етандіол, пропан-1,2-діол, етоксидетанол, метоксидетанол, монометиловий етер діетиленгліколю, моноетиловий етер діетиленгліколю, їх суміші з водою або чиста вода.

При здійсненні способів и), с) та d) згідно з винаходом реакційні температури можна варіювати у

широкому діапазоні. Загалом працюють при температурах від 0°C до 150°C, переважно при температурах від 20°C до 110°C.

Способи и), с) та d) згідно з винаходом, в разі необхідності, здійснюються в присутності придатного акцептора кислоти. Як такі акцептори застосовують всі звичайні неорганічні або органічні основи. До них належать переважно гідриди, гідроксиди, аміді, алкоголяти, ацетати, фториди, фосфати, карбонати або гідрокарбонати лужноземельних або лужних металів, такі як, наприклад, гідрид натрію, амід натрію, діізопропіламід літію, метилат натрію, етилат натрію, трет.-бутилат калію, гідроксид натрію, гідроксид калію, ацетат натрію, фосфат натрію, фосфат калію, фторид калію, фторид цезію, карбонат натрію, карбонат калію, гідрокарбонат калію, гідрокарбонат натрію або карбонат цезію, а також третинні аміни, такі як триметиламін, триетиламін, трибутиламін, N,N-диметиланілін, N,N-диметилбензиламін, піридин, N-метилпіперидин, N-метилморфолін, N,N-диметиламінопіридин, діазабіциклооктан (DABCO), діазабіциклононен (DBN) або діазабіциклоундецен (DBU).

Способи б), с) та d) згідно з винаходом здійснюються в присутності каталізатора, такого як, наприклад, паладієва сіль або комплекс. До них належать переважно хлорид паладію, ацетат паладію, тетракіс(трифенілфосфін)-паладій, дихлорид біс(трифенілфосфін)-паладію або хлорид (1,1'-біс(дифенілфосфін)фероцен-паладію(II)).

Паладієвий комплекс можна також одержати в реакційній суміші шляхом окремого додавання до реакційної суміші паладієвої солі та ліганда, як, наприклад, триетилфосфан, три-трет.-бутилфосфан, трициклогексилфосфан, 2-(дициклогексилфосфан)біфеніл, 2-(ди-трет.-бутилфосфан)біфеніл, 2-(дициклогексилфосфан)-2'-(M,1'-дифеніламіно)біфеніл, трифенілфосфан, трис-(о-толіл)-фосфан, натрій-3-(дифенілфосфіно)бензолсульфонат, трис-2-(метоксифеніл)фосфан, 2,2'-біс-(Дифенілфосфан)-1,1'-бінафтил, 1,4-біс-(дифенілфосфан)бутан, 1,2-біс-(дифеніл-фосфан)етан, 1,4-біс-(дициклогексилфосфан)бутан, 1,2-біс-(дициклогексилфосфан)етан, 2-(дициклогексилфосфан)-2'-(M,M-диметиламіно)біфеніл, біс-(дифенілфосфіно)фероцен або трис-(2,4-трет.-бутилфеніл)фосфіт.

При здійсненні способу и) згідно з винаходом для одержання сполук формули (I) намоль галогенпіразолкарбоксаніліду формули (IV) загалом застосовують від 1 до 15моль, переважно 1-5моль похідних борної кислоти формули (V).

При здійсненні способу с) згідно з винаходом для одержання сполук формули (I) намоль галогенпіразолкарбоксаніліду формули (IV) загалом застосовують від 1 до 15моль, переважно 1 - 5моль похідних дибору формули (VI) та від 1 до 15моль, переважно 1 - 5моль похідних галогенбензолу формули (VII).

Для здійснення способу d) згідно з винаходом для одержання сполук формули (III) намоль фторгалогенаніліну формули (VIII) загалом застосову-

ють від 1 до 15 Мої, переважно 1 - 5моль похідних борної кислоти формули (V).

Способи а), и), с), d) та є) згідно з винаходом загалом проводять при нормальному тиску. Але можна також працювати при підвищеному або пониженому тиску - загалом від 0,1 бардо 10 бар.

Речовини згідно з винаходом проявляють високу мікробіцидну активність та можуть бути застосовані для боротьби з небажаними мікроорганізмами, такими як грибки та бактерії, у захисті рослин та матеріалів.

Фунгіциди можуть бути застосовані у захисті рослин для боротьби з Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes та Deuteromycetes.

Бактерициди можуть бути застосовані у захисті рослин для боротьби з Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae та Streptomycetaceae.

Нижче наведені приклади деяких збудників грибкових та бактеріальних захворювань, які належать до вказаних вище родів та в жодному разі не обмежують обсягу охорони винаходу:

види *Xanthomonas*, наприклад, *Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*;

види *Pseudomonas*, наприклад, *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*;

види *Erwinia*, наприклад, *Erwinia amylovora*;

види *Pythium*, наприклад, *Pythium ultimum*;

види *Phytophthora*, наприклад, *Phytophthora infestans*;

види *Pseudoperonospora*, наприклад, *Pseudoperonospora humuli* або *Pseudoperonospora cubensis*;

види *Plasmopara*, наприклад, *Plasmopara viticola*;

види *Bremia*, наприклад *Bremia lactucae*;

види *Peronospora*, наприклад, *Peronospora pisi* або *P. brassicae*;

види *Erysiphe*, наприклад, *Erysiphe graminis*;

види *Sphaerotheca*, наприклад, *Sphaerotheca fuliginea*;

види *Podosphaera*, наприклад, *Podosphaera leucotricha*;

види *Venturia*, наприклад, *Venturia inaequalis*;

види *Pyrenophora*, наприклад, *Pyrenophora teres* або *P. graminea* (форма конідії: *Drechslera*, син.: *Helminthosporium*);

види *Cochliobolus*, наприклад, *Cochliobolus sativus* (форма конідії: *Drechslera*, син.: *Helminthosporium*);

види *Uromyces*, наприклад, *Uromyces appendiculatus*;

види *Puccinia*, наприклад, *Puccinia recondita*;

види *Sclerotinia*, наприклад, *Sclerotinia sclerotiorum*;

види *Tilletia*, наприклад, *Tilletia caries*;

види *Ustilago*, наприклад, *Ustilago nuda* або *Ustilago avenae*;

види *Pellicularia*, наприклад, *Pellicularia sasakii*;

види *Pyricularia*, наприклад, *Pyricularia oryzae*;

види *Fusarium*, наприклад, *Fusarium culmorum*;

види *Botrytis*, наприклад, *Botrytis cinerea*;

види *Septoria*, наприклад, *Septoria nodorum*;

види *Leptosphaeria*, наприклад, *Leptosphaeria nodorum*;

види *Cercospora*, наприклад, *Cercospora canescens*;

види *Alternaria*, наприклад, *Alternaria brassicae*;

види *Pseudocercospora*, наприклад, *Pseudocercospora herpotrichoides*.

Активні речовини згідно з винаходом проявляють також сильний зміцнювальний вплив на рослини. Тому вони є придатними для мобілізації захисних сил рослин, спрямованих проти враження небажаними мікроорганізмами.

В даному контексті під речовинами, що зміцнюють рослини (індукують резистентність) слід розуміти такі речовини, які здатні так стимулювати захисну систему рослин, щоб оброблені рослини при подальшому зараженні небажаними мікроорганізмами проявляли високу резистентність по відношенню до цих мікроорганізмів.

Під небажаними мікроорганізмами в даному випадку слід розуміти фітопатогенні грибки, бактерії та віруси. Отже, речовини згідно з винаходом можуть бути застосовані для захисту рослин від враження вказаними збудниками хвороб протягом певного проміжку часу після обробки. Час, протягом якого діє даний захист, становить загалом від 1 до 10, переважно 1 - 7 днів після обробки рослин активними речовинами.

Висока сумісність рослин з активними речовинами при їх використанні в концентраціях, необхідних для боротьби із хворобами, дозволяє обробляти пригрунтові частини рослин, посадковий матеріал, насіння та ґрунт.

Активні речовини згідно з винаходом придатні також для підвищення продуктивності врожаю. Крім того вони є менш токсичними та проявляють високу сумісність з рослинами.

Активні речовини згідно з винаходом, в разі необхідності, в певних концентраціях та витратних кількостях, можуть бути застосовані також як гербіциди, для впливу на ріст рослин, а також для боротьби з тваринними шкідниками. Вони, в разі необхідності, можуть також бути застосовані як проміжні та як попередні продукти для синтезу інших активних речовин.

Згідно з винаходом можуть бути оброблені всі рослини та частини рослин. Під рослинами при цьому розуміють всі рослини та популяції рослин, такі як бажані та небажані дикоростучі рослини або культурні рослини (включаючи культурні рослини природного походження). Культурними рослинами можуть бути рослини, які можна одержати звичайними методами культивування та оптимізації або біотехнологічними та генно-інженерними методами або комбінаціями цих методів, включаючи трансгенні рослини та сорти рослин, що захищаються або не захищаються законом про охорону нових сортів рослин. Під частинами рослин слід розуміти всі надземні та підземні частини та органи рослин, як парост, лист, квітка та корінь, причому необхідно назвати, наприклад, листи, голки, стебла, стовбури, квіти, плодові тіла, плоди та насіння, а також корені, бульби та ризоми. До частин рослин належать також зібраний урожай та вегетативний і генеративний матеріал для роз-

множення, наприклад, черешки, бульби, ризоми, відводки та насіння.

Згідно з винаходом обробку рослин та частин рослин активними речовинами здійснюють безпосередньо або шляхом впливу на їх оточення, середовище їх росту або закрите сховище відповідно до звичайних методів обробки, наприклад, шляхом занурення, мілкокрапельного обприскування, випару, створення штучного туману, розкидання, намазування, а у випадку матеріалу для розмноження, особливо у випадку насіння, шляхом одношарового або багатшарового покриття.

У захисті матеріалів речовини згідно з винаходом застосовують для захисту технічних матеріалів від враження та руйнування небажаними мікроорганізмами.

Під технічними матеріалами у даному контексті слід розуміти матеріали, виготовлені для застосування у техніці. Прикладами таких технічних матеріалів, які повинні бути захищені активними речовинами згідно з винаходом від зміни або руйнування мікроорганізмами, є клейкі речовини, глини, папір та картон, тканини, шкіра, деревина, лакофарбові матеріали та вироби з пластмаси, змазки та інші матеріали, які можуть бути вражені або зруйновані мікроорганізмами. В рамках матеріалів, що підлягають захисту, слід також назвати частини виробничого устаткування, наприклад, замкнені цикли охолодження, які можуть бути пошкоджені внаслідок розмноження мікроорганізмів. В рамках даного винаходу як технічним матеріалам перевагу надають клейким речовинам, глинам, паперу та картону, шкірі, деревині, лакофарбовим матеріалам, змазкам та рідким теплоносіям, особливо деревині.

Серед мікроорганізмів, які можуть впливати на руйнування або зміну технічних матеріалів, слід, наприклад, назвати бактерії, грибки, дріжджі, водорості та слизові організми. Активні речовини згідно з винаходом переважно впливають на грибки, зокрема плісняву, на грибки, що псують та руйнують деревину (*Basidiomyceten*), а також на слизові організми та водорості.

Необхідно, наприклад, назвати мікроорганізми таких родів: *Alternaria*, такі як *Alternaria tenuis*, *Aspergillus*, такі як *Aspergillus niger*, *Chaetomium*, такі як *Chaetomium globosum*,

Coniophora, такі як *Coniophora puetana*, *Lentinus*, такі як *Lentinus tigrinus*, *Penicillium*, такі як *Penicillium glaucum*, *Polyporus*, такі як *Polyporus versicolor*, *Aureobasidium*, такі як *Aureobasidium pullulans*, *Sclerophoma*, такі як *Sclerophoma pityophila*, *Trichoderma*, такі як *Trichoderma viride*, *Escherichia*, такі як *Escherichia coli*, *Pseudomonas*, такі як *Pseudomonas aeruginosa*,

Staphylococcus, такі як *Staphylococcus aureus*.

Активні речовини згідно з винаходом в залежності від їх відповідних фізичних та/або хімічних властивостей можуть бути перетворені на звичайні препаративні форми, такі як розчини, емульсії, суспензії, порошки, піни, грануляти, аерозолі, мікрокапсульовані в полімерні речовини для насіння,

а також УФ-композиції з утворенням туману холодним та гарячим способом.

Ці композиції одержують відомими способами, наприклад, змішуванням активних речовин з розріджувачами, тобто рідкими розчинниками, розрідженими газами під тиском та/або твердими носіями, в разі необхідності, при застосуванні поверхнево-активних речовин, тобто емульгаторів та/або диспергаторів та/або піноутворюючих речовин. У випадку використання води як розріджувача можуть також бути застосовані, наприклад, органічні розчинники як допоміжні засоби, що поліпшують розчинення. Як рідкі органічні розчинники в основному застосовують: ароматичні сполуки, такі як ксилол, толуол, або алкілнафталіни, хлоровані ароматичні сполуки або хлоровані аліфатичні вуглеводні, такі як хлорбензоли, хлоретилени або метиленхлорид, аліфатичні вуглеводні, такі як циклогексан або парафіни, наприклад, фракції нафти, спирти, такі як бутанол або гліколь, а також їх етери та естери, кетони, такі як ацетон, метилетилкетон, метилізобутилкетон або циклогексанон, сильнополярні розчинники, такі як диметилформамід та диметилсульфоксид, а також воду. Під газоподібними розріджувачами або носіями розуміють такі рідини, які при нормальній температурі та нормальному тиску існують у формі газу, наприклад, аерозолі, такі як галогенвуглеводні, а також бутан, пропан, азот та діоксид вуглецю. Як тверді носії мають на увазі: наприклад, помели природних каменів, таких як каоліни, глиноземи, тальк, крейда, кварц, атапульгіт, монтморилоніт або діатомова земля, та помели синтетичних каменів, такі як вискодисперсна кремнієва кислота, оксид алюмінію та силікати. Як тверді носії для гранулятів мають на увазі: наприклад, подрібнені та фракціоновані природні кам'яні породи, такі як кальцит, мармур, пемза, сепіоліс, доломіт, а також синтетичні грануляти з неорганічного або органічного борошна, а також грануляти з органічного матеріалу, такого як тирса, шкарлупа кокосових горіхів, кукурудзяні качани та стебла тютюну. Як емульгатори та/або піноутворюючі засоби мають на увазі: наприклад, неіоногенні та аніонні емульгатори, такі як поліоксиетиленовий естер жирної кислоти, поліоксиетиленовий етер жирного спирту, наприклад, алкіларилполігліколевий етер, алкілсульфонати, алкілсульфати, арилсульфонати, а також гідролізати білку. Як диспергуючі засоби мають на увазі: наприклад, відпрацьовані лігнінсульфатні луги та метилцеллюлозу.

У композиціях можуть бути застосовані речовини, що поліпшують адгезію, такі як карбоксиметилцелюлоза, природні та синтетичні порошкоподібні, зернисті або латексоподібні полімери, такі як гуміарабік, полівініловий спирт, полівінілацетат, а також природні фосфоліпіди, такі як кефаліни та лецитини, та синтетичні фосфоліпіди. Іншими добавками можуть бути мінеральні масла та рослинні олії.

Можуть бути застосовані барвники, такі як неорганічні пігменти, наприклад, оксид заліза, оксид титану, фероціан синій, та органічні барвники, такі як алізарин-, азо- та металфталоціанінові барвники та слідові кількості живильних мікроелементів,

такі як солі заліза, марганцю, бору, міді, кобальту, молібдену та цинку.

Композиції містять загалом від 0,1 до 95ваг. % активної речовини, переважно, від 0,5 до 90ваг. % активної речовини.

Активні речовини згідно з винаходом можуть бути використані як такі або у своїй препаративній формі змішані з відомими фунгіцидами, бактерицидами, акарицидами, нематоцидами або інсектицидами з метою розширення спектру дії або запобігання розвитку резистентності. У багатьох випадках при цьому одержують синергічні ефекти, тобто ефективність суміші є вищою, ніж ефективність її окремих компонентів.

Для змішування використовують, наприклад, такі сполуки:

Фунгіциди:

2-фенілфенол, 8-гідроксихінолінсульфат, ацибензолар-S-метил, алдиморф, амідифлу-мет, ампропілфос, ампропілфос-калій, андоприм, анілазин, азаконазол, азоксистробін,

беналаксил, беноданіл, беноміл, бентіавалі-карб-ізопропіл, бензамакрил, бензамакрил-ізобутил, біалафос, бінапакрил, біфеніл, бітерта-нол, бластицидин-S, бромуконазол, бупіримат, бутіобат, бутиламін,

полісульфід кальцію, капсимицин, каптафол, каптан, карбендазин, карбоксин, карпропамід, кар-вон, хінометіонат, хлорбензтіазон, хлорфеназол, хлоронеб, хлороталоніл, хлоролінат, хлориза-кон, ціазофамід, цимоксаніл, ципроконазол, ципроди-ніл, ципрофурам,

драже G, дебакарб, дихлофуанід, дихлон, ди-хлорофен, диклоцимет, дикломецин, диклоран, діетофенкарб, дифеноконазол, дифлуметорим, диметиримол, диметоморф,

диніконазол, димоксистробін, диніконазол, ди-ніконазол-M, динокап, дифеніламін, дипіритіон, диталіміфос, дитіанон, додін, дразоксолон,

едифенфос, епоксиконазол, етаконазол, ети-римол, етридіазол, фамоксадон, фенамідон, фе-напаніл, фенаримол, фенбуконазол, фенфурам, фенгексамід, фенітропан, феноксаніл, фенікло-ніл, фенпропідин, фенпропіморф, фербам, фла-зунам, флурбензімін, флудіоксоніл, флуметовер, флуморф, фтормід, іфлуоксастробін, флуквінкона-зол, флурпримідол, флузілазол, флусульфамід, флутоланіл, флутриафол, фолпет, фозетил-алюміній, фозетил-натрій, фуберидазол, фуралак-сил, фураметпір, фуркарбаніл, фурумециклокс,

гуазатин, гексахлорбензол, гексаконазол, гіме-ксазол,

імазаліл, імібенконазол, іміноктадинтриацетат, іміноктадинтрис(альбесил), йодокарб, іпконазол, іпробенфос, іпродіон, іпровалікарб, ірумаміцин, ізопротіолан, ізоваледіон, казугаміцин, крезоксим-метил,

манкозеб, манеб, меферимзон, мепаніпірим, мепроніл, металаксил, металаксил-M, метконазол, метасульфокарб, метфуроксам, метирам, метомі-ностробін, метсульфовакс, мілдіоміцин, миклобу-таніл, миклозолін,

натаміцин, нікобіфен, нітротал-ізопропіл, но-віфлумурон, нуаримол, офурак, оризастробін, ок-

сидиксил, оксолінова кислота, окспоконазол, окси-карбоксин, оксифентіін,

паклобутразол, пефуразоат, пенконазол, пен-цикурон, фосдифен, фталід, пікоксистробін, піпе-ралін, поліоксин, поліоксорим, пробеназол, прох-лораз, процимідон, пропамокарб, пропанозин-натрій, пропіконазол, пропінеб, прохіназид, протіо-коназол, піраклостробін, піразофос, пірифенокс, піриметаніл, пірохілон, піроксифур, піролнітрин, хінконазол, хіноксифен, хінтозен, симеконазол, спіроксамін, сульфур, тебуконазол, теклофталам, текназен, тетциклацис, тетраконазол, тіабендазол, тиціофен, тифлузаміди, тіофанат-метил, тирам, тіоксимід, толклофос-метил, толілфлуанід, три-адимефон, триадименол, триазбутил, триазоксид, трицикламід, трициклазол, тридеморф, трифлок-систробін, трифлумізол, трифорин, тритиконазол, уніконазол, валідаміцин A, вінклозолін, зинеб, зи-рам, зоксамід,

(2S)-N-[2-[4-[[3-(4-хлорфент)-2-проп]окси]-3-метоксифент]етил]-3-метил-2-[(метилсульфоніл)аміно]бутанамід,

1-(1-нафталеніл)-1 Н-пірол-2,5-діон,
2,3,5,6-тетрахлор-4-(метилсульфоніл)піридин,
2-аміно-4-метил-М-феніл-5-тіазолкарбоксамід,
2-хлор-N-(2,3-дигідро-1,1,3-триметил-1 Н-інден-4-іл)-3-піридинкарбоксамід,

3,4,5-трихлор-2,6-піридиндикарбонітрил,
актиноват, цис-1-(4-хлорфеніл)-2-(1 Н-1,2,4-тіазол-1-іл)циклогептанол,

метил 1-(2,3-дигідро-2,2-диметил-1 Н-інден-1-іл)-1 Н-імідазол-5-карбоксилат, карбонат монока-лію,

N-(6-метокси-3-піридин)циклопропанкарбоксамід, N-бутил-8-(1,1-диметилетил)-1-оксаспіро[4.5]декан-3-амін, тетра-тіокарбонат натрію,

а також солі міді та композиції з міді, такі як бордоска суміш, гідроксид міді, нафтенат міді, ок-сихлорид міді, сульфат міді, куфранеб, оксид міді, мономідь, оксин-мідь.

Бактерициди:

бронопол, дихлорофен, нітрапірин, нікель-диметилдитіокарбамат, касугаміцин, октилінон, фуранкарбонова кислота, окситетрациклін, пробе-назол, стрептоміцин, теклофталам, сульфат міді та інші сполуки, що містять мідь.

Інсектициди/Акарициди/Нематоциди:

абамектин, ABG-9008, ацефат, ацехіноцил, ацетаміприд, ацетопрол, акринатрин, AKD-1022, AKD-3059, AKD-3088, аланікарб, алдікарб, алдок-сикарб, алетрин, алетрин 1R-ізомер, альфа-циперметрин (альфаметрин), амідифлумет, аміно-карб, амітраз, авермектин, AZ-60541, азадирахтин, азаметифос, азинфос-метил, азинфос-етил, азо-циклотин,

Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Bacillus thuringiensis лінія EG-2348, Bacillus thuringiensis лінія GC-91, Bacillus thuringiensis лінія NCTC-11821, Baculo віру-си, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, бендіо-карб, бенфуракарб, бенсультап, бензоксимат, бе-та-цифлутрин, бета-циперметрин, біфеназат, біфентрин, бінапакрил, біоалетрин, ізомер біоале-трин-3-циклопентилу, біоетанометрин, біопермет-

рин, біорезметрин, бістрифлурон, ВРМС, брофен-прокс, бромофос-етил, бромопропілат, бромофен-вінфос(-метил), ВТГ-504, ВТГ-505, буфенкарб, бупрофецин, бутатіофос, бутоксикарбоксим, бутилпіридабен,

кадусафос, камфенхлор, карбарил, карбофуран, карбофенотіон, карбосульфат, картап, СГА-50439, хінометіонат, хлордан, хлордимефом, хлоретоксифос, хлорфенапір, хлорфенвінфос, хлорфлуазурон, хлормефос, хлоробензилат, хлоропікрин, хлорпроксифен, хлорфенапір, хлорфенвінфос, хлорфлуазурон, хлормефос, хлоробензилат, хлоропікрин, хлоропроксифен, хлорпірифос-метил, хлорпірифос(-етил), хлорапортрин, хромафенозиди, цис-циперметрин, цис-резметрин, цис-перметрин, клоцитрин, клоетокарб, клофентезин, клотіанідин, клотіазобен, коделмон, кумафос, ціанофенфос, ціанофос, циклопрен, циклопротрин, *Cydia pomonella*, цифлутрин, цигалотрин, цигексатин, циперметрин, цифенотрин (ІR-транс-ізомер), циромазин,

DDT, дельтаметрин, деметон-3-метил, деметон-3-метилсульфон, діафентіурон, діаліфос, діацинон, дихлофентіон, дихлорвос, дикофол, дикротосфос, дицикланіл, дифлубензурон, диметоат, диметилвінфос, динобутон, динокап, динотефурон, діофенолан, дисульфотон, докузат-натрій, дофенапір, DOWCO-439,

ефлузіланат, емаектин, емаектин-бензоат, емпертрин (ІR-ізомер), ендосульфат, *Entomophthora* spp., ENP, есфенвалерат, етіофенкарб, етіпрол, етіон, етіпрофос, етіофенпрокс, етоксазоли, етримфос,

фамфур, фенаміфос, феназаквін, фенбутатин оксид, фенфлутрин, фенітротіон, фенобукарб, фенотіокарб, феноксакрим, феноксикарб, фенпропатрин, фенпірад, фенпіритрин, фенпіроксимат, фенсульфотіон, фентіон, фентрифаніл, фенвалерат, фіпроніл, флонікарб, флаукріпірим, флазурон, флубензімін, флуброцитринат, флуциклоксурон, флуцитринат, флуфенерим, флуфеноксурон, флуфенпрокс, флуметрин, флупіразофос, флутензін (флуфензін), флувалінат, фонофос, форметанат, фосметилан, фостіазат, фубфенпрокс (флупроксифен), фуратіокарб, гама-НСН, *Gossypure*, *Grandlure*, гранулоподібні віруси,

галфенпрокс, галофенозид, НСН, НСН-801, гептенофос, гексафлумурон, гекситазокс, гідраметилнон, гідропрен,

ІКА-2002, імідаклопрід, іміпротрин, індоксакарб, йодофенфос, іпробенфос, ізоксафос, ізофенфос, ізопрокарб, ізоксатіон, івермектин, Јаронілур, кадетрин, віруси поліедроза, кінопрен, ламбда-цигалотрин, ліндан, луфенурон,

малатіон, мекарбам, месульфенфос, метальдегід, метам-натрій, метакрифос, метамідофос, *Metharhizium anisopliae*, *Metharhizium flavoviride*, метидатіон, метіокарб, метопрени, метоміл, метопрен, метоксихлор, метоксифенозид, метолкарб, метоксидіазон, мевінфос, мілбемектин, мілбеміцин, МКІ-245, МОН-45700, монокротофос, моксидектин, МТІ-800,

налед, NC-104, NC-170, NC-184, NC-194, NC-196, ніклозамід, нікотин, нитенпірам, нитіазин, NNI-

0001, NNI-0101, NNI-0250, NNI-9768, новалурон, новіфлумурон,

ОК-5101, ОК-5201, ОК-9601, ОК-9602, ОК-9701, ОК-9802, ометоат, оксаміл, оксидеметон-метил,

Raecilomyces fumosoroseus, паратіон-метил, паратіон(-етил), перметрин (цис-, транс-), бензин, РН-6045, фенотрин (ІR-транс-ізомер), фентоат, форат, фозалон, фозмет, фосфамідон, фосфокарб, фоксим, піперонілбутоксид, піримікарб, піриміфос-метил, піриміфос-етил, пралетрин, профенофос, промекарб, пропафос, пропаргіт, пропетамфос, пропексур, протіофос, протоат, протрифенбут, піметрозин, піраклофос, пірезметрин, піретрум, піридабен, піридаліл, піридафентіон, піридатіон, піримідифен, пірипроксифен, хіналфос, резметрин, RH-5849, рибавірин, RU-12457, RU-15525,

S-421, S-1833, салітіон, себуфос, SI-0009, силфлуофен, спіносад, спіродиклофен, спіромезифен, сульфурамід, сульфотеп, сульпрофос, SZI-121,

тау-флувалінат, тебуфенозид, тебуфенпірад, тебупіриміфос, тефлубензурон, тефлутрин, темефос, темівінфос, тербам, тербуфос, тетраклорвінфос, тетрадіфон, тетраметрин, тетраметрин (ІR-ізомер), тетрасул, тета-циперметрин, тіаклопрід, тіаметоксам, тіапроніл, тіатрифос, тіоциклам гідрооксалат, тіодикарб, тіофанокс, тіометон, тіосультап-натрій, турингієнсин, тольфенпірад, тралоцитрин, тралометрин, триаратен, триазамат, триазофос, триазурон, трихлофенідин, трихлорфон, трифлумурон, триметакарб,

вамідотіон, ваніліпрол, вербутин, *Verticillium lecanii*, WL-108477, WL-40027, YI-5201, YI-5301, YI-5302, ХМС, ксилілкарб, ZА-3274, зета-циперметрин, золапрофос, ZXI-8901, сполука 3-метилфенілпропілкарбамат (*Tsumacide Z*),

сполука 3-(5-хлор-3-піридиніл)-8-(2,2,2-трифторетил)-8-азабіцикло[3.2.1]октан-3-карбонітрил (реєстр №185982-80-3) та відповідних 3-ендо-ізомер (реєстр №185984-60-5) [див. WO-96/37494, WO-98/25923],

а також препарати, які містять рослинні екстракти, що проявляють інсектецидну активність, нематоди, грибки та віруси.

Можливою є також суміш з іншими відомими активними речовинами, такими як гербіциди, або з добривами та регуляторами росту рослин, захисними речовинами або напівхімікатами.

Крім того сполуки формули (I) згідно з винаходом також проявляють сильну прогрибкову активність. У них досить широкий спектр протигрибової дії, сюди зокрема належать дерматофіти та грибки, пліснява та двафазові грибки (наприклад, вид *Candida*, як, наприклад, *Candida albicans*, *Candida glabrata*), а також *Epidermophyton floccosum*, вид *Aspergillus*, як, наприклад, *Aspergillus niger* та *Aspergillus fumigatus*, вид *Trichophyton*, як, наприклад, *Trichophyton mentagrophytes*, вид *Microsporon*, як, наприклад, *Microsporon canis* та *audouinii*. Перелік цих грибів в жодному разі не обмежує спектр дії, він має лише пояснювальний характер.

Активні речовини можуть бути застосовані як такі, у вигляді їх препаративних форм або у вигляді одержаних з них форм, готових до застосування, таких як розчини, суспензії, порошки, що змочуються, пасти, розчинні порошки, дуети та грануляти. Застосування відбувається звичайними способами, наприклад, шляхом лиття, розбризкування, розпилення, розкидання, запилення, обробки піною, намазування і т.д. Крім того можливим є також нанесення активних речовин способом Ultra-Low-Volume (наднизького об'єму) або шляхом вприскування композиції активних речовин або самої активної речовини в фунт. Можливо також обробляти насіння рослин перед посівом.

При застосуванні активних речовин згідно з винаходом як фунгіцидів витратні кількості в залежності від виду нанесення можуть варіюватися в широкому діапазоні. При обробці частин рослин витратна кількість активної речовини загалом становить від 0,1 до 10 000г/га, переважно від 10 до 1000г/га. При обробці насіння витратна кількість активної речовини загалом становить від 0,001 до 50г на кілограм насіння, переважно від 0,01 до 10г на кілограм насіння. При обробці ґрунту витратна кількість активної речовини загалом становить від 0,1 до 10 000г/га, переважно від 1 до 5000г/га.

В залежності від виду або сорту рослин, їх походження та умов росту (ґрунт, клімат, період вегетації, харчування) в результаті обробки згідно з винаходом можуть спостерігатися нададитивні («синергічні») ефекти. Так, наприклад, можливе зниження кількості застосовуваних речовин та/або розширення спектра дії та/або посилення дії речовин та засобів згідно з винаходом, покращення росту рослин, підвищена толерантність по відношенню до високих або низьких температур, підвищена толерантність до браку вологи або до вмісту солей у воді або у ґрунті, підвищена продуктивність при цвітінні, полегшення збору врожаю, прискорення дозрівання, більш високий врожай, більш висока якість та/або більш висока поживність продуктів врожаю, краще збереження та/або краща здатність до переробки продуктів врожаю, що виходять за межі власне очікуваних ефектів.

До переважних трансгенних (отриманих з використанням генних технологій) рослин або сортів рослин згідно з винаходом належать всі рослини, містять генетичний матеріал, модифікований за генною технологією, що додає цим рослинам особливо вигідні цінні властивості. Прикладами таких властивостей є кращий ріст рослин, підвищена толерантність по відношенню до високих або низьких температур, підвищена толерантність до браку вологи або до вмісту солей у воді або у ґрунті, підвищена продуктивність при цвітінні, полегшення збору врожаю, прискорення дозрівання, більш високий врожай, більш висока якість та/або більш висока поживність продуктів врожаю, більша тривалість збереження та/або краща здатність до переробки продуктів врожаю. До інших та особливо переважних прикладів таких властивостей належать підвищена стійкість рослин до тваринних шкідників та до мікроорганізмів, таких як комахи, кліщі, патогенні для рослин грибки, бактерії та/або віруси, а також підвищена толерантність рослин

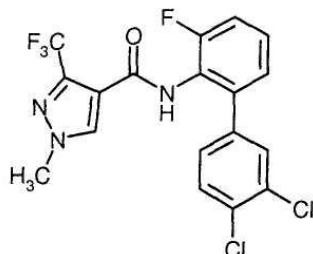
до певних гербіцидних активних речовин. Як приклади трансгенних рослин слід згадати важливі культурні рослини, такі як зернові (пшениця, рис), кукурудза, соя, картопля, бавовна, тютюн, рапс, а також фруктові рослини (із плодами яблук, груш, плодами цитрусових та виноград), причому особливу перевагу надають кукурудзі, сої, картоплі, бавовні, тютюну та рапсу. До особливо переважних властивостей належать підвищена стійкість рослин до комах, павуків, нематодів та слимаків у зв'язку з токсинами, що утворюються в рослинах, особливо такими, які створюються за допомогою генетичного матеріалу з *Bacillus Thuringiensis* (наприклад, за допомогою генів CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c, Cry2Ab, Cry3Bb та CryIF, а також їх комбінацій) у рослинах (надалі "Бт. рослини"). До особливо переважних властивостей належать також підвищена стійкість рослин по відношенню до грибів, бактерій та вірусів завдяки набутій системній стійкості (SAR), системіну, фітоалексину, еліциторам, а також генам резистентності та відповідно експериментованим протеїнам та токсинам. Крім того до особливо переважних властивостей належать також підвищена толерантність рослин по відношенню до певних гербіцидно активних речовин, наприклад, імідазолінів, сульфонілкарбамідів, гліфозатів або фосфілотрицину (наприклад, "PAT" -ген). Гени, що забезпечують бажані властивості, можуть зустрічатися в трансгенних рослинах та в комбінаціях між собою. Прикладами "Бт. рослин" є сорти кукурудзи, бавовни, сої та картоплі, наявні у продажу під торговельними марками YIELD GARD® (наприклад, кукурудза, бавовна, соя), KnockOut® (наприклад, кукурудза), StarLink® (наприклад, кукурудза), Bollgard® (бавовна), Nucotn® (бавовна) та NewLeaf® (картопля). Прикладами толерантних до гербіцидів рослин є сорти кукурудзи, сорти бавовни та сорти сої, наявні у продажу під торговельними марками Roundup Ready® (толерантність по відношенню до гліфозату, наприклад, кукурудза, бавовна, соя), Liberty Link® (толерантність по відношенню до фосфілотрицину, наприклад, рапс), IMI® (толерантність по відношенню до імідазолінонів) та STS® (толерантність по відношенню до сульфонілкарбамідів, кукурудза). Як стійкі до гербіцидів (звичайно вирощені в умовах толерантності по відношенню до гербіцидів) наявні у продажу під назвою Clearfield® сорти рослин (наприклад, кукурудза). Зрозуміло, що ці висловлення справедливі і для сортів рослин, що будуть створені в майбутньому або які в майбутньому потраплять на ринок, з цими або в майбутньому створеними генетичними властивостями.

Найбільш переважно згідно з винаходом зазначені рослини можуть бути оброблені сполуками формули (I) або сумішами активних речовин згідно з винаходом. Вказані вище області переважних значень активних речовин або сумішей також використовують для обробки таких рослин. Найбільш переважно обробку рослин проводять спеціально зазначеними в даному тексті сполуками або сумішами.

Одержання та застосування активних речовин згідно з винаходом демонструють наведені нижче приклади.

Приклади одержання

Приклад 1

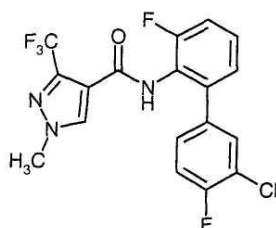


Спосіб а)

0,333г (1,3ммоль) 3',4'-дихлор-3-фтор-1,1'-біфеніл-2-аміну та 0,33г (1,56ммоль) 1-метил-3-(трифторметил)-1Н-піразол-4-карбонілхлориду розчиняють в 6мл тетрагідрофурану та додають 0,36мл (2,6ммоль) триетиламіну. Реакційний розчин перемішують протягом 16 годин при температурі 60°C, концентрують та піддають хроматографії на силікагелі (циклогексан/етиловий естер оцтової кислоти).

Одержують 0,39г (72% від теор.) N-(3',4'-дихлор-3-фтор-1,1'-біфеніл-2-іл)-1-метил-3-(трифторметил)-1Н-піразол-4-карбоксамід зі значенням ІодР (рН2,3) 3,10.

Приклад 2

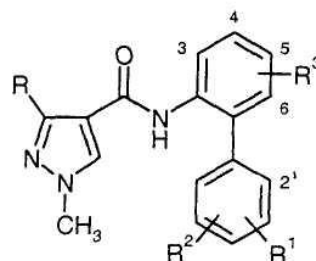


Спосіб b)

0,256г (0,7ммоль) N-(2-бром-6-фторфеніл)-1-метил-3-(трифторметил)-1Н-піразол-4-карбоксаміду та 0,12г (0,77ммоль) 3-хлор-4-фторфенілборної кислоти при видаленні кисню суспендують у суміші з 8мл толуолу, 1,5мл етанолу та 5,25мл насиченого розчину карбонату натрію в атмосфері аргону. В реакційну суміш додають каталітичну кількість (0,01-0,3 еквівалентних одиниць) тетракіс-(трифенілфосфін)паладію(0) та в атмосфері аргону нагрівають протягом години до температури 100°C. Органічну фазу відокремлюють, а водну фазу екстрагують етиловим естером оцтової кислоти. Об'єднані органічні фази згущують, а залишок піддають хроматографії на силікагелі (циклогексан/етиловий естер оцтової кислоти (1:1)).

Одержують 0,27г (96% від теор.) N-(3'-хлор-3,4'-дифтор-1,1'-біфеніл-2-іл)-1-метил-3-(трифторетил)-1Н-піразол-4-карбоксамід зі значенням ІодР (рН2,3) 3,04.

Аналогічно до прикладів 1 та 2, а також згідно з інформацією в загальному описі способів а) та б) одержують наведені нижче в таблиці 1 сполуки формули (I).

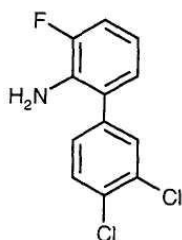


(I)

Таблиця 1

Прикл.	R	R ¹	R ²	R ³	logP
3	CF ₃	3'-Cl	4'-Cl	4-F	3,75
4	CF ₃	3'-Cl	4'-F	4-F	3,51
5	CF ₃	3'-Cl	4'-Cl	5-F	3,57
6	CF ₃	3'-Cl	4'-F	5-F	3,26
7	CHF ₂	3'-Cl	4'-Cl	3-F	3,10
8	CHF ₂	3'-Cl	4'-F	3-F	2,83
9	CHF ₂	3'-Cl	4'-Cl	4-F	3,55
10	CHF ₂	3'-Cl	4'-F	4-F	3,29
11	CHF ₂	3'-Cl	4'-Cl	5-F	3,33
12	CHF ₂	3'-Cl	4'-F	5-F	3,07
13	CHF ₂	3'-F	5'-F	6-F	2,64
14	CHF ₂	3'-F	5'-F	4-F	3,03
15	CHF ₂	3'-F	5'-F	5-F	2,81

Одержання попереднього продукту формули (III)
Приклад (111-1)



Спосіб d)

51,2г (0,268моль) 3,4-дихлорфенілборної кислоти та 42,5г (0,223моль) 2-бром-6-фтораніліну при видаленні кисню суспендують у суміші з 300мл толуолу, 30мл етанолу та 220мл насиченого розчину карбонату натрію в атмосфері аргону. В реакційну суміш додають 2,6г тетракіс-(трифенілфосфін)паладію(0) та протягом 12 годин перемішують при температурі 80°C. Органічну фазу відокремлюють, а водну фазу екстрагують етиловим естером оцтової кислоти. Об'єднані органічні фази згущують, а залишок піддають хроматографії на силікагелі (циклогексан/етиловий естер оцтової кислоти (3:1)).

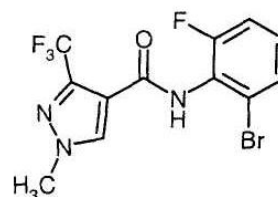
Одержують 37,4г (65% від теор.) 3',4'-дихлор-3-фтор-1,1'-біфеніл-2-аміну зі значенням logP (pH2,3) 4,09.

Приклад (III-2)

Аналогічно до прикладу (111-1) одержують 3',4'-дихлор-5-фтор-1,1'-біфеніл-2-амін зі значенням logP (pH2,3) 3,62.

Одержання попередніх сполук формули (IV)

Приклад (IV-1)

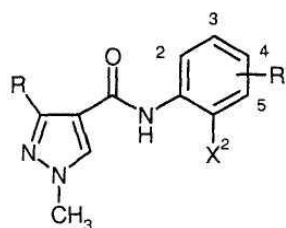


Приклад е)

1,0г (5,6ммоль) 2-бром-6-фтораніліну розчиняють в 5мл толуолу та додають розчин 0,6г (2,8ммоль) 1-метил-3-(трифторметил)-1H-піразол-4-карбонілхлориду в 2мл толуолу. Реакційну суміш протягом 12 годин нагрівають до кипіння зі зворотнім холодильником. Для подальшої обробки реакційну суміш елюють за допомогою комбінованої колони, що складається з кислотного аніонообмінника та силікагеля, за допомогою етилового естеру оцтової кислоти.

Одержують 0,57г (55,6% від теор.) N-(2-бром-6-фторфеніл)-1-метил-3-(трифторетил)-1H-піразол-4-карбоксаміду зі значенням logP (pH2,3) 2,12.

Аналогічно до прикладу (IV-1), а також згідно з відповідною інформацією в загальному описі способу е) одержують наведені нижче в таблиці 2 сполуки формули (IV).



(IV)

Таблиця 2

Прикл.	R	R ³	X ²	logP
IV-2	CF ₃	3-F	Br	2,80
IV-3	CF ₃	4-F	Br	2,52
IV-4	CHF ₂	2-F	Br	1,89
IV-5	CHF ₂	3-F	Br	2,53
IV-6	CHF ₂	4-F	Br	2,26

Визначення вказаних у таблицях та прикладах одержання значень logP відбувається згідно з Directive 79/831 Annex V.A8 за допомогою HPLC (High Performance Liquid Chromatography - високо-ефективної рідинної хроматографії) на колоні інверсії фаз (C 18). Температура: 43°C.

Визначення відбувається в кислому середовищі при рівні pH 2,3 за допомогою 0,1% водного розчину фосфорної кислоти та ацетонітрилу як елюента; лінійний градієнт від 10% до 90% ацетонітрилу.

Калібрування відбувається за допомогою нерозгалужених алкан-2-онів (що містять 3-16 атомів вуглецю), logP-значення яких відомі (визначення logP-значень на основі часу утримування шляхом лінійної інтерполяції між двома сусідніми алканами).

λ-макс-значення визначають на основі УФ-спектрів від 200нм до 400нм максимальних сигналів хроматографа.

Приклади застосування

Приклад А

Дослідження *Podosphaera* (на яблуках) / захисна дія

Розчинник: 24,5ваг. частин ацетону,

24,5ваг. частин диметилацетаміду, Емульгатор: 1,0 ваг. частина алкіларилполігліколевого етеру.

Для одержання необхідної композиції активних речовин 1 вагову частину активної речовини перемішують із вказаною кількістю розчинника та емульгатора, концентрат розріджують до необхідної концентрації водою.

Для дослідження захисної дії молоді рослини обприскують композицією активної речовини зазначеної витратної кількості. Після висихання розчину рослини заражають водною суспензією збудника яблучної мучнистої роси *Podosphaera leucotricha* та після цього поміщають у теплицю при температурі приблизно 23 °С та відносній вологості повітря приблизно 70%.

Через 10 днів після зараження проводять оцінку. При цьому, 0% означає ступінь дії, що відповідає контрольним зразкам, в той час як ступінь дії 100% означає, що враження шкідниками не спостерігалось.

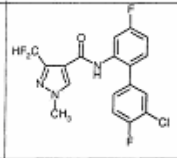
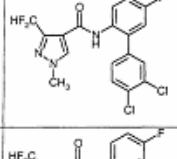
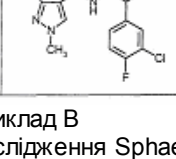
Активні речовини, витратні кількості та результати досліджень наведені нижче в таблиці.

Таблиця А
Дослідження *Podosphaera* (на яблуках) / захисна дія

Активна речовина	Витратна кількість активн. речов. в г/га	Ступінь дії в %
1	100	100
3	100	100
4	100	100
5	100	100
6	100	100

Таблиця А
Дослідження *Podosphaera* (на яблуках) / захисна дія

Активна речовина	Витратна кількість активн. речов. в г/га	Ступінь дії в %
7	100	100
9	100	83

10		100	100
11		100	100
12		100	100

Приклад В

Дослідження *Sphaerotheca* (на огірках) / захисна дія

Розчинник: 24,5ваг. частин ацетону, 24,5ваг. частин диметилацетаміду, Емульгатор: 1,0ваг. частина алкіларилполігліколевого етеру.

Для одержання необхідної композиції активних речовин 1 вагову частину активної речовини перемішують із вказаною кількістю розчинника та емульгатора, концентрат розріджують до необхідної концентрації водою.

Для дослідження захисної дії молоді рослини обприскують композицією активної речовини зазначеної витратної кількості. Після висихання розчину рослини заражають водною суспензією збудника *Sphaerotheca fuliginea* та після цього поміщають у теплицю при температурі приблизно 23°С та відносній вологості повітря приблизно 70%.

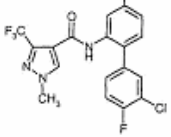
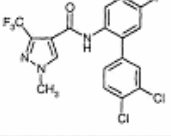
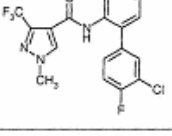
Через 7 днів після зараження проводять оцінку. При цьому, 0% означає ступінь дії, що відповідає контрольним зразкам, в той час як ступінь дії 100% означає, що враження шкідниками не спостерігалось.

Активні речовини, витратні кількості та результати досліджень наведені нижче в таблиці.

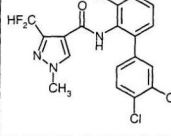
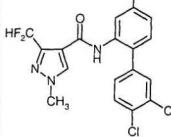
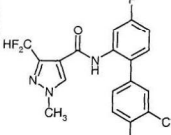
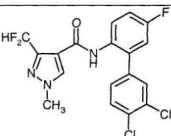
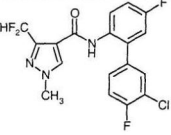
Таблиця В
Дослідження *Sphaerotheca* (на огірках) / захисна дія

Активна речовина	Витратна кількість активн. речов. в г/га	Ступінь дії в %
1	100	100
3	100	100

Таблиця В
Дослідження *Sphaerotheca* (на огірках) / захисна дія

4		100	99
5		100	100
6		100	98

Таблиця В
Дослідження *Sphaerotheca* (на огірках) / захисна дія

Активна речовина	Витратна кількість активн. речов. в г/га	Ступінь дії в %
7 	100	100
9 	100	94
10 	100	100
11 	100	100
12 	100	100

Приклад С

Дослідження *Venturia* (на яблуках) / захисна дія

Розчинник: 24,5ваг. частин ацетону,
24,5ваг. частин диметилацетаміду, Емульгатор: 1,0ваг. частина алкіларилполігліколевого етеру.

Для одержання необхідної композиції активних речовин 1 вагову частину активної речовини перемішують із вказаною кількістю розчинника та емульгатора, концентрат розріджують до необхідної концентрації водою.

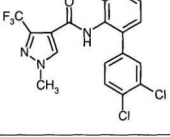
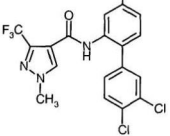
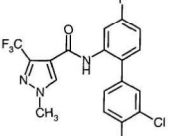
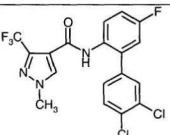
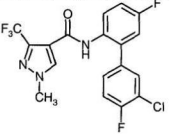
Для дослідження захисної дії молоді рослини обприскують композицією активної речовини зазначеної витратної кількості. Після висихання розчину рослини заражають суспензією збудника яблучного струпу *Venturia inaequalis* та після цього на 1 день поміщують в інкубаційну камеру при температурі приблизно 20°C та відносній вологості повітря 100%.

Потім рослини поміщують в теплицю при температурі приблизно 21 °C та відносній вологості повітря 90%.

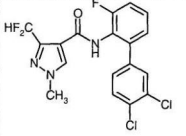
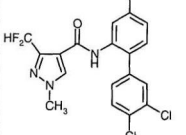
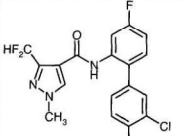
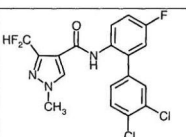
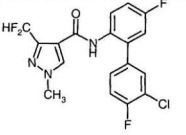
Через 10 днів після зараження проводять оцінку. При цьому, 0% означає ступінь дії, що відповідає контрольним зразкам, в той час як ступінь дії 100% означає, що враження шкідниками не спостерігалось.

Активні речовини, витратні кількості та результати досліджень наведені нижче в таблиці.

Таблиця С
Дослідження *Venturia* (на яблуках) / захисна дія

Активна речовина	Витратна кількість активн. речов. в г/га	Ступінь дії в %
1 	100	100
3 	100	100
4 	100	100
5 	100	100
6 	100	100

Таблиця С
Дослідження *Venturia* (на яблуках) / захисна дія

Активна речовина	Витратна кількість активн. речов. в г/га	Ступінь дії в %
7 	100	100
9 	100	99
10 	100	100
11 	100	100
12 	100	100

Приклад D

Дослідження *Alternaria* (на помідорах) / захисна дія

Розчинник: 49ваг. частин N,N-диметилформаміду,

Емульгатор: 1 ваг. частина алкіларилполігліколевого етеру

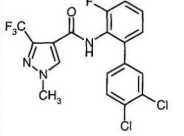
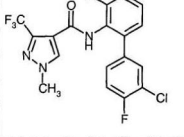
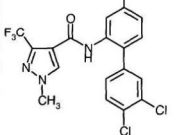
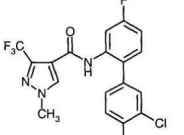
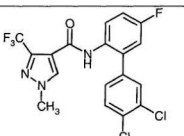
Для одержання необхідної композиції активних речовин 1 вагову частину активної речовини перемішують із вказаною кількістю розчинника та емульгатора, концентрат розріджують до необхідної концентрації водою.

Для дослідження захисної дії молоді рослини помідору обприскують композицією активної речовини зазначеної витратної кількості. Через 1 день після обробки рослини заражають суспензією збудника *Alternaria solani* та залишають на 24 години при відносній вологості 100% та температурі 20°C. Після цього рослини залишають у приміщенні при температурі 20 °C та відносній вологості повітря 96%.

Через 7 днів після зараження проводять оцінку. При цьому, 0% означає ступінь дії, що відповідає контрольним зразкам, в той час як ступінь дії 100% означає, що враження шкідниками не спостерігалось.

Активні речовини, витратні кількості та результати досліджень наведені нижче в таблиці.

Таблиця D
Дослідження *Alternaria* (на помідорах) / захисна дія

Активна речовина	Витратна кількість активн. речов. в г/га	Ступінь дії в %
1 	750	100
2 	750	100
3 	750	100
4 	750	100
5 	750	100

Таблиця D
Дослідження *Alternaria* (на помідорах) / захисна дія

Активна речовина	Витратна кількість активн. речов. в г/га	Ступінь дії в %
6 	750	100