



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **121535** (13) **C2**
(51) МПК (2020.01)

A01N 43/78 (2006.01)
A01N 43/40 (2006.01)
A01N 43/76 (2006.01)
A01N 43/50 (2006.01)
A01N 43/80 (2006.01)
A01N 37/10 (2006.01)
A01N 43/90 (2006.01)
A01N 37/18 (2006.01)
A01N 43/56 (2006.01)
A01N 43/10 (2006.01)
A01N 43/713 (2006.01)
A01P 3/00

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

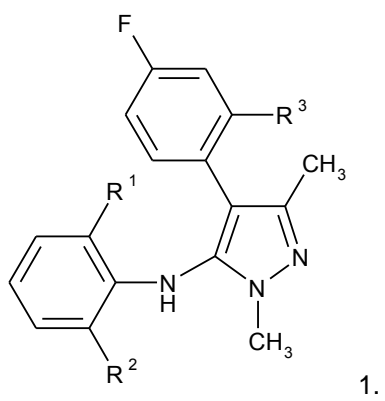
| | | | |
|---|--|--|---|
| (21) Номер заявки: | а 2014 09489 | (72) Винахідник(и): | Таггі Ендрю Едмунд (US), Лонг Джеффри Кейт (US), Березнак Джеймс Френсіс (US) |
| (22) Дата подання заявки: | 30.01.2013 | (73) Власник(и): | ЕфЕмСі КОРПОРЕЙШН, FMC Tower, Cira Center South, 2929 Walnut Street, Philadelphia, PA 19104, the United States of America (US) |
| (24) Дата, з якої є чинними права на винахід: | 25.06.2020 | (74) Представник: | Мамуня Олександр Сергійович, реєстр. №357 |
| (31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: | 61/593,540, 61/662,149 | (56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: | WO 2012031061, A, 08.03.2012 WO 2010101973, A, 10.09.2010 WO 2011162397, A, 29.12. 2011 |
| (32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: | 01.02.2012, 20.06.2012 | | |
| (33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: | US, US | | |
| (41) Публікація відомостей про заявку: | 25.09.2014, Бюл.№ 18 | | |
| (46) Публікація відомостей про видачу патенту: | 25.06.2020, Бюл.№ 12 | | |
| (86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ | PCT/US2013/023703, 30.01.2013 | | |

(54) СУМІШІ ФУНГІЦИДНИХ ПІРАЗОЛІВ

(57) Реферат:

Фунгіцидна композиція, яка містить (а) щонайменше одну сполуку, вибрану зі сполук формули 1, їх N-оксидів і солей, де R¹ являє собою Cl або Br; R² являє собою F; та R³ являє собою Cl або Br; та (b) щонайменше одну фунгіцидну сполуку, вибрану з (b1)-(b12), як розкрито в даному документі. Також розкритий спосіб боротьби з хворобами рослин, викликаних патогенними для рослин грибами

UA 121535 C2



РЕФЕРАТ

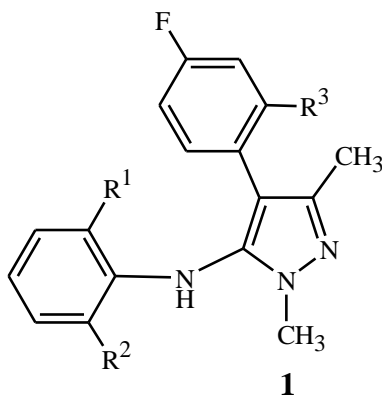
Даний винахід відноситься до певних піразольних похідних, їх N-оксидів і солей, до проміжних сполук для їх одержання та до сумішей і композицій, які містять такі піразольні похідні, а також до способів застосування таких піразольних похідних, їх сумішей і композицій в якості фунгіцидів.

ПЕРЕДУМОВИ ВИНАХОДУ

Контроль хвороб рослин, викликаних патогенними для рослин грибами, надзвичайно важливий для досягнення високої продуктивності сільськогосподарських культур. Хвороба рослин, що ушкоджує декоративні, овочеві, польові, зернові та плодові сільськогосподарські культури, може викликати значне зниження продуктивності та у зв'язку із цим призводити до підвищених витрат для споживача. На додаток до того, що хвороби рослин найчастіше сильно згубні, їх важко контролювати, і вони можуть розвивати стійкість до комерційних фунгіцидів. Для цих цілей комерційно доступно багато продуктів, однак залишається потреба в нових фунгіцидних сполуках, які є більш ефективними, менш дорогими, менш токсичними, більш безпечними для навколишнього середовища або мають різні ділянки застосування дії. Крім впровадження нових фунгіцидів часто застосовуються комбінації фунгіцидів для полегшення контролю хвороб, для розширення спектра контролю та для вповільнення розвитку стійкості. Крім того, певні нечисленні комбінації фунгіцидів демонструють більш ніж адитивний (тобто синергічний) ефект, що забезпечує важливі з комерційної точки зору рівні контролю хвороб рослин. З рівня техніки відомо, що переваги конкретних комбінацій фунгіцидів змінюються залежно від таких факторів, як конкретний вид рослини та хвороба рослини, що підлягає обробці, і того, чи проводиться обробка рослини до або після інфікування патогенними для рослин грибами. Відповідно, необхідні нові корисні комбінації для забезпечення ряду варіантів, щоб щонайкраще задовольнити конкретні вимоги для контролю хвороб рослин. На даний момент такі комбінації були розкриті. У патентній публікації США №2011/0319430 A1 розкриті певні фунгіцидні піразоли, але не розкриті фунгіцидні суміші згідно з даним винаходом.

КОРОТКИЙ ОПИС ВИНАХОДУ

Даний винахід відноситься до фунгіцидної композиції (тобто комбінації, суміші), яка містить (а) щонайменше одну сполуку, вибрану зі сполук формули 1 (включаючи всі стереоізомери), їх N-оксидів і солей:

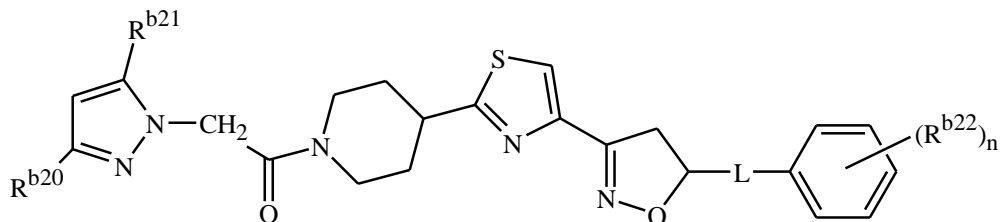


де

R¹ являє собою F, Cl або Br;R² являє собою H або F; таR³ являє собою Cl або Br; та

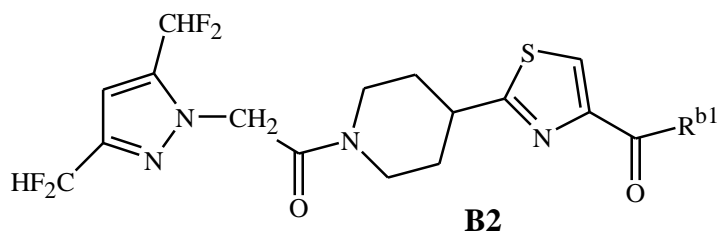
(b) щонайменше одну фунгіцидну сполуку, вибрану з

(b1),

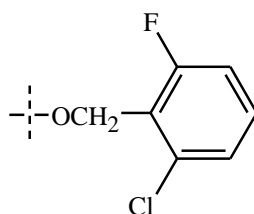


де R^{b20} та R^{b21} незалежно являють собою CH₃, CF₂H або CF₃; причому кожний R^{b22} незалежно являє собою галоген або ціано; n дорівнює 0, 1, 2 або 3; та L являє собою прямий

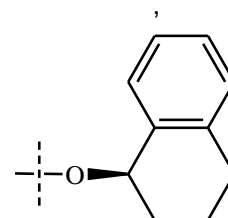
зв'язок або $-\text{CH}_2\text{O}-$, де лівий зв'язок з'єднаний з дигідроізоксазольним кільцем, а правий зв'язок з'єднаний з фенільним кільцем (у формулі B1);
(b2),



де R^{b1} являє собою

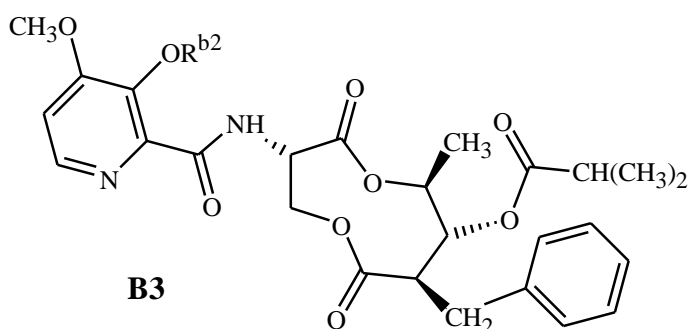


або

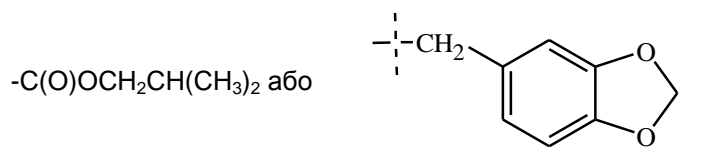


5

(b3),

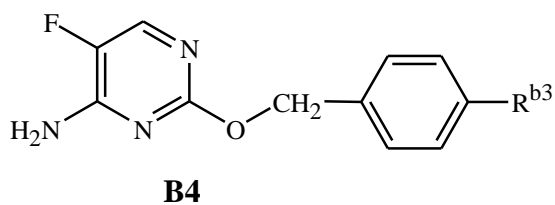


де R^{b2} являє собою $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$,

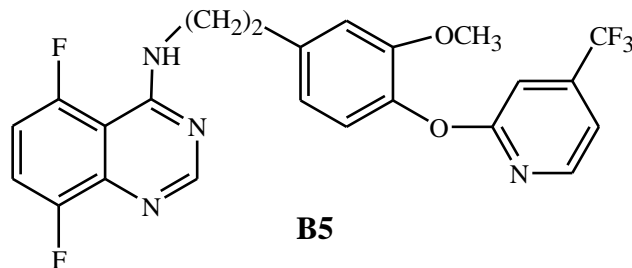


10

(b4),

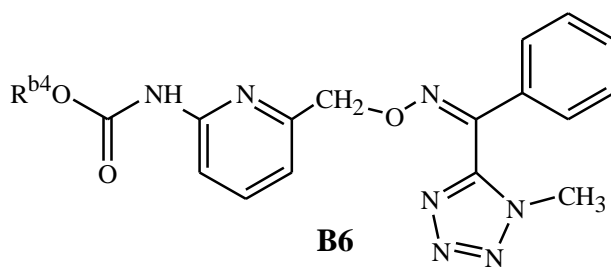


де R^{b3} являє собою CH_3 або F ;
(b5),

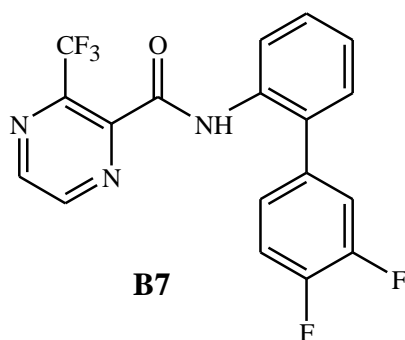


15

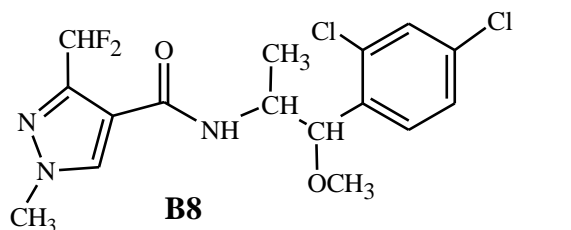
(b6),



де R^{b4} являє собою $-(CH_2)_4CH_3$, $-C(CH_3)_3$ або $-(CH_2)_2C\equiv CH$;
(b7),

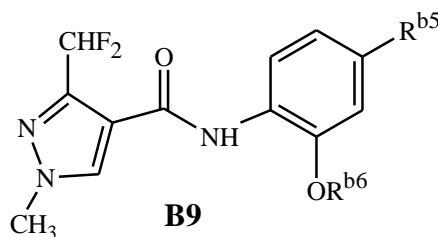


(b8),

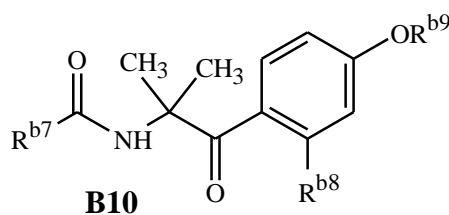


5

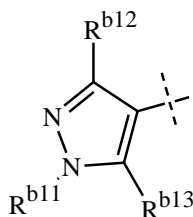
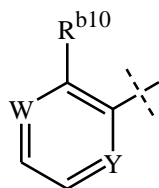
(b9),



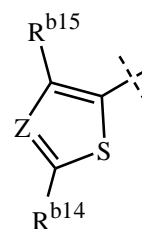
де R^{b5} являє собою H або F, і R^{b6} являє собою $-CF_2CHFCF_3$ або $-CF_2CF_2H$;
(b10),



де R^{b7}
являє
собою



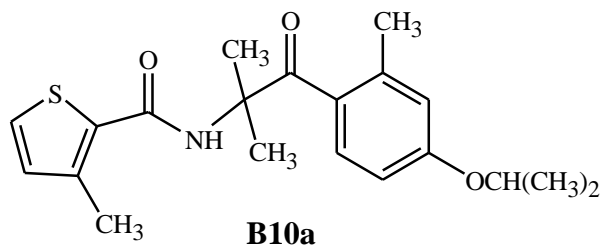
або



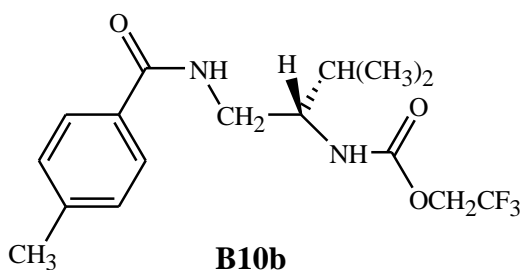
10

R^{b8} являє собою H, галоген або C_1-C_2 алкіл;
 R^{b9} являє собою C_1-C_8 алкіл, C_1-C_8 галогеналкіл або C_2-C_8 алкоксіалкіл;
 R^{b10} являє собою галоген, C_1-C_2 алкіл або C_1-C_2 галогеналкіл;
 R^{b11} являє собою галоген, C_1-C_2 алкіл або C_1-C_2 галогеналкіл;

R^{b12} являє собою C_1 – C_2 алкіл;
 R^{b13} являє собою H, галоген або C_1 – C_2 алкіл;
 R^{b14} являє собою C_1 – C_2 алкіл або C_1 – C_2 галогеналкіл;
 R^{b15} являє собою H, C_1 – C_2 алкіл або C_1 – C_2 галогеналкіл;
 5 W являє собою CH або N;
 Y являє собою CH або N; та
 Z являє собою CH або N;
 (b10a),

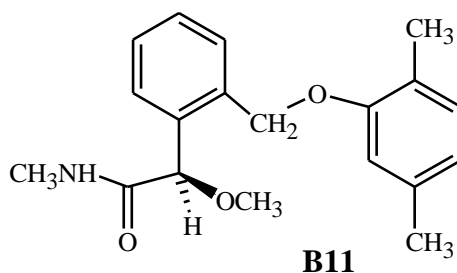


(b10b),

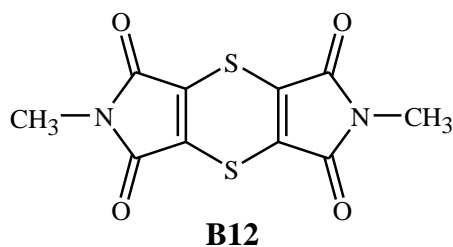


10

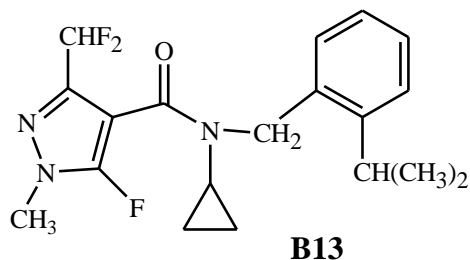
(b11),



(b12),



(b13),



та їх солей.

15

Даний винахід також відноситься до фунгіцидної композиції, яка містить (а) щонайменше одну сполуку, вибрану зі сполук формули 1, (б) щонайменше одну фунгіцидну сполуку, вибрану з формул B1-B13 та їх солей, описаних вище, та яка додатково містить (с) щонайменше одну додаткову сполуку або засіб, який є біологічно активним.

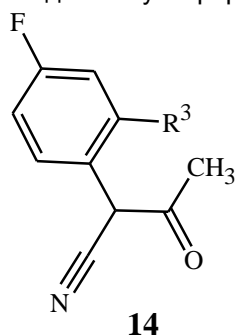
Даний винахід також відноситься до композиції, яка включає одну з вищевказаних композицій, що містить компоненти (a) і (b) та щонайменше один додатковий компонент, вибраний із групи, що складається з поверхнево-активних речовин, твердих розріджувачів і рідких розріджувачів.

Даний винахід також відноситься до способу контролю хвороб рослин, викликаних патогенними для рослин грибами, який включає нанесення на рослину або її частину або на насіння рослини фунгіцидно ефективної кількості однієї з вищевказаних композицій.

Вищеописаний спосіб можна також описати як спосіб захисту рослини або насіння рослини від хвороб, викликаних патогенними грибами, який включає нанесення фунгіцидно ефективної кількості однієї з вищевказаних композицій на рослину (або її частину) або насіння рослини (безпосередньо або через навколишнє середовище (наприклад, середовище для вирощування) рослини або насіння рослини).

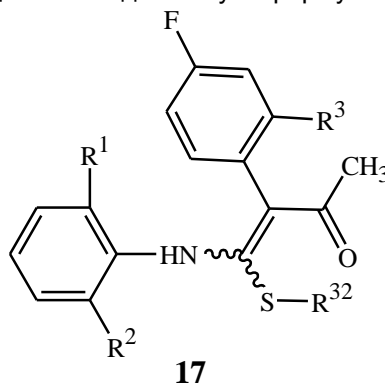
Даний винахід також відноситься до сполуки формули 1, описаної вище, або до її N-оксиду або солі. Даний винахід додатково відноситься до фунгіцидної композиції, яка містить сполуку формули 1, або її N-оксид або сіль, а також щонайменше один додатковий компонент, вибраний із групи, що складається з поверхнево-активних речовин, твердих розріджувачів і рідких розріджувачів. Даний винахід також додатково відноситься до способу захисту рослини або насіння рослини від хвороб, викликаних патогенними грибами, який включає фунгіцидно ефективну кількість сполуки формули 1 або її N-оксиду або солі для рослини або насіння рослини.

Даний винахід додатково відноситься до сполуки формули 14,



де R³ являє собою Cl або Br.

Даний винахід додатково відноситься до сполуки формули 17,



де

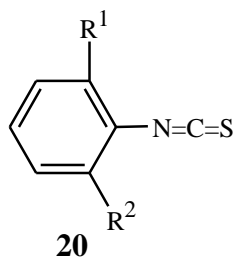
R¹ являє собою F, Cl або Br;

R² являє собою H або F;

R³ являє собою Cl або Br; та

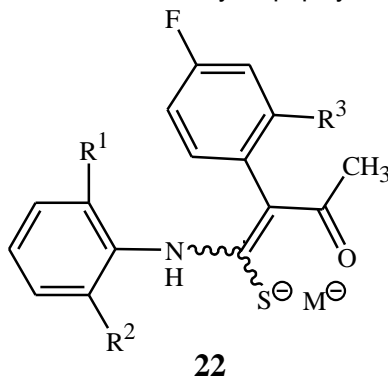
R³² являє собою H, CH₃, CH₂CH₃ або (CH₂)₂CH₃; зокрема, за умови, що, якщо R¹ являє собою H, або якщо кожний з R¹ і R² являє собою F, то R³² являє собою H.

Даний винахід додатково відноситься до сполуки формули 20,



де R^1 являє собою F, Cl або Br, та R^2 являє собою H або F, зокрема, де R^1 являє собою Br, та R^2 являє собою F.

5 Даний винахід додатково відноситься до сполуки формули 22,



де R^1 являє собою F, Cl або Br; R^2 являє собою H або F; R^3 являє собою Cl або Br; та M являє собою Na або K.

10 Сполуки формул 14, 17, 20 та 22 можна застосовувати в якості проміжних сполук для одержання сполук формули 1, які є корисними в якості компонента (а) у композиціях згідно з даним винаходом.

ДОКЛАДНИЙ ОПИС ВИНАХОДУ

15 Використовувані в даному документі вирази "містить", "що містить", "включає", "що включає", "має", "що має", "містить", "що містить", "що характеризується тим, що" або будь-які інші їх варіації поширюються на невиняткове включення, якщо явно не зазначене яке-небудь обмеження. Наприклад, композиція, суміш, процес або спосіб, які включають перелік елементів, необов'язково обмежені тільки цими елементами, але можуть включати інші елементи, явно не перераховані або властиві таким композиції, суміші, процесу або способу.

20 Перехідна фраза "що складається з" виключає будь-який незазначений елемент, етап або інгредієнт. При наявності в пункті формули винаходу така фраза буде закривати пункт формули винаходу для включення матеріалів, відмінних від тих, які перераховані, за винятком домішок, звичайно пов'язаних з ними. Якщо фраза "що складається з" з'являється у відмінній частині пункту формули, а не відразу після обмежувальної частини, вона обмежує тільки елемент, викладений у тій відмінній частині; при цьому інші елементи в цілому не виключаються з пункту формули винаходу.

25 Перехідна фраза "по суті, що складається з" застосовується для позначення композиції або способу, що включає матеріали, етапи, ознаки, компоненти або елементи на додаток до тих, що буквально розкриваються, за умови, що ці додаткові матеріали, етапи, ознаки, компоненти або елементи істотно не впливають на основну та нову характеристику(характеристики) заявленого винаходу. Вираз "по суті, що складається з" займає середню позицію між "що містить" та "що складається з".

30 Якщо заявники визначили обсяг винаходу або його частини необмежувачим виразом, таким як "що містить", явно слід розуміти, що (якщо не зазначене інше) опис слід тлумачити як такий, що також описує такий винахід, із застосуванням виразів "по суті, що складається з" або "що складається з".

35 Крім того, якщо прямо не зазначене протилежне, "або" відноситься до "або", що включає, а не до "або", що виключає. Наприклад, умова А або В задовольняється кожним з наступного: А істинно (або виконується) і В помилково (або не виконується), А помилково (або не виконується) і В істинно (або виконується), і А та В істинно (або виконуються).

40 Також мається на увазі, що згадування елемента або компонента винаходу в однині не

припускає обмеження відносно числа прикладів (тобто випадків присутності) елемента або компонента. Тому слід розуміти, що одиниця включає щось одне або щонайменше одне, а одиниця для позначення елемента або компонента також включає множину, крім випадків, коли явно мається на увазі одиниця.

Як викладено в даному розкритті та формулі винаходу, "рослина" включає членів царства Рослини, зокрема, насінні рослини (Spermatopsida), на всіх життєвих стадіях, включаючи молоді рослини (наприклад насіння, що проростає, розвивається в сіянці) і зрілі, репродуктивні стадії (наприклад, рослини, що утворюють квітки та насіння). Частина рослин включають органи, що характеризуються геотропізмом, які звичайно ростуть під поверхню середовища для вирощування (наприклад, ґрунту), такі як коріння, бульби, цибулини та бульбоцибулини, а також органи, які ростуть над середовищем для вирощування, такі як листя (включаючи стебла та листки), квіти, плоди та насіння.

Як викладено в даному документі, вираз "сіянець", застосовуваний або окремо, або в комбінації слів, позначає молоду рослину, що розвивається із зародка насінини.

Вираз "реєстраційний номер" відноситься до номера відповідно Хімічній реферативній службі.

Одинарний зв'язок, зображений у вигляді хвилястої лінії (наприклад, у формулах 17 і 22) вказує на те, що може бути присутнім або E-, або Z- ізомер або суміш E- і Z-ізомерів. Пунктирна лінія, що перпендикулярно перетинає зв'язок, вказує на те, що зв'язок з'єднує фрагмент, що заміщає, із іншою частиною молекули (наприклад, R⁶¹ у формулі B2).

Сполуки, які відносяться до композицій і способів згідно із даним винаходом, можуть існувати у вигляді одного або декількох стереоізомерів. Різні стереоізомери включають енантіомери, діастереомери, атропоізомери та геометричні ізомери. Фахівець у даній галузі зрозуміє, що один стереоізомер може бути більш активним та/або може проявляти позитивні ефекти при збагаченні їм у порівнянні з іншим стереоізомером(стереоізомерами) або при відділенні від іншого стереоізомера(стереоізомерів). Крім того, фахівець знає як відокремлювати, збагачувати та/або вибірково одержувати зазначені стереоізомери. Сполуки в композиціях за даним винаходом можуть бути присутніми у вигляді суміші стереоізомерів, окремих стереоізомерів або у вигляді оптично активної форми.

Синтетичні способи одержання N-оксидів гетероциклів, таких як піразоли, добре відомі фахівцям у даній галузі, у тому числі окиснення гетероциклів пероксикислотами, такими як пероцтова та мета-хлорпербензойна кислота (MCPBA), перекисом водню, гідроперекисами алкілів, такими як гідроперекис трет-бутила, перборатом натрію та діоксиранами, такими як диметилдіоксиран. Такі способи одержання N-оксидів були докладно описані та обговорювалися в літературі, див., наприклад: [T. L. Gilchrist в Comprehensive Organic Synthesis, vol. 7, pp 748–750, S. V. Ley, Ed., Pergamon Press; M. Tisler and B. Stanovnik в Comprehensive Heterocyclic Chemistry, vol. 3, pp 18–20, A. J. Boulton and A. Mckillop, Eds., Pergamon Press; M. R. Grimmett and B. R. T. Keene в Advances in Heterocyclic Chemistry, vol. 43, pp 149–161, A. R. Katritzky, Ed., Academic Press; M. Tisler and B. Stanovnik в Advances in Heterocyclic Chemistry, vol. 9, pp 285–291, A. R. Katritzky and A. J. Boulton, Eds., Academic Press; i G. W. H. Cheeseman and E. S. G. Werstiuk в Advances in Heterocyclic Chemistry, vol. 22, pp 390-392, A. R. Katritzky and A. J. Boulton, Eds., Academic Press].

Фахівцеві в даній галузі відомо, що, оскільки в навколишньому середовищі та у фізіологічних умовах солі хімічних сполук перебувають у рівновазі з їх відповідними несольовими формами, то солі мають таку ж біологічну застосовуваність, що і несольові форми. Таким чином, широкий спектр солей сполук формули 1, окремо та у сумішах, є застосовуваними для контролю хвороб рослин, викликаних патогенними для рослин грибами (тобто придатними з точки зору сільського господарства). Солі сполук формули 1 включають солі приєднання кислоти з неорганічними або органічними кислотами, такими як бромистоводнева, соляна, азотна, фосфорна, сірчана, оцтова, масляна, фумарова, молочна, малеїнова, маленова, щавлева, пропіонова, саліцилова, винна, 4-толуолсульфонова або валеріанова кислоти. Відповідно до цього даний винахід відноситься до сумішей сполук, вибраних з формули 1, її N-оксидів і придатних з точки зору сільського господарства солей. Крім того, у багатьох сполук формул B1-B13 можуть існувати біологічно подібні сольові форми.

Сполуки, вибрані з формули 1, її стереоізомерів, таутомерів, N-оксидів і солей, як правило, існують більш ніж в одній формі, і формула 1, таким чином, включає всі кристалічні та некристалічні форми сполук, які представляє формула 1. Некристалічні форми включають варіанти здійснення, які являють собою тверді речовини, такі як воски та смоли, а також варіанти здійснення, які являють собою рідини, такі як розчини та розплави. Кристалічні форми включають варіанти здійснення, які представляють, по суті, окремий кристалічний тип, і варіанти

здійснення, які представляють суміш поліморфів (тобто різних кристалічних типів). Вираз "поліморф" відноситься до певної кристалічної форми хімічної сполуки, яка може кристалізуватися в різні кристалічні форми, причому дані форми мають різні розташування та/або конформації молекул у кристалічній решітці. Хоча поліморфи можуть мати однаковий хімічний склад, вони також можуть відрізнятися за складом у зв'язку із присутністю або відсутністю сокристалізованої води або інших молекул, які можуть бути слабо або сильно зв'язані в решітці. Поліморфи можуть відрізнятися за такими хімічними, фізичними і біологічними властивостями, як форма кристала, щільність, твердість, колір, хімічна стабільність, точка плавлення, гігроскопічність, здатність суспендуватися, швидкість розчинення та біологічна доступність. Фахівцям в даній галузі буде зрозуміло, що поліморф сполуки, представленої формулою 1, може проявляти позитивні ефекти (наприклад, можливість застосування для одержання корисних складів, поліпшену біологічну ефективність) у порівнянні з іншим поліморфом або сумішшю поліморфів тієї ж сполуки, представленої формулою 1. Одержання та виділення конкретного поліморфу сполуки, представленої формулою 1, може бути досягнуто способами, відомими фахівцям у даній галузі техніки, включаючи, наприклад, кристалізацію з використанням вибраних розчинників і температур. Сполуки формул B1-B13, у тому числі їх солі, можуть також, як правило, існувати в більш ніж одній формі.

У варіантах здійснення даного винаходу, у тому числі описуваних нижче, посилання на формулу 1 включає її N-оксиди та солі, якщо не вказується інше, і посилання на "сполуку формули 1" включає визначення замісників, зазначених у короткому описі даного винаходу, за винятком випадків, додатково визначених у варіантах здійснення. Крім того, посилання на формули B1-B13 включає їх солі, якщо не вказується інше.

Варіант здійснення 1. Композиція, яка містить компоненти (a) і (b), описані в короткому описі даного винаходу, де у формулі 1 R² являє собою F.

Варіант здійснення 2. Композиція, яка містить компоненти (a) і (b), описані в короткому описі даного винаходу, де у формулі 1 R² являє собою H.

Варіант здійснення 3. Композиція, яка містить компоненти (a) і (b), описані в короткому описі даного винаходу або у варіанті здійснення 1 або 2, де компонент (a) не включає N-оксид сполуки формули 1.

Варіант здійснення 4. Композиція, яка містить компоненти (a) і (b), описані в короткому описі даного винаходу або у варіанті здійснення 3, де компонент (a) включає сполуку, вибрану із групи, що складається з

4-(2-хлор-4-фторфеніл)-N-(2-фторфеніл)-1,3-диметил-1H-піразол-5-аміну (сполука 1),
 4-(2-хлор-4-фторфеніл)-N-(2-хлорфеніл)-1,3-диметил-1H-піразол-5-аміну (сполука 10),
 N-(2-бромфеніл)-4-(2-хлор-4-фторфеніл)-1,3-диметил-1H-піразол-5-аміну (сполука 9),
 4-(2-бром-4-фторфеніл)-N-(2-фторфеніл)-1,3-диметил-1H-піразол-5-аміну (сполука 12),
 4-(2-бром-4-фторфеніл)-N-(2-хлорфеніл)-1,3-диметил-1H-піразол-5-аміну (сполука 8),
 4-(2-бром-4-фторфеніл)-N-(2-бромфеніл)-1,3-диметил-1H-піразол-5-аміну (сполука 6),
 4-(2-хлор-4-фторфеніл)-N-(2,6-дифторфеніл)-1,3-диметил-1H-піразол-5-аміну (сполука 2),
 4-(2-хлор-4-фторфеніл)-N-(2-хлор-6-фторфеніл)-1,3-диметил-1H-піразол-5-аміну (сполука 3),
 N-(2-бром-6-фторфеніл)-4-(2-хлор-4-фторметил)-1,3-диметил-1H-піразол-5-аміну (сполука 5),
 4-(2-бром-4-фторфеніл)-N-(2,6-дифторфеніл)-1,3-диметил-1H-піразол-5-аміну (сполука 11),
 4-(2-бром-4-фторфеніл)-N-(2-хлор-6-фторфеніл)-1,3-диметил-1H-піразол-5-аміну (сполука 4)

та
 4-(2-бром-4-фторфеніл)-N-(2-бром-6-фторфеніл)-1,3-диметил-1H-піразол-5-аміну (сполука 7)
 (де номери сполук зазначені в Таблиці індексів A).

Варіант здійснення 5. Композиція згідно з варіантом здійснення 4, де компонент (a) включає сполуку 1.

Варіант здійснення 6. Композиція згідно з варіантом здійснення 4, де компонент (a) включає сполуку 2.

Варіант здійснення 7. Композиція згідно з варіантом здійснення 4, де компонент (a) включає сполуку 3.

Варіант здійснення 8. Композиція згідно з варіантом здійснення 4, де компонент (a) включає сполуку 4.

Варіант здійснення 9. Композиція згідно з варіантом здійснення 4, де компонент (a) включає сполуку 5.

Варіант здійснення 10. Композиція згідно з варіантом здійснення 4, де компонент (a) включає сполуку 6.

Варіант здійснення 11. Композиція згідно з варіантом здійснення 4, де компонент (a)

описі даного винаходу або будь-якому з варіантів здійснення 1-28, де компонент (b) включає щонайменше одну фунгіцидну сполуку, вибрану з (b13).

Варіант здійснення 29. Композиція, яка містить компоненти (a) і (b), описані в короткому описі даного винаходу або будь-якому з варіантів здійснення 1-28а, що додатково включає (c)

Варіант здійснення 30. Композиція згідно з варіантом здійснення 29, де компонент (c) включає щонайменше одну фунгіцидну сполуку, вибрану із групи, що складається з

(c1) метилбензимидазолкарбаматних (MBC) фунгіцидів;

(c2) дикарбоксимідних фунгіцидів;

(c3) фунгіцидів-інгібіторів деметилування (DMI);

(c4) феніламідних фунгіцидів;

(c5) амін/морфолінових фунгіцидів;

(c6) фунгіцидів-інгібіторів біосинтезу фосфоліпідів;

(c7) карбоксамідних фунгіцидів;

(c8) гідроксі(2-аміно-)піримідинових фунгіцидів;

(c9) анілінопіримідинових фунгіцидів;

(c10) N-фенілкарбаматних фунгіцидів;

(c11) фунгіцидів-інгібіторів зовнішньої хінон-зв'язуючої ділянки (QoI);

(c12) фенілпірольних фунгіцидів;

(c13) хінолінових фунгіцидів;

(c14) фунгіцидів-інгібіторів перекисного окиснення ліпідів;

(c15) фунгіцидів-інгібіторів біосинтезу меланіну, що впливають на редуктазу (MBI-R);

(c16) фунгіцидів-інгібіторів біосинтезу меланіну, що впливають на дегідратазу (MBI-D);

(c17) гідроксіанілідних фунгіцидів;

(c18) фунгіцидів-інгібіторів сквален-епоксидази;

(c19) поліоксिनних фунгіцидів;

(c20) фенілсечовинних фунгіцидів;

(c21) фунгіцидів-інгібіторів внутрішньої хінон-зв'язуючої ділянки (Qil);

(c22) бензамідних фунгіцидів;

(c23) антибіотичних фунгіцидів на основі енопірануронової кислоти;

(c24) гексопіранозильних антибіотичних фунгіцидів;

(c25) глюкопіранозильних антибіотичних фунгіцидів, що впливають на синтез білка;

(c26) глюкопіранозильних антибіотичних фунгіцидів, що впливають на трегалазу та біосинтез інозиту;

(c27) ціаноацетамідоксимових фунгіцидів;

(c28) карбаматних фунгіцидів;

(c29) фунгіцидів, що роз'єднують окисне фосфорилювання;

(c30) фунгіцидів на основі органічних сполук олова;

(c31) фунгіцидів на основі карбонових кислот;

(c32) гетероароматичних фунгіцидів;

(c33) фосфонатних фунгіцидів;

(c34) фунгіцидів на основі фталамової кислоти;

(c35) бензотриазинних фунгіцидів;

(c36) бензол-сульфонамідних фунгіцидів;

(c37) піридазинових фунгіцидів;

(c38) тіофен-карбоксамідних фунгіцидів;

(c39) піримідинамідних фунгіцидів;

(c40) фунгіцидів на основі амідів карбонових кислот (CAA);

(c41) тетрациклінових антибіотичних фунгіцидів;

(c42) тіокарбаматних фунгіцидів;

(c43) бензамідних фунгіцидів;

(c44) фунгіцидів для індукції захисту рослини-хазяїна;

(c45) фунгіцидів з контактною активністю, що діють на численні ділянки;

(c46) інших фунгіцидів, ніж фунгіциди з компонента (a) і компонентів (c1)-(c45); і

соль сполук (c1)-(c46).

Варіант здійснення 31. Композиція згідно з варіантом здійснення 29 або 30, де компонент (c) включає щонайменше одну сполуку, вибрану з ацибензолар-S-метилу, альдиморфу, аметоктрадину, амисулброму, анілазину, азокназолу, азоксистробіну, беналаксилу, беналаксилу-M, беноданілу, беномілу, бентіавалікарбу, бентіавалікарб-ізопропілу, бетоксазину, бінапакрилу, біфенілу, бітертанолу, біксафену, бластицидину-S, боскаліду, бромконазолу,

бупіримату, бутіобату, карбоксину, карпропаміду, каптафолу, каптану, карбендазиму, хлоронебу, хлороталонілу, хлозолінату, клотримазолу, солей міді, таких як бордоська суміш (трьохосновний сульфат міді), гідроксид міді та оксихлорид міді, ціазофаміду, цифлуфенаміду, цимоксанілу, ципроконазолу, ципродинілу, дихлофлуаніду, диклоцимету, дикломезину, диклорану, діетофенкарбу, дифеноконазолу, дифлуметориму, диметиримолу, диметоморфу, димоксистробіну, диніконазолу, диніконазолу-М, динокапу, дитіанону, додеморфу, додину, едифенфосу, енестробурину, епоксиконазолу, етаконазолу, етабоксаму, етиримолу, етридіазолу, фамоксадону, фенамідону, фенаримолу, фенбуконазолу, фенфураму, фенгексаміду, феноксанілу, фенпиклонілу, фенпропідину, фенпропіморфу, фенпіразаміну, фентинацетату, фентинхлориду, фентингідроксиду, фербаму, феримзону, флуазиnamу, флудіоксонілу, флуметоверу, флуморфу, флуопіколід (також відомого як пікобензамід), флуопіраму, фторіміду, флуоксастробіну, флуквіконазолу, флузилазолу, флусульфаміду, флутіанілу (2-[[фтор-5-(трифторметил)феніл]тіо]-2-[3-(2-метоксифеніл)-2-тіазолідиніліден]ацетонітрилу), флутоланілу, флутриафолу, флуксапіроксаду, фолпету, фосетил-алюмінію, фуберидазолу, фуралаксилу, фураметпіру, гексаконазолу, гімексазолу, гуазатину, імазалілу, імібенконазолу, іміноктадину, йодокарбу, іпконазолу, іпробенфосу, іпродіону, іпровалікарбу, ізопротіолану, ізопіразаму, ізотіанілу, касугаміцину, крезоксим-метилу, манкозебу, мандипропаміду, манебу, мепронілу, мептилдинокапу, металаксилу, металаксилу-М, метконазолу, метасульфокарбу, метираму, метоміностробіну, мепаніпіриму, метрафенону, міклобутанілу, нафтифіну, нео-азозину (метанарсонату тривалентного заліза), нуаримолу, октилінону, офурасу, орисастробіну, оксаксидилу, оксолінової кислоти, окспоконазолу, оксикарбоксину, окситетрацикліну, пенконазолу, пенцикурону, пенфлуфену, пентіопіраду, пефуразоату, фосфористої кислоти та її солей, фталіду, пікоксистробіну, піпераліну, поліоксину, пробеназолу, прохлоразу, процимідону, пропамокарбу, пропамокарб гідрохлориду, пропіконазолу, пропінебу, проквіназиду, протіокарбу, протіоконазолу, піраклостробіну, піраметостробіну, піраоксистробіну, піразофосу, пірибенкарбу, пірибутикарбу, пірифеноксу, піриметанілу, піріофенону, піроквілону, піролнітрину, квіконазолу, хінометіонату, квіноксифену, квінтозену, седаксану, силтіофаму, симеконазолу, спіроксаміну, стрептоміцину, сірки, тебуконазолу, тебуфлуквіну, теклофталаму, текназену, тербінафіну, тетраконазолу, тіабендазолу, тифлузаміду, тіофанату, тіофанат-метилу, тираму, тіадинілу, толклофос-метилу, толілфлуаніду, триадимефону, триадименолу, триаримолу, триазоксиду, трициклазолу, тридеморфу, трифлумізолу, трициклазолу, трифлуксистробіну, трифорину, триморфаміду, тритиконазолу, уніконазолу, валідаміцину, валіфеналату (валіфеналу), вінклозоліну, цинебу, цираму, зоксаміду, N'-[4-[4-хлор-3-(трифторметил)фенокси]-2,5-диметилфеніл]-N-етил-N-метилметанімідаміду, 5-хлор-6-(2,4,6-трифторфеніл)-7-(4-метилпіперидин-1-іл)[1,2,4]тріазоло[1,5-а]піримідину (BAS600), N-[2-[4-[[3-(4-хлорфеніл)-2-пропін-1-іл]окси]-3-метоксифеніл]етил]-3-метил-2-[(метилсульфоніл)аміно]бутанаміду, N-[2-[4-[[3-(4-хлорфеніл)-2-пропін-1-іл]окси]-3-метоксифеніл]етил]-3-метил-2-[(етилсульфоніл)аміно]бутанаміду, 2-бутокси-6-йод-3-пропіл-4Н-1-бензопіран-4-ону, 3-[5-(4-хлорфеніл)-2,3-диметил-3-4-фторфеніл-N-[1-[[[1-(4-ціанофеніл)етил]сульфоніл]метил]пропіл]карбамату, N-[[[циклопропілметокси]аміно][6-(дифторметокси)-2,3-дифторфеніл]метиле]н]бензолацетаміду, α-(метоксііміно)-N-метил-2-[[[1-[3-(трифторметил)феніл]етокси]іміно]метил]бензолацетаміду, N'-[4-[4-хлор-3-(трифторметил)фенокси]-2,5-диметилфеніл]-N-етил-N-метилметанімідаміду, N-(4-хлор-2-нітрофеніл)-N-етил-4-метилбензолсульфонаміду, 2-[[[3-(2,6-дихлорфеніл)-1-метил-2-пропен-1-іліден]аміно]окси]метил]-α-(метоксііміно)-N-метилбензолацетаміду, 1-[(2-пропенілітіо)карбоніл]-2-(1-метилетил)-4-(2-метилфеніл)-5-аміно-1Н-піразол-3-ону, етил-6-октил-[1,2,4]тріазоло[1,5-а]піримідин-7-іламіну, пентил-N-[4-[[[1-метил-1Н-тетразол-5-іл]фенілметиле]н]аміно]окси]метил]-2-тіазоліл]карбамату, пентил-N-[6-[[[1-метил-1Н-тетразол-5-іл]фенілметиле]н]аміно]окси]метил]-2-піридиніл]карбамату, 2-[(3-бром-6-хінолініл)окси]-N-(1,1-диметил-2-бутин-1-іл)-2-(метилтіо)ацетаміду, 2-[(3-етиніл-6-хінолініл)окси]-N-[1-(гідроксиметил)-1-метил-2-пропін-іл]-2-(метилтіо)ацетаміду, N-(1,1-диметил-2-бутин-1-іл)-2-[(3-етиніл-6-хінолініл)окси]-2-(метилтіо)ацетаміду та N'-[4-[[3-[(4-хлорфеніл)метил]-1,2,4-тіадіазол-5-іл]окси]-2,5-диметилфеніл]-N-етил-N-метилметанімідаміду.

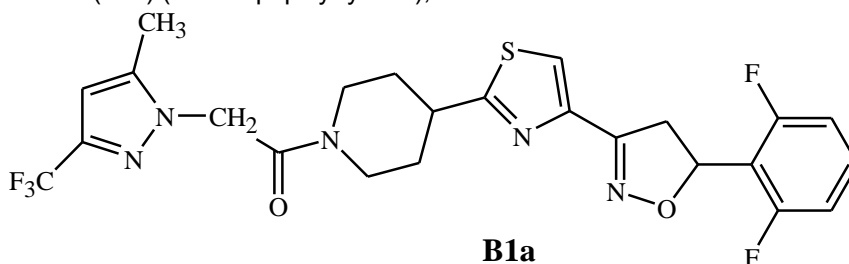
Варіант здійснення 32. Композиція згідно з варіантом здійснення 31, де компонент (с) включає щонайменше одну сполуку, вибрану з азоксистробіну, біксафену, боскалід (нікобіфену), бромуконазолу, карбендазиму, хлороталонілу, цифлуфенаміду, ципроконазолу, дифеноконазолу, димоксистробіну, епоксиконазолу, етаконазолу, фамоксадону, фенбуконазолу, фенпропідину, фенпропіморфу, флуопіраму, флузилазолу, флуксапіроксаду, гексаконазолу, іпконазолу, ізопіразаму, крезоксим-метилу, метаконазолу,

метоміностробіну/феноміностробіну, метрафенону, міклобутанілу, пенконазолу, пентіопіраду, пікоксистробіну, прохлоразу, пропіконазолу, проквіназиду, протіоконазолу, піраклостробіну, піраметостробіну, піраоксистробіну, піріофенону, квіноксифену, седаксану, тебуконазолу, трифлуксистробіну та тритиконазолу.

Варіант здійснення 33. Композиція згідно з варіантом здійснення 32, де компонент (с) включає щонайменше одну сполуку, вибрану з азоксистробіну, біксафену, боскаліду, цифлуфенаміду, ципроконазолу, дифенконазолу, епоксиконазолу, флуопіраму, ізопіразаму, крезоксим-метилу, метаконазолу, метрафенону, міклобутанілу, пентіопіраду, пікоксистробіну, піраклостробіну, піраметостробіну, піраоксистробіну, піріофенону, проквіназиду, протіоконазолу, квіноксифену, седаксану, тебуконазолу та трифлуксистробіну.

Варіант здійснення 34. Композиція, яка містить компоненти (а) і (b), описані в короткому описі даного винаходу або кожному з варіантів здійснення 1-33, де композиція додатково містить у компоненті (с) щонайменше одну сполуку або засіб для контролю безхребетних шкідників.

Примітним варіантом здійснення є композиція, яка містить компоненти (а) і (b), описана в короткому описі даного винаходу або будь-якому з варіантів здійснення 1-34, де компонент (b1) являє собою (b1a) (тобто формулу B1a),



Також слід відзначити будь-які фунгіцидні композиції або способи, які відносяться до композицій, описаних у короткому описі даного винаходу або будь-якому з варіантів здійснення, описаних у даному документі, у тому числі у варіантах здійснення 1-34, де компонент (b) не включає (b13), сполуку формули B13, або її сіль. Також слід відзначити будь-які фунгіцидні композиції або способи, які відносяться до композицій, описаних у короткому описі даного винаходу або будь-якому з варіантів здійснення, описаних у даному документі, у тому числі у варіантах здійснення 1-34, де компонент (b), крім того, не включає (b10a), сполуку формули B10a, (b10b), сполуку формули B10b, або їх солі.

Варіанти здійснення даного винаходу, у тому числі описані вище варіанти 1-34, а також будь-які інші описані в даному документі варіанти здійснення, можна комбінувати будь-якими способами. До того ж варіанти здійснення даного винаходу, включаючи вищевказані варіанти здійснення 1-34, а також будь-які інші варіанти здійснення, описані в даному документі, і будь-яка їх комбінація, підходять для способів згідно із даним винаходом. Більше того, варіанти здійснення даного винаходу, описані в даному документі, і їх комбінації відносяться до сполук формули 1 і проміжних сполук для їх одержання, таких як сполуки формул 14, 17, 20 і 22.

Слід відзначити композицію згідно з будь-яким з варіантів здійснення, описаних у даному документі, у тому числі варіантів здійснення 1-34, де посилання на формулу 1 включає її солі, але не її N-оксиди; отже, фразу "сполука формули 1" можна замінити фразою "сполука формули 1 або її сіль". У цій композиції, яку слід відзначити, компонент (а) включає сполуку формули 1 або її сіль.

Також вартими уваги в якості варіантів здійснення є фунгіцидні композиції згідно із даним винаходом, які включають композицію (наприклад, у фунгіцидно ефективній кількості) згідно з будь-яким з варіантів здійснення 1-34 і щонайменше один додатковий компонент, вибраний із групи, що складається з поверхнево-активних речовин, твердих розріджувачів і рідких розріджувачів.

Варіанти здійснення даного винаходу додатково включають способи контролю хвороб рослин, викликаних патогенними для рослин грибами, які включають нанесення на рослину або її частину, або на насіння рослини, або на сіянець фунгіцидно ефективної кількості композиції за будь-яким з варіантів здійснення 1-34 (наприклад, у вигляді композиції, що включає інгредієнти складу, як описано в даному документі). Варіанти здійснення даного винаходу також включають способи захисту рослини або насіння рослини від хвороб, викликаних патогенними грибами, які включають нанесення фунгіцидно ефективної кількості композиції за будь-яким з варіантів здійснення 1-34 на рослину або насіння рослини.

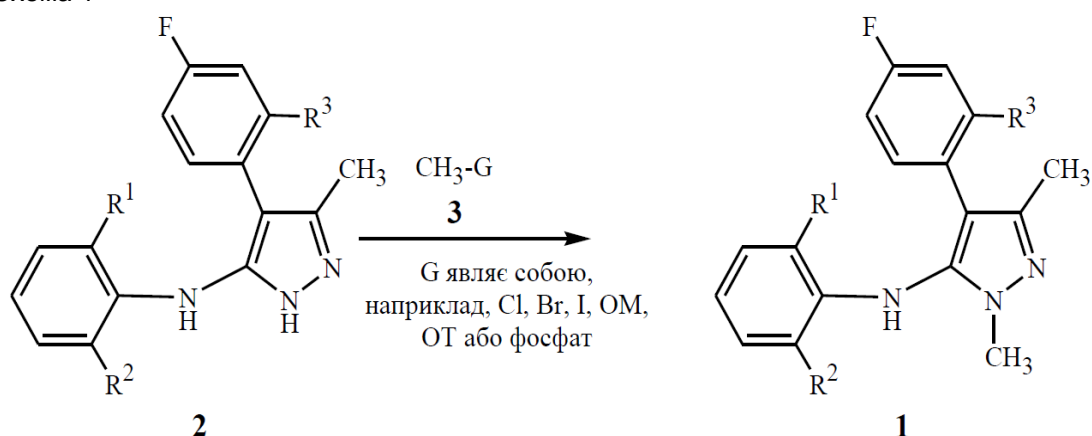
Деякі варіанти здійснення даного винаходу включають контроль хвороби рослини або захист від хвороби рослини, яка в першу чергу вражає листя рослини, та/або нанесення

композиції згідно із даним винаходом на листя рослини (тобто на рослини, а не на насіння). Переважні способи застосування включають способи, що включають вищевказані переважні композиції; і хвороби, контрольовані з особливою ефективністю, включають хвороби рослин, викликані патогенними для рослин грибами. Комбінації фунгіцидів, застосовувані відповідно до

даного винаходу, можуть полегшувати контроль хвороб і затримувати розвиток стійкості. Як описано в короткому описі даного винаходу, аспект даного винаходу спрямований на композицію, яка містить у якості компонента (а) щонайменше одну сполуку, вибрану з формули 1, її N-оксидів і солей. Один або декілька з наступних способів і варіацій, як описано на схемах 1-16, можна застосовувати для одержання сполук формули 1. Визначення R^1 , R^2 , R^3 , R^{32} і M у сполуках формул 1-23 нижче є такими, як визначено вище в короткому описі даного винаходу, якщо не зазначене інше. Формули 6a і 6b являють собою різні підкласи формули 6; формула 10a являє собою підклас формули 10; і формула 17a являє собою таутомерний підклас формули 17. Замісники для кожної формули підкласу є такими, як визначено для її основної формули, якщо не зазначене інше.

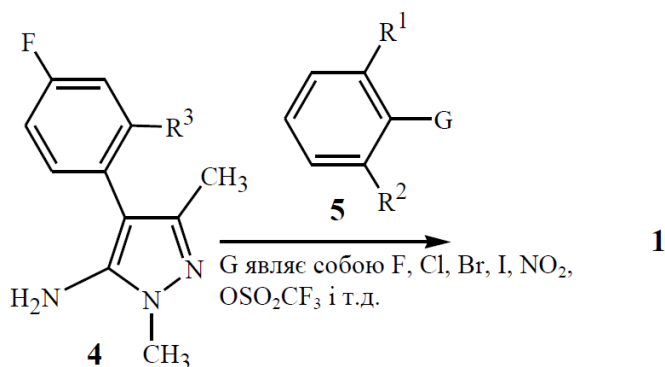
Як показано на схемі 1, сполуки формули 1 можна одержувати за допомогою реакції 1H-піразольних сполук формули 2 з різними метилюючими засобами (наприклад, формули 3), такими як йодметан, метилсульфонати (наприклад, метилмезилат (OM) або тозилат (OT)) або триметилфосфат, переважно в присутності органічної або неорганічної основи, такої як 1,8-діазабіцикло[5.4.0]ундец-7-ен, карбонат калію або гідроксид калію, і у розчиннику, такому як N, N-диметилформамід (DMF), тетрагідрофуран (THF), толуол або вода.

Схема 1



Як показано на схемі 2, сполуки формули 1 можна одержувати за допомогою реакції сполук формули 4 з ароматичними сполуками формули 5, які містять групу G, що відходить, (наприклад, галоген або (галоген)алкілсульфонат), необов'язково в присутності металевого каталізатора та зазвичай в присутності основи та полярного апротонного розчинника, такого як N, N-диметилформамід або диметилсульфоксид. Наприклад, сполуки формули 5, де бензольне кільце містить електроноакцепторні замісники, реагують за допомогою прямого заміщення групи G, що відходить, з кільця із забезпеченням сполук формули 1. Сполуки формули 5 комерційно доступні, або їх одержання відоме з рівня техніки

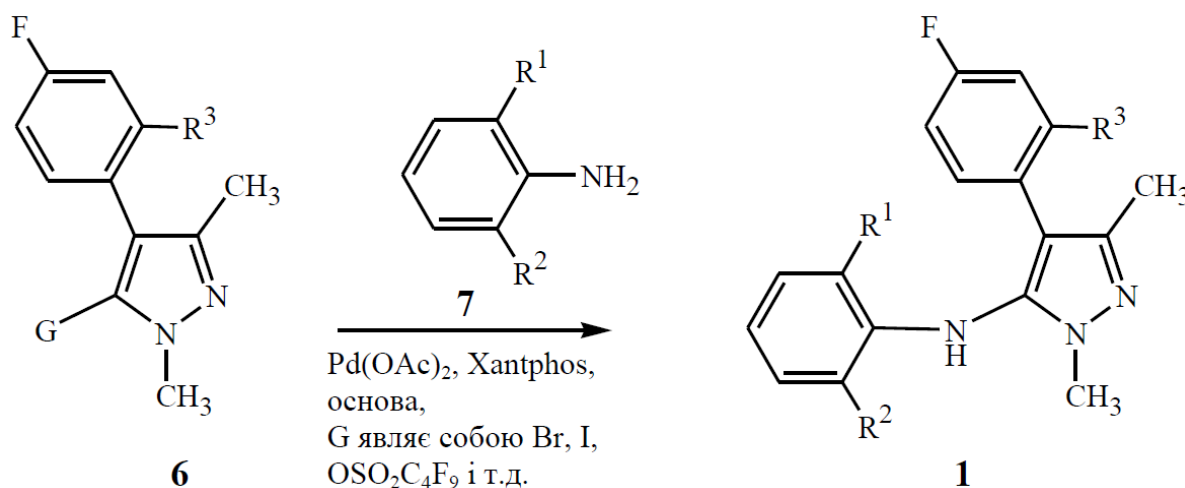
Схема 2



Для реакцій відповідно до способу за схемою 2 сполуки формули 4 зі сполукою формули 5, де ароматичне кільце не має достатньої кількості електроноакцепторних замісників, або для

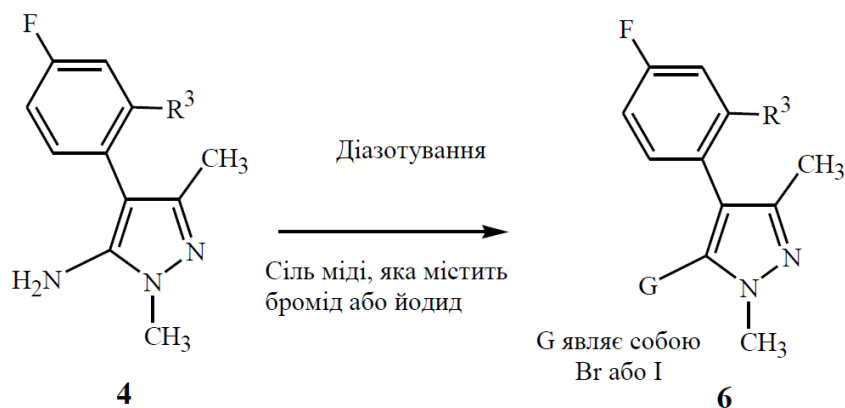
поліпшення швидкості реакції, виходу або чистоти продукту, застосування металевого каталізатора (наприклад, металу або солі металу) у кількостях, що знаходяться у діапазоні від каталітичних до зверхстехіометричних, може сприяти бажаній реакції. Як правило, у таких умовах, G являє собою Br або I або сульфонат, такий як $\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3$ або $\text{OS}(\text{O})_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$.
 5 Наприклад, можуть застосовуватися комплекси солей міді (наприклад, CuI з N, N'-диметилетилендіаміном, проліном або біпіридилом), комплекси паладія (наприклад, трис(добензиліденацетон)дипаладій(0)) або солі паладія (наприклад, ацетат паладія) з лігандами, такими як 4,5-біс(дифенілфосфіно)-9,9-диметилксантен (тобто "Xantphos"), 2-дициклогексилфосфіно-2',4',6'-триізопропілбіфеніл (тобто "Xphos") або 2,2'-біс(дифенілфосфіно)-1,1'-бінафталін (тобто "BINAP"), у присутності основи, такої як карбонат калію, карбонат цезію, феноксид натрію або трет-бутоксид натрію, у розчиннику, такому як N, N'-диметилформамід, 1,2-диметоксетан, диметилсульфоксид, 1,4-діоксан або толуол, необов'язково в суміші зі спиртами, такими як етанол. У якості альтернативи, як ілюструється на схемі 3, сполуки формули 1 можна одержувати за допомогою реакції сполук формули 6 (тобто 5-бромпіразолів або інших піразолів, заміщених в 5-положенні групою, що відходить) зі сполуками формули 7 за каталізованих металом умовах, подібних тим, що описані вище для схеми 2. Сполуки формули 7 комерційно доступні, або їх одержання відоме з рівня техніки

Схема 3



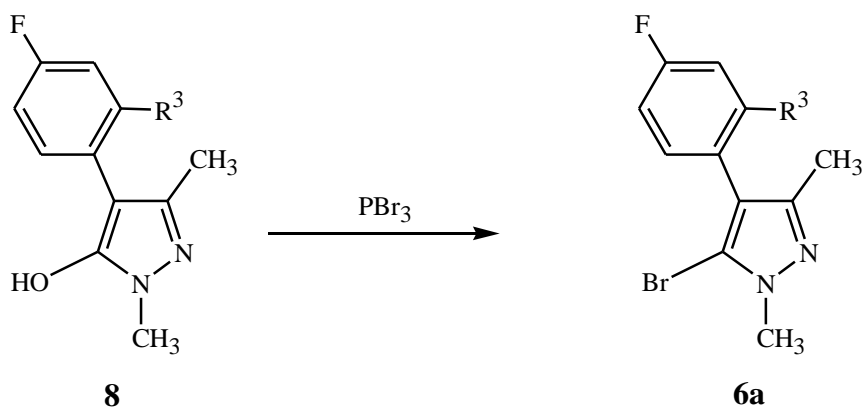
Як показано на схемі 4, сполуки формули 6, де G являє собою Br або I, можна одержувати за допомогою реакції 5-амінопіразолів формули 4 в умовах діазотування або в присутності солей міді, або з наступним комбінуванням із солями міді, які включають бромід або йодид.
 25 Наприклад, додавання трет-бутилнітриту до розчину 5-амінопіразолу формули 4 у присутності CuBr_2 у розчиннику, такому як ацетонітрil, забезпечує відповідний 5-бромпіразол формули 6. Подібним чином, 5-амінопіразол формули 4 можна перетворювати в сіль діазонію, а потім у відповідний 5-галогенпіразол формули 6 за допомогою обробки нітритом натрію в розчинниках, таких як вода, оцтова кислота або трифтороцтова кислота, у присутності мінеральної кислоти,
 30 яка містить, як правило, той же атом галогеніду (такий як водняний розчин HI для випадку, коли G являє собою I), з наступною обробкою відповідною сіллю міді(I) або міді(II) згідно із загальними процедурами, добре відомими фахівцям у даній галузі.

Схема 4



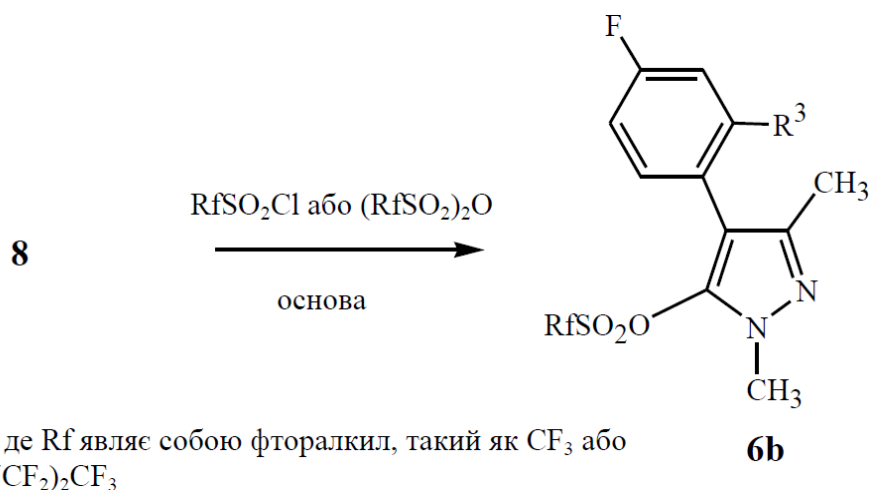
Як показано на схемі 5, 5-бромпіразоли формули 6a (тобто формули 6, де G являє собою Br) можна одержувати за допомогою реакції 5-гідроксипіразолів формули 8 з трибромистим фосфором, як описується в Tetrahedron Lett. 2000, 41(24), 4713.

Схема 5



Як показано на схемі 6, 5-гідроксипіразоли формули 8 можна також застосовувати для одержання 5-фторалкілсульфоніл- (наприклад, 5-трифторметансульфоніл-, 5-нонафторбутилсульфоніл-) піразолів формули 6b (тобто формули 6, де G являє собою фторалкілсульфонілокси), як описується в Synlett 2004, 5, 795.

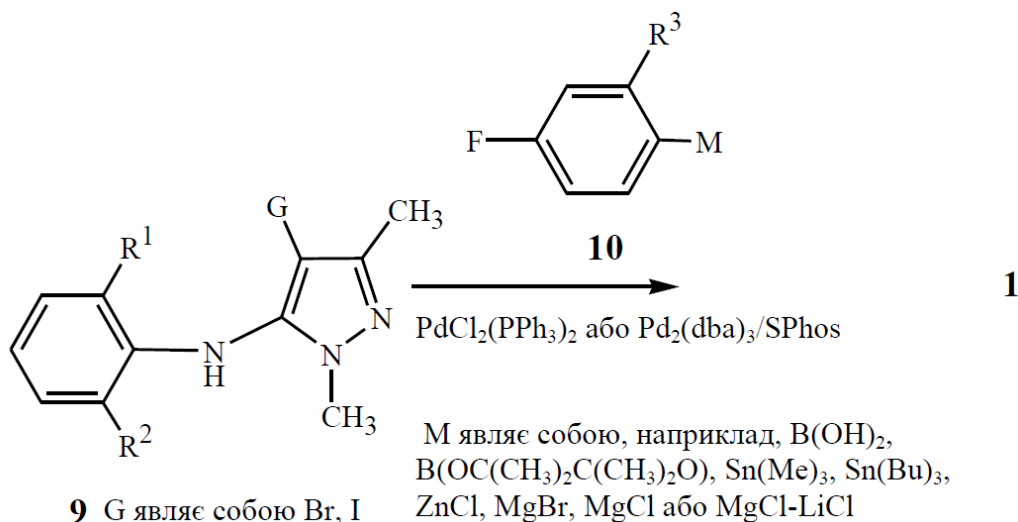
Схема 6



Як показано на схемі 7, сполуки формули 1 можна одержувати за допомогою реакції 4-бром- або йодпіразолів формули 9 з металоорганічними сполуками формули 10 в умовах каталізованої перехідним металом реакції крос-сполучення. Реакція 4-бром- або йодпіразолу формули 9 з бороною кислотою, триалкілоловом, цинком або магнійорганічним реагентом формули 10 у присутності паладієвого або нікелевого каталізатора, який має придатні ліганди (наприклад, трифенілфосфін (PPh_3), дибензиліденацетон (dba), дициклогексил(2',6'-

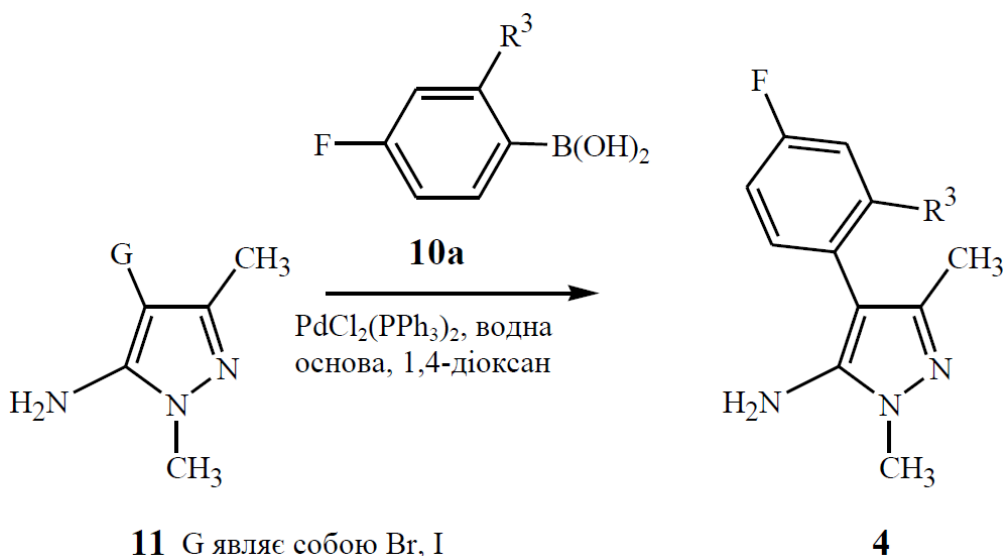
диметокси[1,1'-біфеніл]-2-іл)фосфін (SPhos)) і основи, за необхідності, дає відповідну сполуку формули 1. Наприклад, заміщена арилборонова кислота або похідне, наприклад, формула 10, де М являє собою $\text{B}(\text{OH})_2$, $\text{B}(\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O})$ або $\text{B}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ Li^+ , реагує з 4-бром- або 4-йодпіразолом формули 9 у присутності дихлорбіс(трифенілфосфін)паладія(II) і водної основи, такої як карбонат натрію або гідроксид калію, в розчинниках, таких як 1,4-діоксан, 1,2-диметоксіетан, толуол або етиловий спирт, або в безводних умовах з лігандом, таким як фосфіноксидний або фосфітний ліганд (наприклад, дифенілфосфіноксид), та з фторидом калію в розчиннику, такому як 1,4-діоксан (див., *Angewandte Chemie, International Edition* 2008, 47(25), 4695–4698), із одержанням відповідної сполуки формули 1.

Схема 7



Як ілюструється на схемі 8, сполуки формули 4 можна одержувати за допомогою реакції сполук формули 11 зі сполуками формули 10a (наприклад, сполуками формули 10, де М являє собою $\text{B}(\text{OH})_2$), із застосуванням умов каталізованої перехідним металом реакції крос-сполучення, як описується для способу за схемою 7.

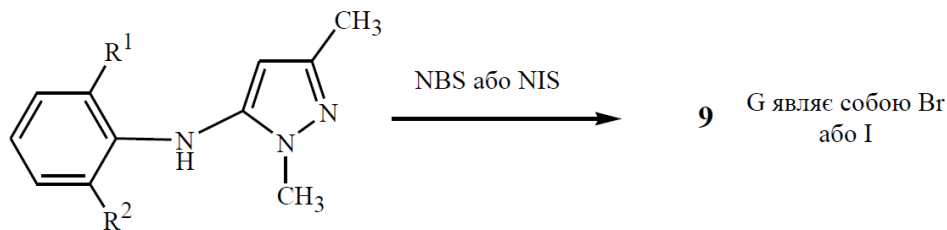
Схема 8



Як ілюструється на схемі 9, піразоли формули 9, де Г являє собою Br або I, легко одержують за допомогою реакції піразолів без заміщення в 4-положенні (формула 12) з галогенуючими реагентами, такими як бром, бромід натрію, N-бромсукцинімід (NBS) або N-йодсукцинімід (NIS), у розчинниках, таких як оцтова кислота, ацетонітрил, N, N-диметилформамід, N, N-диметилацетамід або 1,4-діоксан, або в суміші води з вищезгаданими

розчинниками при температурах, які знаходяться у діапазоні від температури навколишнього середовища до точки кипіння розчинника.

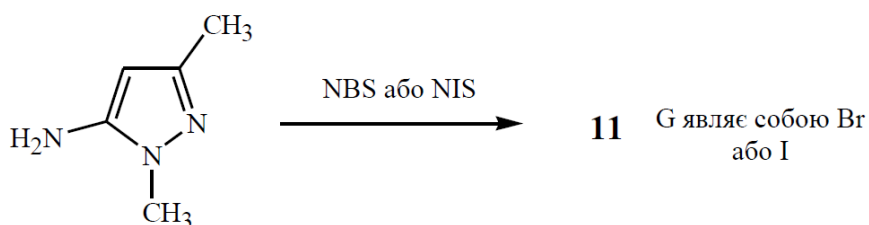
Схема 9



12

Як ілюструється на схемі 10, із застосуванням умов реакції, подібних таким для способу за схемою 9, піразол формули 13 можна перетворювати в проміжні сполуки формули 11, які застосовуються для одержання сполук формули 4, як зображено на схемі 8. Сполуку формули 13 не тільки можна одержувати способами, відомими з рівня техніки, але вона також комерційно доступна.

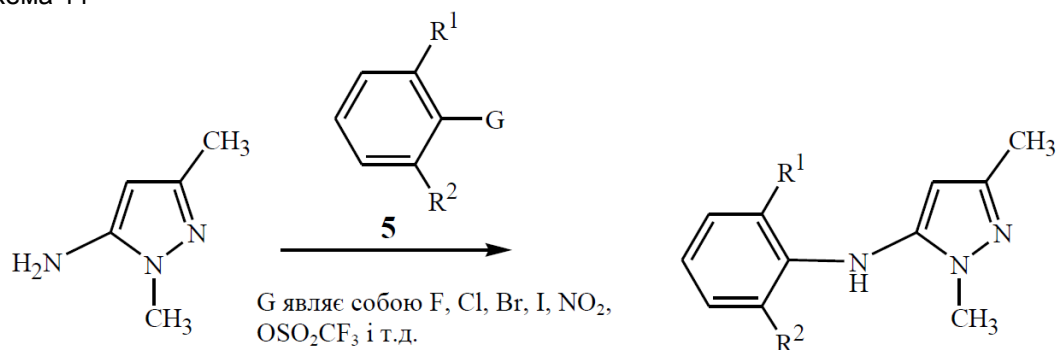
Схема 10



13

Як показано на схемі 11, сполуки формули 12 можна одержувати з відповідних сполук формули 13 за допомогою процедур, аналогічних таким, застосовуваним для способу за схемою 2. Сполуки формули 13 комерційно доступні, або їх можна одержувати за допомогою способів, відомих з рівня техніки.

Схема 11

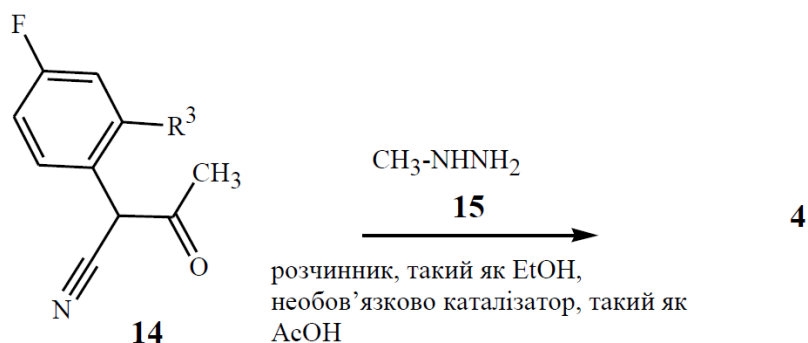


13

12

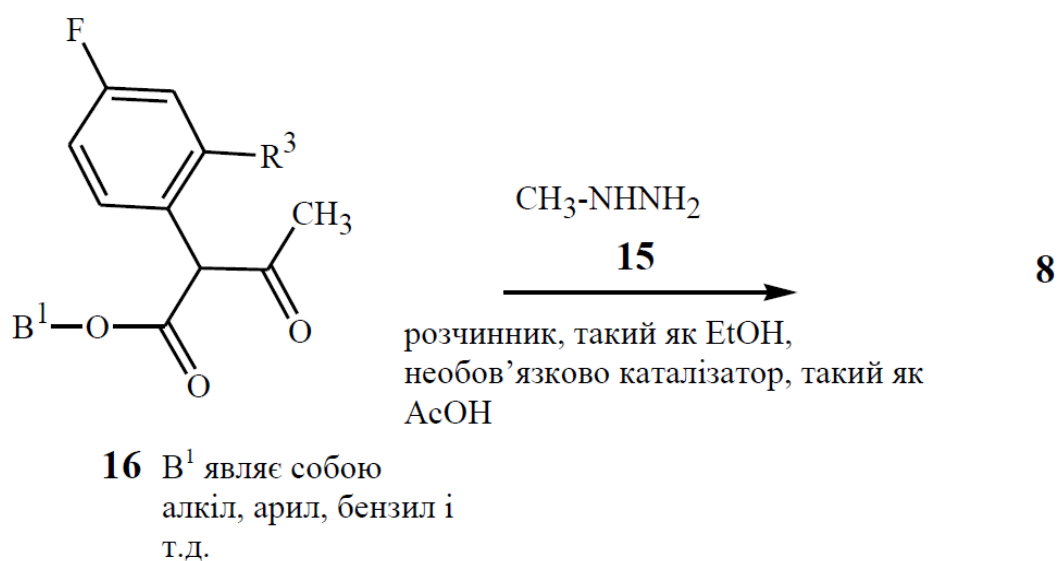
Загальні способи, застосовувані для одержання 5-амінопіразолів формули 4, добре відомі з рівня техніки; див., наприклад, Journal für Praktische Chemie (Leipzig) 1911, 83, 171, та J. Am. Chem. Soc. 1954, 76, 501. Такий спосіб ілюструється на схемі 12.

Схема 12



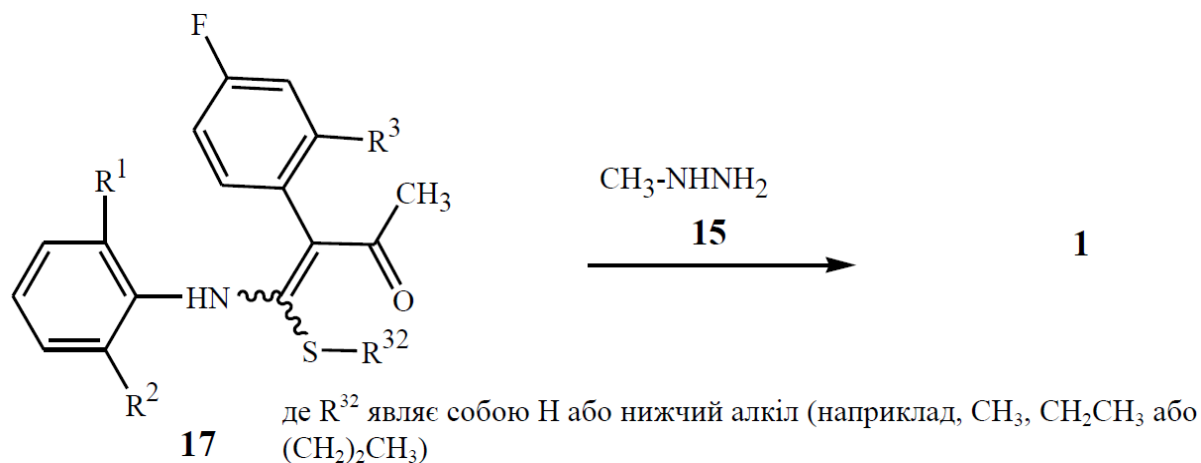
Подібним чином, загальні способи, застосовувані для одержання 5-гідроксипіразолів формули 8, добре відомі з рівня техніки; див., наприклад, Annalen der Chemie 1924, 436, 88. Такий спосіб ілюструється на схемі 13.

5 Схema 13



Як показано на схемі 14, сполуки формули 1 можна одержувати за допомогою конденсації сполук формули 17 з метилгідразином (формула 15) у розчиннику, такому як етанол або метанол, і необов'язково в присутності кислотного або основного каталізатора, такого як оцтова кислота, піперидин або метоксид натрію, згідно із загальними процедурами, відомими з рівня техніки. Спосіб за схемою 14 ілюструється етапом С прикладу 1 синтезу та етапом В прикладу 2 синтезу.

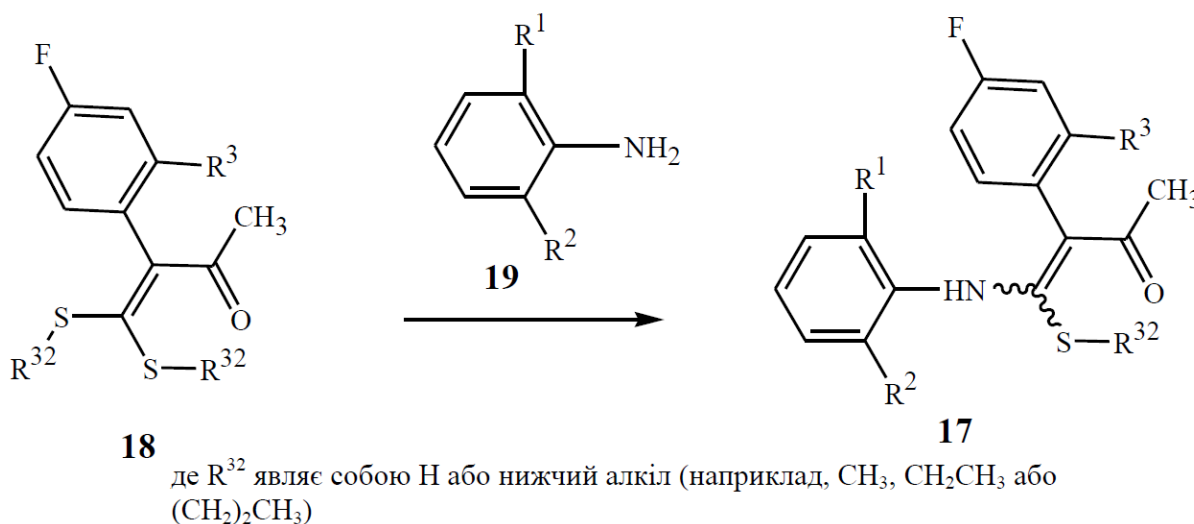
10 Схema 14



Способом, аналогічним способу за схемою 14, сполуки формули 2 можна одержувати подібним чином за допомогою конденсації сполук формули 17 з гідразином. Цей спосіб описується в Chemistry of Heterocyclic Compounds 2005, 41(1), 105–110.

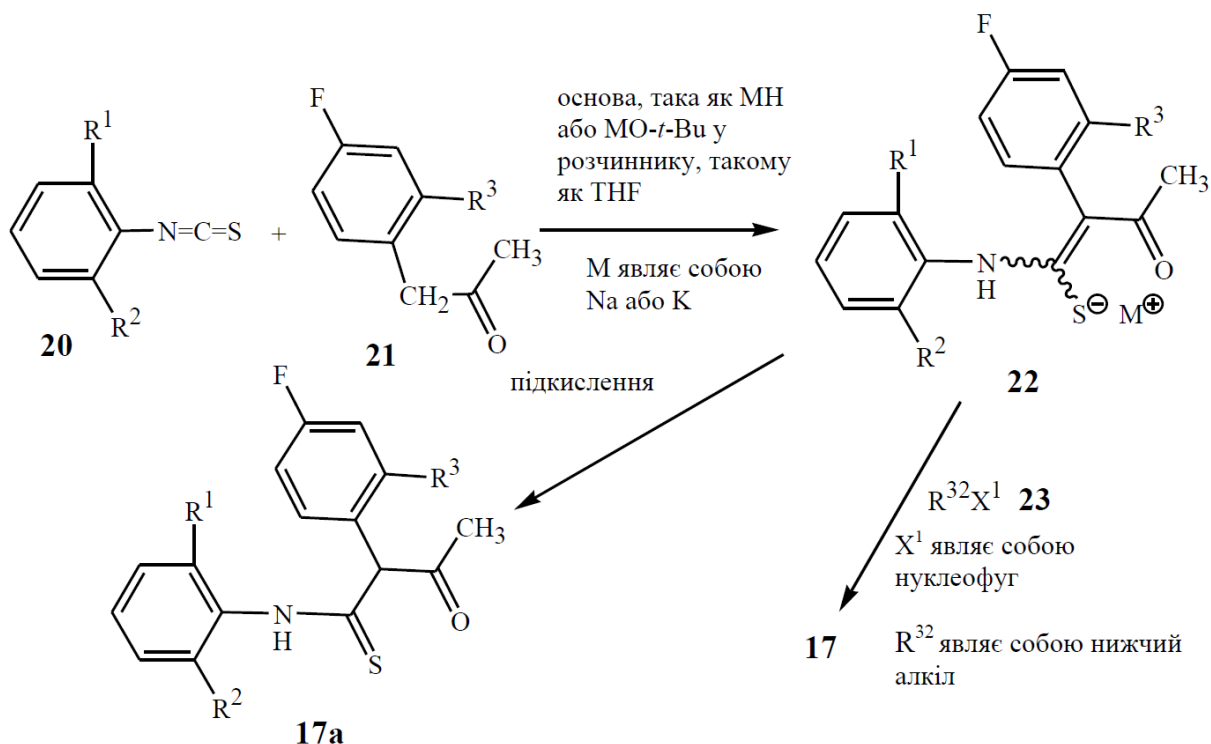
Як показано на схемі 15, сполуки формули 17 (де R^{32} являє собою Н або нижчий алкіл, такий як CH_3 , CH_2CH_3 або $(CH_2)_2CH_3$) можна одержувати за допомогою реакції відповідних сполук дитіоацеталю кетена формули 18 зі сполуками формули 19 необов'язково в присутності основи, такої як гідрид натрію або хлорид етилмагнію, у розчинниках, таких як толуол, тетрагідрофуран або диметоксиметан, при температурах, що знаходяться у діапазоні від $-10^\circ C$ до точки кипіння розчинника. Див., наприклад, J. Heterocycl. Chem. 1975, 12(1), 139. Способи, застосовувані для одержання сполук формули 18, відомі з рівня техніки.

Схема 15



Як показано на схемі 16, сполуки формули 17, де R^{32} являє собою нижчий алкіл (наприклад, метил, етил, н-пропіл), і формули 17a (тобто таутомер формули 17, де R^{32} являє собою Н) можна одержувати, починаючи з реакції конденсації відповідних ізотіоціанатних сполук формули 20 з арилацетонними сполуками формули 21 з одержанням проміжних сполук формули 22, які являють собою солі тіоамідів формули 17a. Проміжні сполуки формули 22 можна застосовувати або *in situ*, що ілюструється етапом С у прикладі 1 синтезу, або виділяти перед подальшим перетворенням, що ілюструється етапами А і В у прикладі 2 синтезу. Основи, застосовувані для одержання сполук формули 22, включають гідриди, алкоксида, гідроксида або карбонати натрію або калію, такі як гідрид натрію, трет-бутоксид калію, етоксид натрію, гідроксид калію, гідроксид натрію або карбонат калію. Амінні основи (наприклад, триетиламін або N, N-діізопропілетиламін) також можна застосовувати для здійснення конденсації сполук формул 20 і 21. Застосовуваними є численні розчинники, такі як тетрагідрофуран, етер, толуол, N, N-диметилформамід, спирти (наприклад, етанол), естери (наприклад, етилацетат або ізопропілацетат) або їх суміші. Як добре відомо з рівня техніки, розчинники вибирають, виходячи з їх сумісності з вибраною основою. Температури реакції можуть знаходитися в діапазоні від $-78^\circ C$ до точки кипіння розчинника. Однією застосовною сумішшю основи і розчинника є трет-бутоксид калію в тетрагідрофурані, до якої при температурі від -70 до $0^\circ C$ додають розчин ізотіоціанату формули 20 і карбонільної сполуки формули 21, які або поєднують в один розчин, або додають окремо, переважно при додаванні карбонільної сполуки з наступним додаванням ізотіоціанату. Сольову сполуку формули 22 можна підкисляти з утворенням кетотіоамідної сполуки формули 17a або алкілувати за допомогою $R^{32 \times 1}$ (формула 23), де R^{32} являє собою нижчий алкіл (наприклад, метил, етил, н-пропіл), і X^1 являє собою нуклеофуг (тобто групу, що відходить, у реакції нуклеофільного заміщення, таку як Br, I, $OS(O)_2CH_3$), з утворенням відповідної сполуки формули 17. Цей загальний спосіб є відомим у хімічній літературі; див., наприклад, Zhurnal Organicheskoi Khimii 1982, 18(12), 2501. Спосіб за схемою 16 для одержання невиділеної проміжної сполуки формули 17, де R^{32} являє собою метил, ілюструється етапом С у прикладі 1 синтезу. Спосіб за схемою 16 для одержання виділеної проміжної сполуки формули 22 ілюструється етапом А у прикладі 2 синтезу.

Схема 16



Кетотіоаміди формули 17a також можна одержувати, надаючи можливість відповідним кетоамідам вступати в реакцію із сульфуючими засобами, такими як реактив Лоуссона або P_2S_5 ; див., наприклад, *Helv. Chim. Act.* 1998, 81(7), 1207.

Фахівцеві в даній галузі буде зрозуміло, що різні функціональні групи можна перетворювати в інші для забезпечення різних сполук формули 1. Наприклад, проміжні сполуки для одержання сполук формули 1 можуть містити ароматичні нітрогрупи, які можна відновлювати до аміногруп і потім перетворювати за допомогою реакцій, добре відомих з рівня техніки, таких як реакція Зандмеєра, на різні галогеніди, забезпечуючи сполуки формули 1.

Вищенаведені реакції також можна в багатьох випадках здійснювати в альтернативній послідовності, такий як одержання 1Н-піразолів для застосування в реакції на схемі 2 за допомогою реакцій, які ілюструються далі для загального одержання заміщених піразолів.

Загальнови́знано, що деякі реагенти та умови реакції, описані вище для одержання сполук формули 1, можуть бути несумісні з певними функціональними групами, присутніми в проміжних сполуках. У даних випадках включення в синтез послідовностей для захисту/зняття захисту або взаємоперетворень функціональних груп допоможе в одержанні необхідних продуктів. Застосування та вибір захисних груп будуть очевидні для фахівця в галузі хімічного синтезу (див., наприклад, *Greene, T. W.; Wuts, P. G. M. Protective Groups in Organic Synthesis*, 2nd ed.; Wiley: New York, 1991). Фахівцеві в даній галузі буде зрозуміло, що в деяких випадках після введення даного реагенту, як зображено на будь-якій окремій схемі, може бути необхідним здійснення додаткових звичайних етапів синтезу, не описаних докладно, для виконання синтезу сполук формули 1. Фахівцеві в даній галузі також буде зрозуміло, що може бути необхідним виконання комбінації етапів, проілюстрованих у вищевказаних схемах, у порядку іншому, ніж передбачуваний конкретною представленою послідовністю для одержання сполук формули 1. Фахівцеві в даній галузі також буде зрозуміло, що сполуки формули 1 і проміжні сполуки, описані в даному документі, можуть бути піддані різним електрофільним, нуклеофільним, радикальним, металоорганічним реакціям, реакціям окиснення та відновлення для додавання замісників або модифікації існуючих замісників.

Без додаткового уточнення передбачається, що фахівець у даній галузі із застосуванням попереднього опису синтезу може використовувати даний винахід у повному його обсязі. Наступні приклади синтезу, таким чином, повинні тлумачитися лише як ілюстративні, а не такі, що обмежують розкриття яким-небудь чином. Етапи в наступних прикладах синтезу ілюструють процедуру для кожного етапу в загальному синтетичному перетворенні, і вихідний матеріал для кожного етапу не обов'язково повинен бути отриманий за допомогою конкретної підготовчої дії, процедура якої описується в інших етапах. Відсоткові співвідношення є ваговими за винятком сумішей хроматографічних розчинників, або якщо вказується інше. Частини та відсоткові

співвідношення для сумішей хроматографічних розчинників є об'ємними, якщо не зазначене інше. Спектри ^1H ЯМР представлені в ррт убік слабкого поля від тетраметилсилану в CDCl_3 , якщо не зазначене інше; "s" означає синглет, "br s" означає широкий синглет, "d" означає дублет, "dd" означає дублет дублетів, "t" означає триплет, "dt" означає дублет триплетів, "m" означає мультиплет.

ПРИКЛАД 1 СИНТЕЗУ

Одержання 4-(2-бром-4-фторфеніл)-N-(2-хлор-6-фторфеніл)-1,3-диметил-1H-піразол-5-аміну (сполука 4)

Етап А: одержання 1-(2-бром-4-фторфеніл)-2-пропанону

Розчин метоксиду натрію в метанолі (25 %, 34 мл, 157 ммоль) поєднували з толуолом (200 мл). Потім метанол переганяли при 90 °C із застосуванням уловлювача Діна-Старка. Після того, як розчин охолоджували до 70 °C, за допомогою крапельної лійки протягом 20 хв. додавали розчинений в етилацетаті (40 мл) 2-бром-4-фторбензолацетонітрил (21,4 г, 100 ммоль) з механічним перемішуванням. На цій стадії додавали додатковий толуол (150 мл) для полегшення перемішування об'ємного світло-рожевого осаду. Реакційну суміш вливали у воду та відокремлювали органічну фазу. Водну фазу підкисляли та екстрагували етилацетатом. Етилацетатну фазу висушували та концентрували при зниженому тиску для забезпечення проміжної сполуки α -ацетил-2-бром-4-фторбензолацетонітрилу у вигляді неочищеного масла.

Неочищене масло перемішували в сірчаній кислоті (60 %, 170 мл) і отриману суміш нагрівали зі зворотним холодильником протягом 6,5 год. Реакційну суміш потім екстрагували гексанами (2 \times 100 мл) та об'єднані гексанові екстракти промивали водою і сольовим розчином, висушували (mgso_4) і концентрували при зниженому тиску до виходу названої сполуки у вигляді жовтого масла (14,7 г), яку застосовували без додаткового очищення на етапі С.

^1H ЯМР δ 7,33 (m, 1H), 7,18 (m, 1H), 7,01 (m, 1H), 3,85 (s, 2H), 2,23 (s, 3H).

Етап В: одержання 1-хлор-3-фтор-2-ізотіоціанатобензолу

До розчину 2-хлор-6-фторбензоламіну (5,0 г, 34 ммоль) у хлорбензолі (52 мл) додавали дихлорид монотіовугільної кислоти (тіофосген) (5,1 г, 45 ммоль) і DMF (0,27 мл). Реакційну суміш нагрівали зі зворотним холодильником протягом 2 годин і потім концентрували з виходом названої сполуки у вигляді коричневого масла (6,15 г), яке застосовували на етапі С без додаткового очищення.

^1H ЯМР δ 7,18 (m, 2H), 7,07 (m, 1H).

Етап С: одержання 4-(2-бром-4-фторфеніл)-N-(2-хлор-6-фторфеніл)-1,3-диметил-1H-піразол-5-аміну

До розчину трет-бутоксиду калію (0,41 г, 3,3 ммоль) в THF (20 мл) при 0 °C додавали розчин 1-(2-бром-4-фторфеніл)-2-пропанону (тобто продукту етапу А) (0,70 г, 3,0 ммоль) в THF (10 мл) протягом 5 хвилин. Перемішування продовжували протягом 1 год., а потім температуру знижували до -10 °C. Розчин 1-хлор-3-фтор-2-ізотіоціанатобензолу (тобто продукту етапу В) (0,57 г, 3,0 ммоль) в THF (10 мл) додавали за 6 хвилин і перемішування продовжували протягом 15 хвилин для забезпечення реакційної суміші, яка містила проміжну сполуку, калієву сіль 3-(2-бром-4-фторфеніл)-4-[(2-хлор-6-фторфеніл)аміно]-4-меркапто-3-бутен-2-ону (1:1), яка являє собою калієву сіль α -ацетил-2-бром-N-(2-хлор-6-фторфеніл)-4-фторбензолетантіоаміду. Додавали йодметан (0,54 г, 3,8 ммоль) і видаляли охолоджувальну баню для забезпечення реакційної суміші, яка містила проміжну сполуку, 3-(2-бром-4-фторфеніл)-4-[(2-хлор-6-фторфеніл)аміно]-4-(метилтіо)-3-бутен-2-он. Через 5 хв. додавали воду (0,2 мл, 11 ммоль), крижану оцтову кислоту (0,53 мл, 9,1 ммоль) і метилгідазин (0,81 мл, 15 ммоль) у швидкій послідовності та нагрівали реакційну суміш зі зворотним холодильником протягом 6 год. Неочищену реакційну суміш потім концентрували при зниженому тиску та очищали за допомогою MPLC (від 0 до 100 % етилацетату в гексанах у якості елюенту) для забезпечення названого продукту у вигляді сірувато-білої твердої речовини (0,55 г).

^1H ЯМР δ 7,24 (m, 1H), 7,04 (m, 1H), 6,95 (m, 1H), 6,87 (m, 1H), 6,78 (m, 1H), 6,68 (m, 1H), 5,45 (d, 1H), 3,80 (s, 3H), 2,10 (s, 3H).

ПРИКЛАД 2

Одержання 4-(2-бром-4-фторфеніл)-N-(2,6-дифторфеніл)-1,3-диметил-1H-піразол-5-аміну (сполука 11)

Етап А: одержання калієвої солі 3-(2-бром-4-фторфеніл)-4-[(2,6-дифторфеніл)аміно]-4-меркапто-3-бутен-2-ону (1:1)

До розчину 1-(2-бром-4-фторфеніл)-2-пропанону (23,4 г, 101 ммоль) у метил-трет-бутиловому етері (300 мл), охолодженому до 6 °C за допомогою крижаної бані, додавали розчин трет-бутоксиду калію (1,0 М, 100 мл, 100 ммоль) у тетрагідрофурані за 30 хвилин. Під час додавання приблизно 90 мл розчину трет-бутоксиду калію температуру реакційної суміші

підтримували при 6–8 °С, а потім крижану баню видаляли під час додавання розчину трет-бутоксиду калію, що залишився.

Після завершення додавання розчину трет-бутоксиду калію реакційна суміш являла собою світло-жовтий розчин з температурою 12 °С. Реакційну суміш перемішували протягом 30 хв. при 12–16 °С. Реакційну суміш потім охолоджували до 3 °С і розчин 1,3-дифтор-2-ізотіоціанатобензолу (17,4 г, 102 ммоль) у метил-трет-бутиловому етері (50 мл) додавали за 20 хв., підтримуючи температуру реакційної суміші від 3 до 5 °С. Отриману в результаті жовту суспензію потім повільно підігрівали до 12 °С за 90 хв. Суміш розбавляли гексанами (100 мл) і охолоджували до 8 °С, а потім твердий продукт виділяли за допомогою фільтрування. Продукт сушили у вакуумній печі при 70 °С протягом ночі із забезпеченням названого продукту у вигляді жовтої твердої речовини (32,3 г).

¹H ЯМР (DMSO-d₆) δ 14,36 (s, 1H), 7,38 (dd, 1H), 7,22 (dd, 1H), 7,17 (m, 1H), 7,06 (dd, 1H), 6,99 (t, 2H), 1,50 (s, 3H).

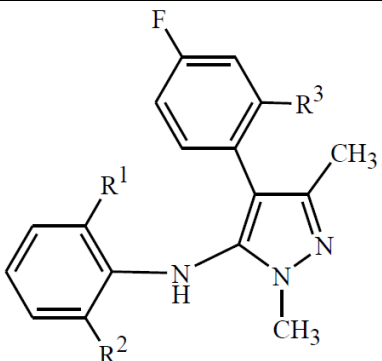
Етап В: одержання 4-(2-бром-4-фторфеніл)-N-(2,6-дифторфеніл)-1,3-диметил-1,3-диметил-1H-піразол-5-аміну

Суміш калієвої солі 3-(2-бром-4-фторфеніл)-4-[(2,6-дифторфеніл)аміно]-4-меркапто-3-бутен-2-ону (1:1) (тобто продукту етапу А) (32,3 г, 73,4 ммоль), оцтової кислоти (44 г, 73 ммоль) і метилгідразину (109 ммоль) в етанолі (200 мл) при перемішуванні нагрівали при 65 °С протягом 3 год. Потім температуру підвищували до 70 °С за 15 хв. До мутної світло-жовтої реакційної суміші додавали воду (200 мл) за 30 хв. Отриману в результаті жовту суспензію охолоджували до 8 °С за 2 год. І потім підтримували при 8 °С протягом ще 30 хв. Тверді речовини збирали фільтруванням, промивали водним етанолом (1:4 etoh–H₂O за об'ємом) і сушили у вакуумній печі при 70 °С із забезпеченням названого продукту у вигляді жовтої твердої речовини (25 г).

¹H ЯМР δ 7,23 (dd, 1H), 7,06 (dd, 1H), 6,89 (dt, 1H), 6,68 (m, 3H), 5,15 (br s, 1H), 3,81 (s, 3H), 2,11 (s, 3H).

За допомогою процедур, описаних у даному документі, разом зі способами, відомими з рівня техніки, можна одержувати сполуки, розкриті в нижченаведеній таблиці 1.

Таблица 1

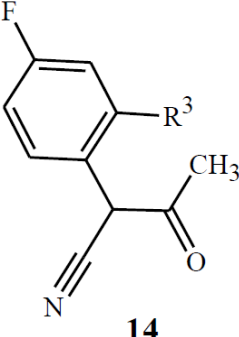
|  | | | | | |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| R ¹ | R ² | R ³ | R ¹ | R ² | R ³ |
| F | H | Cl | F | F | Cl |
| Cl | H | Cl | Cl | F | Cl |
| Br | H | Cl | Br | F | Cl |
| F | H | Br | F | F | Br |
| Cl | H | Br | Cl | F | Br |
| Br | H | Br | Br | F | Br |

У таблицях 2–5 розкриті конкретні сполуки, застосовувані в якості проміжних сполук для одержання сполук формули 1, їх N-оксидів і солей. У колонку "примітка" у цих таблицях вказуються дані про фізичні властивості (наприклад, спектри ¹H ЯМР, MS родоначальний іон(іони), температурні інтервали плавлення) для типових сполук. Масові спектри (MS) повідомляються у вигляді молекулярної ваги родоначального іону (M+1) з найвищою поширеністю ізотопу, утвореного додаванням H⁺ (молекулярна вага 1) до молекули,

спостережуваної при мас-спектрометрії із застосуванням хімічної іонізації при атмосферному тиску (AP⁺). Про присутність молекулярних іонів, які містять один або кілька ізотопів з більш високою атомною вагою при більш низькій поширеності (наприклад, ³⁷C1, ⁸¹Br), не повідомляється. У деяких випадках також повідомляється про M-1 іон.

5 Як описано для схеми 12, сполуки формули 14 є застосовуваними проміжними сполуками для одержання сполук формули 4 у якості проміжних сполук для сполук формули 1, які є застосовуваними в якості компонента (а) у композиції згідно із даним винаходом. Ілюстративними для сполук формули 14 є такі, конкретно розкриті в таблиці 2.

Таблиця 2

| | | | |
|--|----------|----------------|----------|
|  <p style="text-align: center;">14</p> | | | |
| R ³ | Примітка | R ³ | Примітка |
| Cl | 2-1 | Br | 2-2 |

Примітка 2-1: ¹H ЯМР (CDCl₃) δ 7,49 (m, 1H), 7,25 (m, 1H), 7,11 (m, 1H), 5,14 (s, 1H), 2,36 (s, 3H).

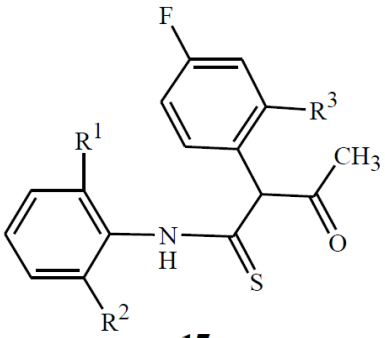
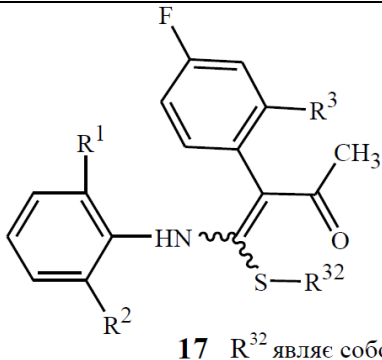
Примітка 2-2: ¹H ЯМР (CDCl₃) δ 7,49 (m, 2H), 7,41 (m, 1H), 7,17 (m, 1H), 5,20 (s, 1H), 2,35 (s, 3H).

10

Як описано для схеми 14, сполуки формули 17, у тому числі формули 17a (таутомер формули 17, де R³² являє собою H), є застосовуваними проміжними сполуками для одержання сполук формули 1, які є застосовуваними в якості компонента (а) у композиції згідно із даним винаходом. Ілюстративними для сполук формул 17 і 17a є такі, конкретно розкриті в таблиці 3a і 3b.

15

Таблиця 3а

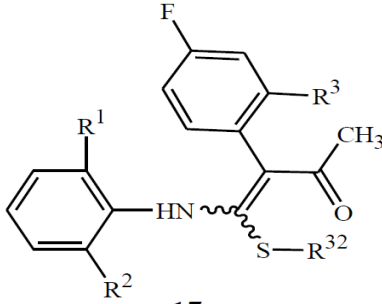
| | | | | | | | |
|---|----------------|----------------|----------|--|----------------|----------------|----------|
|  <p>17a</p> | | | |  <p>17 R³² являє собою H</p> | | | |
| R ¹ | R ² | R ³ | Примітка | R ¹ | R ² | R ³ | Примітка |
| F | H | Cl | | F | F | Cl | |
| Cl | H | Cl | | Cl | F | Cl | |
| Br | H | Cl | | Br | F | Cl | 3a-2 |
| F | H | Br | | F | F | Br | 3a-3 |
| Cl | H | Br | 3a-1 | Cl | F | Br | |
| Br | H | Br | | Br | F | Br | |

Примітка 3a-1: ¹H ЯМР (CDCl₃) δ 15,36 (s, 1H), 8,09 (d, 1H), 7,62 (br s, 1H), 7,52 (dd, 1H), 7,42 (q, 1H), 7,37 (d, 1H), 7,29 (t, 1H), 7,19 (m, 2H), 1,82 (s, 3H).

Примітка 3a-2: MS 420 (M+1). Температура плавлення 134–135 °C.

Примітка 3a-3: ¹H ЯМР (CDCl₃) δ 15,29 (s, 1H), 7,53 (dd, 1H), 7,43 (dd, 1H), 7,29 (m, 1H), 7,19 (dt, 1H), 6,95 (t, 2H), 6,82 (s, 1H), 1,81 (s, 3H).

Таблиця 3b

| | | | | | | | |
|---|----------------|----------------|----------|---|----------------|----------------|----------|
|  <p style="text-align: center;">17</p> | | | | | | | |
| R ³² являє собою CH ₃ . | | | | R ³² являє собою CH ₃ . | | | |
| R ¹ | R ² | R ³ | Примітка | R ¹ | R ² | R ³ | Примітка |
| F | H | Cl | | F | F | Cl | 3b-3 |
| Cl | H | Cl | | Cl | F | Cl | |
| Br | H | Cl | | Br | F | Cl | 3b-4 |
| F | H | Br | | F | F | Br | 3b-5 |
| Cl | H | Br | 3b-1 | Cl | F | Br | 3b-6 |
| Br | H | Br | 3b-2 | Br | F | Br | 3b-7 |
| R ³² являє собою CH ₂ CH ₃ . | | | | R ³² являє собою CH ₂ CH ₃ . | | | |
| R ¹ | R ² | R ³ | Примітка | R ¹ | R ² | R ³ | Примітка |
| F | H | Cl | | F | F | Cl | |
| Cl | H | Cl | | Cl | F | Cl | |
| Br | H | Cl | | Br | F | Cl | |
| F | H | Br | | F | F | Br | |
| Cl | H | Br | | Cl | F | Br | |
| Br | H | Br | | Br | F | Br | |
| R ³² являє собою (CH ₂) ₂ CH ₃ . | | | | R ³² являє собою (CH ₂) ₂ CH ₃ . | | | |
| R ¹ | R ² | R ³ | Примітка | R ¹ | R ² | R ³ | Примітка |
| F | H | Cl | | F | F | Cl | |
| Cl | H | Cl | | Cl | F | Cl | |
| Br | H | Cl | | Br | F | Cl | |
| F | H | Br | | F | F | Br | |
| Cl | H | Br | | Cl | F | Br | |
| Br | H | Br | | Br | F | Br | |

Примітка 3b-1: ¹H ЯМР (CDCl₃) δ 12,76 (s, 1H), 7,66 (d, 1H), 7,43 (m, 2H), 7,32 (q, 1H), 7,24 (t, 1H), 7,10 (m, 2H), 1,89 (s, 3H), 1,84 (s, 3H).

Примітка 3b-2: MS 459,8 (M+1), 457,9 (M-1).

Примітка 3b-3: MS 372,0 (M+1).

Примітка 3b-4: MS 433,8 (M+1).

Примітка 3b-5: ¹H ЯМР (CDCl₃) δ 12,53 (s, 1H), 7,42 (dd, 1H), 7,32 (dd, 1H), 7,22 (m, 1H), 7,08 (dt, 1H), 6,97 (t, 2H), 1,92 (s, 3H), 1,89 (s, 3H).

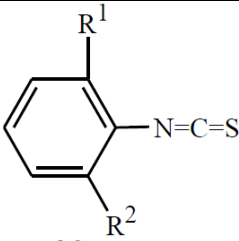
Примітка 3b-6: MS 433,8 (M+1), 431,8 (M-1).

Примітка 3b-7: MS 477,8 (M+1), 475,8 (M-1).

Як описано для схеми 16, сполуки формули 20 є застосовуваними проміжними сполуками для одержання сполук формул 17 і 17а у якості проміжних сполук для сполук формули 1, які є застосовуваними в якості компонента (а) у композиції згідно із даним винаходом. Ілюстративними для сполук формули 20 є такі, конкретно розкриті в таблиці 4.

5

Таблиця 4

|  <p style="text-align: center;">20</p> | | | | | |
|--|----------------|----------|----------------|----------------|----------|
| R ¹ | R ² | Примітка | R ¹ | R ² | Примітка |
| F | H | | F | F | |
| Cl | H | | Cl | F | 4-1 |
| Br | H | | Br | F | 4-2 |

Примітка 4-1: Див. приклад 1 синтезу, етап В для спектра ¹H ЯМР.

Примітка 4-2: ¹H ЯМР (CDCl₃) δ 7,36 (m, 1H), 7,10 (m, 1H). ¹⁹F ЯМР (CDCl₃) δ -114,93 (m, 1F).

Як описано для схеми 16, сполуки формули 22 є застосовуваними проміжними сполуками для одержання сполук формул 17 і 17а у якості проміжних сполук для сполук формули 1, які є застосовуваними в якості компонента (а) у композиції згідно із даним винаходом. Ілюстративними для сполук формули 22 є такі, конкретно розкриті в таблиці 5.

10

Таблица 5

22

М являє собою Na.

| R ¹ | R ² | R ³ | Примітка |
|----------------|----------------|----------------|----------|
| F | H | Cl | 5-1 |
| Cl | H | Cl | |
| Br | H | Cl | |
| F | H | Br | |
| Cl | H | Br | |
| Br | H | Br | |

М являє собою Na.

| R ¹ | R ² | R ³ | Примітка |
|----------------|----------------|----------------|----------|
| F | F | Cl | 5-3 |
| Cl | F | Cl | |
| Br | F | Cl | |
| F | F | Br | |
| Cl | F | Br | |
| Br | F | Br | |

М являє собою К.

| R ¹ | R ² | R ³ | Примітка |
|----------------|----------------|----------------|----------|
| F | H | Cl | 5-2 |
| Cl | H | Cl | |
| Br | H | Cl | |
| F | H | Br | |
| Cl | H | Br | |
| Br | H | Br | |

М являє собою К.

| R ¹ | R ² | R ³ | Примітка |
|----------------|----------------|----------------|----------|
| F | F | Cl | 5-3 |
| Cl | F | Cl | |
| Br | F | Cl | |
| F | F | Br | |
| Cl | F | Br | |
| Br | F | Br | |

Примітка 5-1: Температура плавлення 115-118 °С.

Примітка 5-2: ¹Н ЯМР (DMSO-d₆) δ 15,09 (s, 1H), 8,98 (d, 1H), 7,39 (d, 1H), 7,35 (d, 1H), 7,21 (dd, 1H), 7,10 (m, 2H), 6,90 (t, 1H), 1,49 (s, 3H).

Примітка 5-3: Див. приклад 2 синтезу, етап В для спектра ¹Н ЯМР.

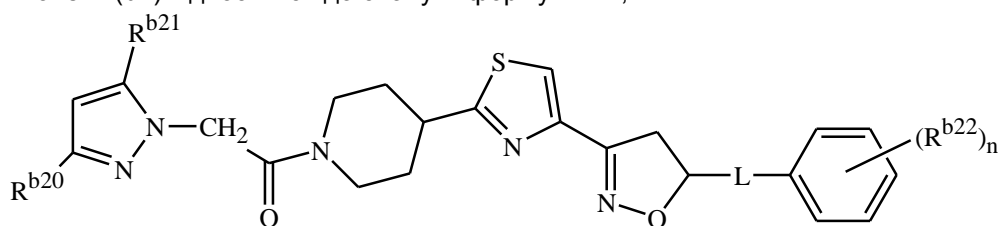
Цікаво, що 2,6-заміщені анілін-піразольні сполуки формули 1, як було виявлено, характеризуються значно поліпшеними фармакокінетичними властивостями в порівнянні з відповідними сполуками, де фенільне кільце, з'єднане з R¹ і R², має замісник, який не є воднем, у пара-положенні відносно зв'язку, що з'єднує фенільне кільце з іншою частиною молекули. Зокрема, було виявлено, що в порівнянні з пара-заміщеними аналогами сполуки формули 1 характеризуються значно зменшеним розподілом у жирі у хребетних тварин, тим самим знижуючи можливість біоаккумуляції. Більш того, крім більш сприятливих фармакокінетичних властивостей у хребетних тварин 2,6-заміщені аніліно-піразольні сполуки формули 1, де R² являє собою F, як було виявлено, зберігають украй високу активність проти грибкових хвороб рослин, таких як викликані *Septoria tritici*, якщо пара-положення у фенілі є незаміщеними. Внаслідок свого надзвичайно бажаного біологічного профілю сполуки формули 1 є вкрай застосовуваними в якості компонента (а) у комбінації з фунгіцидними сполуками компонента (б)

і необов'язково іншими біологічно активними сполуками або засобами в якості компонента (с) у композиціях згідно із даним винаходом. Більш того, проміжні сполуки, що підходять для одержання сполук формули 1, таких як сполуки формул 14, 17, 20 і 22, є, відповідно, особливо застосовуваними.

5 Фармакокінетичні властивості сполук формули 1 можна вимірювати із застосуванням широкого спектра протоколів аналізів, відомих у науці фармакології. В одному ілюстративному способі, який передбачає однократну пероральну дозу, три самці та три самки пацюків одержували однократну дозу тестованої речовини шляхом перорального зондового годування. Приблизно 0,25 мл крові збирають через хвостову вену безпосередньо перед введенням дози, а потім через 0,25, 0,5, 1, 2, 4, 8, 12, 24 години та кожні 24 години далі до вмертвіння. При вмертвінні також збирають жир, щоб визначити співвідношення жир:плазма при вмертвінні. Кров збирають у пробірки, які містять етилендіамінтетраоцтову кислоту (EDTA), і центрифугують при 2500 x г, щоб відокремити плазму від кров'яних кліток. Потім плазму екстрагують за допомогою осадження білків із застосуванням, наприклад, ацетонітрилу та планшета для осадження білків (наприклад, Strata Impact Protein Precipitation Plate, номер у каталозі CEO-7565 Phenomenex, Торранс, Каліфорнія, США), дотримуючись вказівок, передбачених для планшета. У якості альтернативи, плазму екстрагують тільки ацетонітрилом, інтенсивно перемішують (тобто перемішують із застосуванням вихрової мішалки) і центрифугують для осадження білків. Після видалення білків плазму аналізують щодо вихідної сполуки та/або метаболітів за допомогою рідинної хроматографії-мас-спектрометрії (LC/MS). Жир гомогенізують і екстрагують за допомогою органічного розчинника, такого як ацетонітрил. Екстракт потім аналізують щодо вихідної сполуки та/або метаболітів за допомогою LC/MS. Потім фармакокінетичні дані плазми аналізують із застосуванням програмного забезпечення для нелінійного моделювання (наприклад, Winnonlin™ від Pharsight, Кепі, Північна Кароліна, США) для визначення періоду напівжиття введеної сполуки в плазмі, часу після введення, коли досягається максимальна концентрація в плазмі (T_{max}), максимальної концентрації в плазмі (C_{max}) і площі під кривою плазмової концентрації (AUC). Оскільки аналіз жиру вимагає вмертвіння пацюків, дані для жиру одержують для одного моменту часу (тобто часу вмертвіння пацюка). Проте, використовуючи декількох пацюків, умертвлених через різні інтервали від часу дозування, визначають такі параметри, як C_{max} , для жиру. З використанням вищеописаного способу було виявлено, що сполуки 3, 4 і 5, викладені в таблиці індексів А, характеризуються значно зменшеним розподілом у жирі в порівнянні з відповідними сполуками, де фенільне кільце, з'єднане з R^1 і R^2 , має замісник, що не є воднем, у пара-положенні відносно зв'язку, що з'єднує фенільне кільце з іншою частиною молекули.

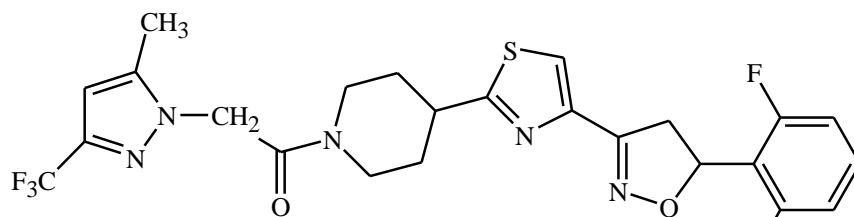
35 У композиції, яка містить (а) щонайменше одну сполуку, вибрану з формули 1, її N-оксидів і солей, з (б) щонайменше однією фунгіцидною сполукою, вибраною з компонента (б), причому компонент (б) вибраний з компонентів (b1)-(b13), тобто формул B1-B13, відповідно, у тому числі їх солей.

Компонент (b1) відноситься до сполуки формули B1,

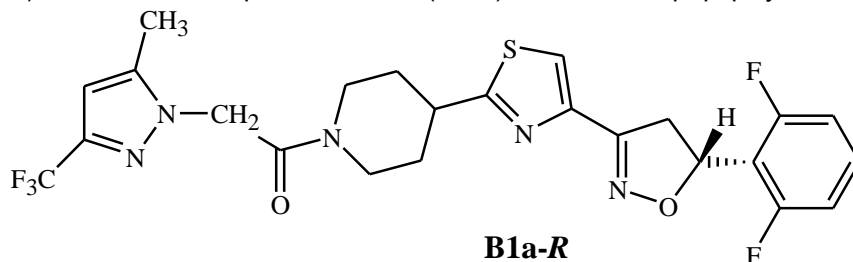


B1

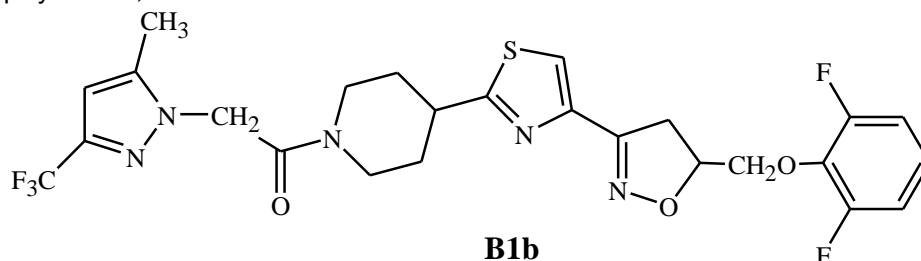
40 де R^{b20} і R^{b21} незалежно являють собою CH_3 , CF_2H або CF_3 ; кожний R^{b22} незалежно являє собою галоген або ціано; n дорівнює 0, 1, 2 або 3; і L являє собою прямий зв'язок або $-CH_2O-$, де лівий зв'язок з'єднаний з дигідроізоксазольним кільцем, а правий зв'язок з'єднаний з фенільним кільцем. Примітним в якості приклада сполуки формули B1, де L являє собою прямий зв'язок, є (b1a), сполука формули B1a,

**B1a**

яка являє собою 1-[4-[4-[5-(2,6-дифторфеніл)-4,5-дигідро-3-ізоксазоліл]-2-тіазоліл]-1-піперидиніл]-2-[5-метил-3-(трифторметил)-1H-піразол-1-іл]етанон (реєстраційний номер 1003318-67-9). Особливий інтерес становить (b1aa), R-енантіомер формули B1a-R,

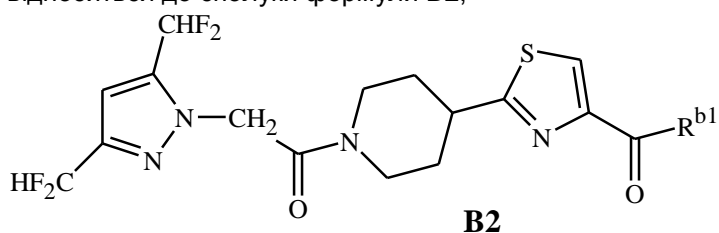
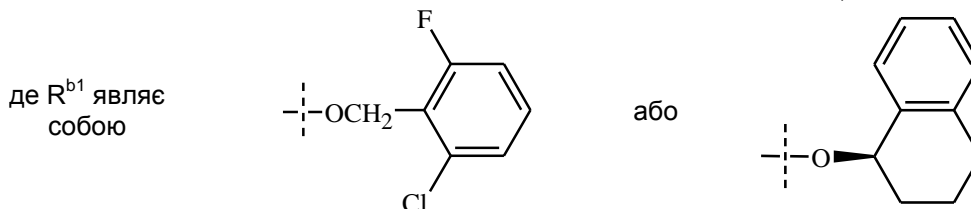
**B1a-R**

який являє собою 1-[4-[4-[5R-(2,6-дифторфеніл)-4,5-дигідро-3-ізоксазоліл]-2-тіазоліл]-1-піперидиніл]-2-[5-метил-3-(трифторметил)-1H-піразол-1-іл]етанон (реєстраційний номер 1003319-79-6). Приклади сполуки формули B1, де L являє собою -CH₂O-, включають (b1b), сполуку формули B1b,

**B1b**

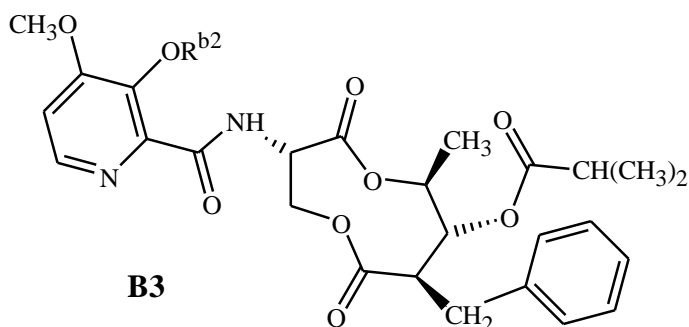
яка являє собою 1-[4-[4-[5-[(2,6-дифторфенокси)метил]-4,5-дигідро-3-ізоксазоліл]-2-тіазоліл]-1-піперидиніл]-2-[5-метил-3-(трифторметил)-1H-піразол-1-іл]етанон. Способи одержання сполук формули B1 описані в публікації патентної заявки за PCT WO 2008/013622 і патентній заявці за PCT PCT/US11/64324.

Компонент (b2) відноситься до сполуки формули B2,

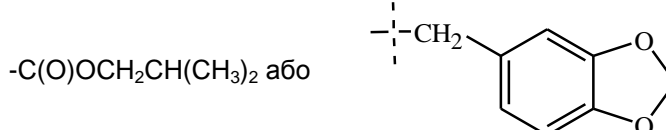
**B2**

Приклади сполуки формули B2 включають (b2a), (2-хлор-6-фторфеніл)метил-2-[1-[2-[3,5-біс(дифторметил)-1H-піразол-1-іл]ацетил]-4-піперидиніл]-4-тіазолкарбоксилат (реєстраційний номер 1299409-40-7), і (b2b), (1R)-1,2,3,4-тетрагідро-1-нафталеніл-2-[1-[2-[3,5-біс(дифторметил)-1H-піразол-1-іл]ацетил]-4-піперидиніл]-4-тіазолкарбоксилат (реєстраційний номер 1299409-42-9). Способи одержання сполук формули B2 описані в публікаціях патентних заявок за PCT WO 2009/132785 і WO 2011/051243.

Компонент (b3) відноситься до сполуки формули B3,

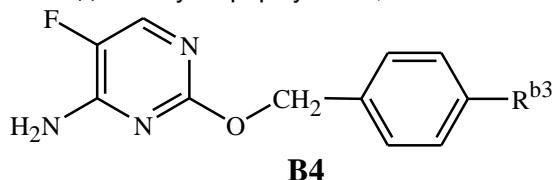


де R^{b2} являє собою $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$,



Приклади сполуки формули B3 включають (b3a), [[4-метокси-2-[[[(3S, 7R, 8R, 9S)-9-метил-8-(2-метил-1-оксопропокси)-2,6-діоксо-7-(фенілметил)-1,5-діоксонан-3-іл]аміно]карбоніл]-3-піридиніл]окси]метил-2-метилпропаноат (реєстраційний номер 517875-34-2), (b3b), (3S, 6S, 7R, 8R)-3-[[[3-(ацетилокси)-4-метокси-2-піридиніл]карбоніл]аміно]-6-метил-4,9-діоксо-8-(фенілметил)-1,5-діоксонан-7-іл-2-метилпропаноат (реєстраційний номер 234112-93-7), (b3c), (3S, 6S, 7R, 8R)-3-[[[3-[(ацетилокси)метокси]-4-метокси-2-піридиніл]карбоніл]аміно]-6-метил-4,9-діоксо-8-(фенілметил)-1,5-діоксонан-7-іл-2-метилпропаноат (реєстраційний номер 517875-31-9), (b3d), (3S, 6S, 7R, 8R)-3-[[[4-метокси-3-[(2-метилпропокси)карбоніл]окси]-2-піридиніл]карбоніл]аміно]-6-метил-4,9-діоксо-8-(фенілметил)-1,5-діоксонан-7-іл-2-метилпропаноат (реєстраційний номер 328256-72-0), і (b3e), N-[[3-(1,3-бензодіоксол-5-ілметокси)-4-метокси-2-піридиніл]карбоніл]-O-[2,5-дидезокси-3-O-(2-метил-1-оксопропіл)-2-(фенілметил)-L-арабіноноіл]-L-серин, (1→4')-лактон (реєстраційний номер 1285706-70-8).
Способи одержання сполук формули B3 описані в публікаціях патентних заявок за PCT WO 99/40081, WO 2001/014339, WO 2003/035617 і WO 2011044213.

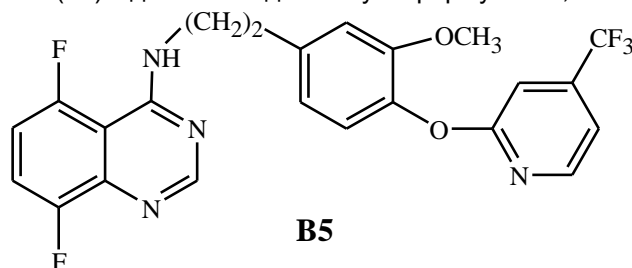
Компонент (b4) відноситься до сполуки формули B4,



де R^{b3} являє собою CH_3 або F.

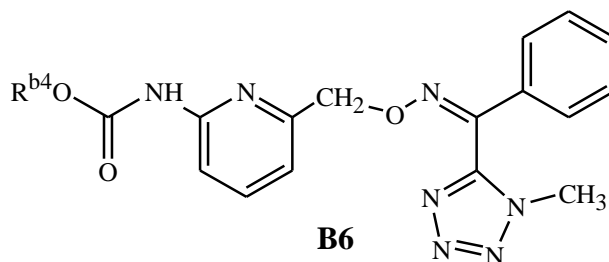
Приклади сполуки формули B4 включають (b4a), 5-фтор-2-[(4-метилфеніл)метокси]-4-піримідинамін (реєстраційний номер 1174376-25-0), і (b4b), 5-фтор-2-[(4-фторфеніл)метокси]-4-піримідинамін (реєстраційний номер 1174376-11-4). Сполуки формули B4 можна одержати за допомогою способів, описаних у публікації патентної заявки за PCT WO 2009/094442.

Компонент (b5) відноситься до сполуки формули B5,



яка являє собою 5,8-дифтор-N-[2-[3-метокси-4-[[4-(трифторметил)-2-піридиніл]окси]феніл]етил]-4-хіназолінамін (реєстраційний номер 1210070-31-7). Сполуку формули B5 можна одержати за допомогою способів, описаних у публікації патентної заявки за PCT WO 2010/025451.

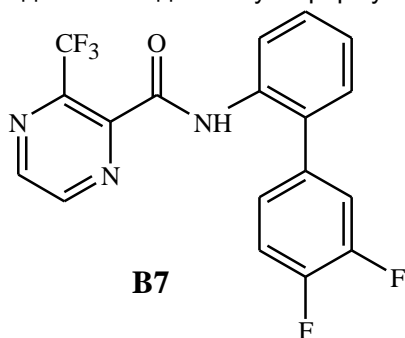
Компонент (b6) відноситься до сполуки формули B6,



де R^{b4} являє собою $-(CH_2)_4CH_3$, $-C(CH_3)_3$ або $-(CH_2)_2C\equiv CH$.

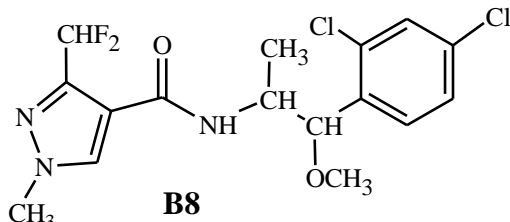
Приклади сполуки формули B6 включають (b6a), пентил-[6-[[[(Z)-[(1-метил-1H-тетразол-5-іл)фенілметил]аміно]окси]метил]-2-піридиніл]карбамат (реєстраційний номер 500207-05-6),
 5 (b6b), 1,1-диметилетил-N-[6-[[[(Z)-[(1-метил-1H-тетразол-5-іл)фенілметил]аміно]окси]метил]-2-піридиніл]карбамат (реєстраційний номер 500207-04-5), і (b6c), 3-бутин-1-іл-N-[6-[[[(Z)-[(1-метил-1H-тетразол-5-іл)фенілметил]аміно]окси]метил]-2-піридиніл]карбамат (реєстраційний номер 1202946-82-4). Сполуки формули B6 можна одержати за допомогою способів, описаних у публікації патентної заявки за PCT WO 2003/016303.

Компонент (b7) відноситься до сполуки формули B7,



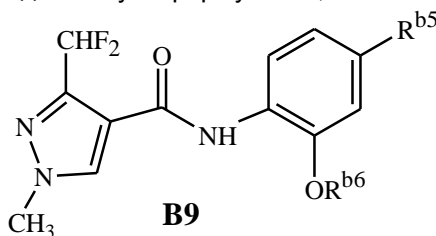
яка являє собою N-(3',4'-дифтор[1,1'-біфеніл]-2-іл)-3-(трифторметил)-2-піразинкарбоксамід (реєстраційний номер 942515-63-1). Сполуку формули B7 можна одержати за допомогою способів, описаних у публікації патентної заявки за PCT WO 2007/072999.

Компонент (b8) відноситься до сполуки формули B8,



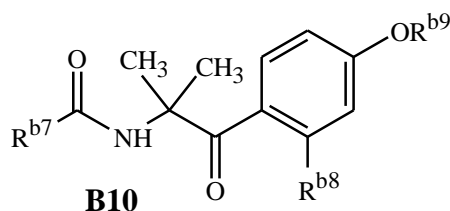
яка являє собою N-[2-(2,4-дихлорфеніл)-2-метокси-1-метилетил]-3-(дифторметил)-1-метил-1H-піразол-4-карбоксамід (реєстраційний номер 1092400-95-7). Сполуку формули B8 можна одержати за допомогою способів, описаних у публікації патентної заявки за PCT WO 2008/148570.

Компонент (b9) відноситься до сполуки формули B9,

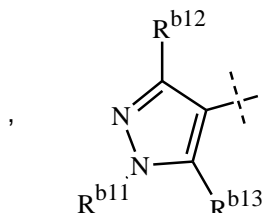
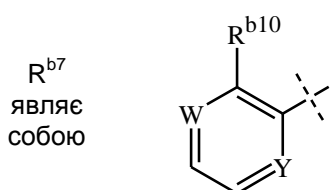


де R^{b5} являє собою H або F, і R^{b6} являє собою $-CF_2CHFCF_3$ або $-CF_2CF_2H$. Прикладами сполуки формули B9 є (b9a), 3-(дифторметил)-N-[4-фтор-2-(1,1,2,3,3,3-гексафторпропокси)феніл]-метил-1H-піразол-4-карбоксамід (реєстраційний номер 1172611-40-3), і (b9b), 3-(дифторметил)-1-метил-N-[2-(1,1,2,2-тетрафторетокси)феніл]-1H-піразол-4-карбоксамід (реєстраційний номер 923953-98-4). Сполуки формули B9 можна одержати за допомогою способів, описаних у публікації патентної заявки за PCT WO 2007/017450.

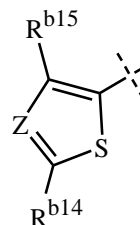
Компонент (b10) відноситься до сполуки формули B10,



де



або



;

R^{b8} являє собою H, галоген або C_1-C_2 алкіл;

R^{b9} являє собою C_1-C_8 алкіл, C_1-C_8 галогеналкіл або C_2-C_8 алкоксіалкіл;

5 R^{b10} являє собою галоген, C_1-C_2 алкіл або C_1-C_2 галогеналкіл;

R^{b11} являє собою галоген, C_1-C_2 алкіл або C_1-C_2 галогеналкіл;

R^{b12} являє собою C_1-C_2 алкіл;

R^{b13} являє собою H, галоген або C_1-C_2 алкіл;

10 R^{b14} являє собою C_1-C_2 алкіл або C_1-C_2 галогеналкіл;

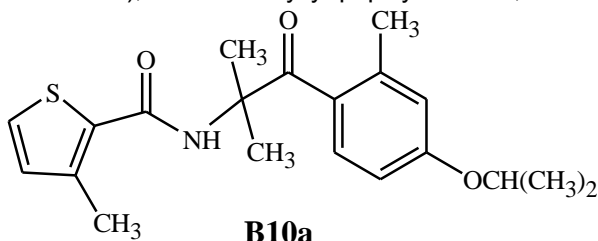
R^{b15} являє собою H, C_1-C_2 алкіл або C_1-C_2 галогеналкіл;

W являє собою CH або N;

Y являє собою CH або N; i

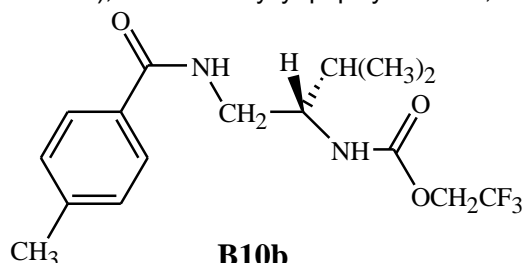
Z являє собою CH або N.

15 Компонент (b10a) відноситься до ізофетаміду (IKF-5411), який являє собою N-[1,1-диметил-2-[2-метил-4-(1-метилетокси)феніл]-2-оксоетил]-3-метил-2-тіофенкарбоксамід (реєстраційний номер 875915-78-9), тобто сполуку формули B10a,



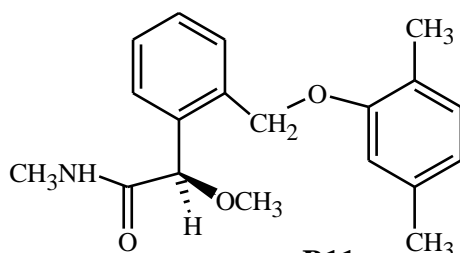
Дану сполуку, а також сполуки компонента (b10) можна одержати за допомогою способів, описаних у публікаціях патентних заявок за PCT WO 2006/016708 і WO 2007/069777.

20 Компонент (b10b) відноситься до толпрокарбу (MTF-0301), який являє собою 2,2,2-трифторетил-N-[(1S)-2-метил-1-[[[4-метилбензоїл]аміно]метил]пропіл]карбамат (реєстраційний номер 911499-62-2), тобто сполуку формули B10b,



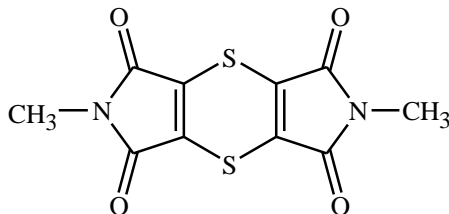
Дану сполуку можна одержати за допомогою способів, описаних у публікації патентного документа США 2007/0049635 A1.

Компонент (b11) відноситься до сполуку формули B11,

**B11**

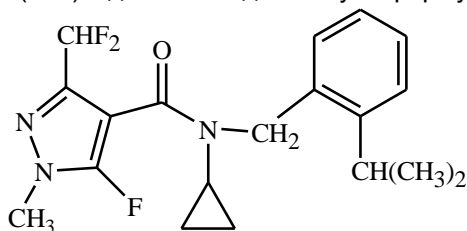
яка являє собою (αR)-2-[(2,5-диметилфенокс)метил]-α-метокси-N-метилбензолацетамід (реєстраційний номер 394657-24-0). Сполуку формули B11 можна одержати за допомогою способів, описаних у публікації патентної заявки за PCT WO 95/27693.

Компонент (b12) відноситься до сполуки формули B12,

**B12**

5 яка являє собою 2,6-диметил-1H, 5H-[1,4]дитііно[2,3-с:5,6-с']дипірол-1,3,5,7(2H, 6H)-тетрон (реєстраційний номер 16114-35-5). Сполуку формули B12 можна одержати за допомогою способів, описаних у патенті США №3364229.

Компонент (b13) відноситься до сполуки формули B13,

**B13**

10 яке являє собою N-циклопропіл-3-(дифторметил)-5-фтор-1-метил-N-[[2-(1-метилетил)феніл]метил]-1H-піразол-4-карбоксамід (реєстраційний номер 1255733-83-5). Сполуку формули B13 можна одержати за допомогою способів, описаних у публікації патентної заявки за [PCT WO 2010/130767].

Описані вище композиції, які містять комбінацію (а) щонайменше однієї сполуки, вибраної зі сполук формули 1, у тому числі їх N-оксидів і солей, разом з (b) щонайменше одним фунгіцидним компонентом, вибраним з формул B1-B13, у тому числі їх солей, як правило, будуть забезпечувати поліпшений контроль (тобто запобігання та/або лікування) хвороби рослин внаслідок синергічних внесків компонентів (а) і (b). Поліпшений контроль хвороби рослин може проявлятися через більш широкий спектр або більшу тривалість контролю хвороби рослин або вповільнення розвитку стійкості. Внески компонентів (а) і (b) можуть бути взаємодоповнюючими або навіть більш ніж доповнюючими внаслідок синергічної взаємодії.

Даний винахід також відноситься до фунгіцидних композицій, які містять: (а) щонайменше одну сполуку, вибрану зі сполук формули 1, (b) щонайменше одну фунгіцидну сполуку, вибрану з формул B1-B13, описаних вище, та які додатково містять (с) щонайменше одну додаткову сполуку або засіб, який є біологічно активним. Отже, композиції компонента (а) з компонентом (b) можна додатково змішувати з (с) одним або декількома іншими біологічно активними сполуками або засобами, у тому числі інсектицидами, нематоцидами, бактерицидами, акарицидами, гербіцидами, антидотами гербіцидів, регуляторами росту, такими як інгібітори линяння комах, і стимуляторами вкорінення, хемотрилізаторами, хімічними сигнальними речовинами, репелентами, аттрактантами, феромонами, стимуляторами живлення, живильними речовинами рослин, іншими біологічно активними сполуками або ентомопатогенними бактеріями, вірусами або грибами для утворення багатокомпонентного пестициду, що дає навіть більш широкий спектр сільськогосподарського захисту. Загальні посилання для цих сільськогосподарських захисних засобів включають [The Pesticide Manual, 13th Edition, C. D. S. Tomlin, Ed., British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, U.K., 2003; і The Biopesticide Manual,

2nd Edition, L. G. Copping, Ed., British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, U.K., 2001].

Більш конкретний аспект відноситься до зазначеної фунгіцидної композиції, де компонент (с) включає щонайменше одну додаткову сполуку, яка являє собою фунгіцид (тобто додаткову фунгіцидну сполуку). У композиції згідно із даним винаходом додаткові фунгіцидні сполуки в компоненті (с), як правило, вибрані із групи, що складається з (с1) метилбензимидазолкарбаматних (МБС) фунгіцидів; (с2) дикарбоксимідних фунгіцидів; (с3) фунгіцидів-інгібіторів деметилування (DMI); (с4) феніламідних фунгіцидів; (с5) амін/морфолінових фунгіцидів; (с6) фунгіцидів-інгібіторів біосинтезу фосфоліпідів; (с7) карбоксамідних фунгіцидів; (с8) гідроксі(2-аміно-)піримідинових фунгіцидів; (с9) анілінопіримідинових фунгіцидів; (с10) N-фенілкарбаматних фунгіцидів; (с11) фунгіцидів-інгібіторів зовнішньої хінон-зв'язуючої ділянки (QoI); (с12) фенілпірольних фунгіцидів; (с13) хінолінових фунгіцидів; (с14) фунгіцидів-інгібіторів перекисного окиснення ліпідів; (с15) фунгіцидів-інгібіторів біосинтезу меланіну, що впливають на редуктазу (MBI-R); (с16) фунгіцидів-інгібіторів біосинтезу меланіну, що впливають на дегідратазу (MBI-D); (с17) гідроксіанілідних фунгіцидів; (с18) фунгіцидів-інгібіторів сквален-епоксидази; (с19) поліоксисинових фунгіцидів; (с20) фенілсечовинних фунгіцидів; (с21) фунгіцидів-інгібіторів внутрішньої хінон-зв'язуючої ділянки (Qil); (с22) бензамідних фунгіцидів; (с23) антибіотичних фунгіцидів на основі енопірануронової кислоти; (с24) гексопіранозильних антибіотичних фунгіцидів; (с25) глюкопіранозильних антибіотичних фунгіцидів, що впливають на синтез білка; (с26) глюкопіранозильних антибіотичних фунгіцидів, що впливають на трегалазу та біосинтез інозиту; (с27) ціаноацетамідоксимових фунгіцидів; (с28) карбаматних фунгіцидів; (с29) фунгіцидів, що роз'єднують окисне фосфорилування; (с30) фунгіцидів на основі органічних сполук олова; (с31) фунгіцидів на основі карбонових кислот; (с32) гетероароматичних фунгіцидів; (с33) фосфонатних фунгіцидів; (с34) фунгіцидів на основі фталамової кислоти; (с35) бензотриазинових фунгіцидів; (с36) бензол-сульфонамідних фунгіцидів; (с37) піридазинових фунгіцидів; (с38) тіофен-карбоксамідних фунгіцидів; (с39) піримідинамідних фунгіцидів; (с40) фунгіцидів на основі амідів карбонових кислот (CAA); (с41) тетрациклінових антибіотичних фунгіцидів; (с42) тіокарбаматних фунгіцидів; (с43) бензамідних фунгіцидів; (с44) фунгіцидів для індукції захисту рослини-хазяїна; (с45) фунгіцидів з контактною активністю, що діють на численні ділянки; (с46) інших фунгіцидів, ніж фунгіциди з компонента (а) і компонентів (с1)-(с45); і солей сполук (с1)-(с46).

Примітними є варіанти здійснення фунгіцидної композиції, де компонент (с) включає щонайменше одну фунгіцидну сполуку з кожної із двох різних груп, вибраних з (с1)-(с46).

"Метилбензимидазолкарбаматні (МБС) фунгіциди (с1)" (FRAC (Міжнародний комітет зі стійкості до фунгіцидів) код 1) інгібують мітоз за допомогою зв'язування з β -тубуліном під час збирання мікротрубочок. Інгібування збирання мікротрубочок може порушувати поділ клітин, транспорт усередині клітини та структуру клітини. Метилбензимидазолкарбаматні фунгіциди включають бензимидазольні та тіофанатні фунгіциди. Бензимидазольні включають беноміл, карбендазим, фуберидазол та тіабендазол. Тіофанати включають тіофанат і тіофанат-метил.

"Дикарбоксимідні фунгіциди (с2)" (FRAC код 2), як вважають, інгібують перекисне окиснення ліпідів у грибів за допомогою впливу на NADH цитохром с редуктазу. Приклади включають хлзолінат, іпродіон, процимідон та вінклозолін.

"Фунгіциди-інгібітори деметилування (DMI) (с3)" (FRAC код 3) інгібують C14-деметилазу, яка відіграє роль в утворенні стеролів. Стероли, такі як ергостерол, необхідні для структури та функції мембрани, що робить їх незамінними для розвитку функціональних клітинних стінок. Отже, вплив цих фунгіцидів приводить до ненормального росту та, в остаточному підсумку, загибелі чутливих грибів. DMI-фунгіциди походять із декількох хімічних класів: азоли (у тому числі триазоли та імідазоли), піримідини, піперазини та піридини. Триазоли включають азаконазол, бітертанол, бромуконазол, ципроконазол, дифеноконазол, диніконазол (у тому числі диніконазол-М), епоксиконазол, етаконазол, фенбуконазол, флуквінказол, флузілазол, флутриафол, гексаконазол, імібенконазол, іпконазол, метконазол, міклобутаніл, пенконазол, пропіконазол, протіконазол, квінконазол, симеконазол, тебуконазол, тетраконазол, триадимефон, триадименол, тритиконазол і уніконазол. Імідазоли включають клотримазол, еконазол, імазаліл, ізоконазол, міконазол, окспоконазол, прохлораз, пефуразоат і трифлумізол. Піримідини включають фенаримол, нуаримол і триаримол. Піперазини включають трифорин. Піридини включають бутіобат і пірифенокс. Біохімічні дослідження показали, що всі з вищезгаданих фунгіцидів являють собою DMI-фунгіциди, як описано [K. H. Kuck et al. в Modern Selective Fungicides-Properties, Applications i Mechanisms of Action, H. Lyr (Ed.), Gustav Fischer Verlag: New York, 1995, 205-258].

"Феніламідні фунгіциди (с4)" (FRAC код 4) являють собою специфічні інгібітори РНК-

полімерази у грибів класу ооміцетів. Чутливі гриби, піддані дії даних фунгіцидів, проявляють знижену здатність включати уридин у рРНК. Росту і розвитку чутливих грибів запобігають шляхом дії цього класу фунгіцидів. Феніламідні фунгіциди включають ацилаланінові, оксазолідинонові та бутиролактонові фунгіциди. Ацилаланіни включають беналаксил, беналаксил-М, фуралаксил, металаксил, металаксил-М (також відомий як мефеноксам). Оксазолідинони включають оксадиксил. Бутиролактони включають офурас.

"Амін/морфолінові фунгіциди (с5)" (FRAC код 5) інгібують дві цільові ділянки в біосинтетичному шляху стеролів, $\Delta^8 \rightarrow \Delta^7$ ізомеразу та Δ^{14} редуктазу. Стероли, такі як ергостерол, необхідні для структури та функції мембрани, що робить їх незамінними для розвитку функціональних клітинних стінок. Отже, вплив цих фунгіцидів приводить до ненормального росту та, в остаточному підсумку, загибелі чутливих грибів. Амін/морфолінові фунгіциди (також відомі як не-DMI інгібітори біосинтезу стеролу) включають морфолінові, піперидинові та спірокеталь-амінові фунгіциди. Морфоліни включають альдиморф, додеморф, фенпропіморф, тридеморф та триморфамід. Піперидини включають фенпропідин і піпералін. Спірокеталь-аміни включають спіроксамін.

"Фунгіциди-інгібітори біосинтезу фосфоліпідів (с6)" (FRAC код 6) інгібують ріст грибів, впливаючи на біосинтез фосфоліпідів. Фунгіциди, що діють на біосинтез фосфоліпідів, включають фосфоротіолатні та дитіоланові фунгіциди. Фосфоротіолати включають едифенфос, іпробенфос і піразофос. Дитіолани включають ізопротіолан.

"Карбоксамідні фунгіциди (с7)" (FRAC код 7) інгібують комплекс II (сукцинатдегідрогеназний) дихання грибів шляхом руйнування ключового ферменту в циклі Кребса (TCA цикл), названого сукцинатдегідрогеназа. Інгібування дихання блокує утворення у грибі АТФ і в такий спосіб інгібує ріст і розмноження. Карбоксамідні фунгіциди включають бензамід, фуранкарбоксамід, оксатіінкарбоксамід, тiazолкарбоксамід, піразолкарбоксамід і піридинкарбоксамід. Бензаміди включають беноданіл, флутоланіл і мепроніл. Фуранкарбоксаміди включають фенфурам. Оксатіінкарбоксаміди включають карбоксин і оксикарбоксин. Тiazолкарбоксаміди включають тифлузамід. Піразолкарбоксаміди включають біксафен, фураметпір, ізопіразам, флуксапіроксад, пентіопірад, седаксан (N-[2-(1S, 2R)-[1,1'-біциклопропіл]-2-ілфеніл]-3-(дифторметил)-1-метил-1H-піразол-4-карбоксамід) і пенфлуфен (N-[2-(1,3-диметилбутил)феніл]-5-фтор-1,3-диметил-1H-піразол-4-карбоксамід) (публікації патентної заявки за РСТ WO 2003/010149). Піридинкарбоксаміди включають боскалід.

"Гідроксі(2-аміно-)піримідинові фунгіциди (с8)" (FRAC код 8) інгібують синтез нуклеїнових кислот за допомогою дії на аденозиндезаміназу. Приклади включають бупіримат, диметиримол і етиримол.

"Анілінопіримідинові фунгіциди (с9)" (FRAC код 9), як вважають, інгібують біосинтез амінокислоти метіоніну та порушують секрецію гідролітичних ферментів, які лізують клітини рослини під час інфекції. Приклади включають ципродиніл, мепаніпірим та піриметаніл.

"N-фенілкарбаматні фунгіциди (с10)" (FRAC код 10) інгібують мітоз за допомогою зв'язування з β -тубуліном та порушення збирання мікротрубочок. Інгібування збирання мікротрубочок може порушувати поділ клітин, транспорт усередині клітини та структуру клітини. Приклади включають діетофенкарб.

"Фунгіциди-інгібітори зовнішньої хінон-зв'язуючої ділянки (QoI) (с11)" (FRAC код 11) інгібують комплекс III мітохондріального дихання у грибів, діючи на убихінолоксидазу. Окиснення убихінолу блокується в "зовнішній хінон-зв'язуючій" (Q_o) ділянці цитохром bc_1 -комплексу, який розташований у внутрішній мітохондріальній мембрані грибів. Інгібування мітохондріального дихання перешкоджає нормальному росту та розвитку грибів. Фунгіциди-інгібітори зовнішньої хінон-зв'язуючої ділянки включають метоксіакрилатні, метоксикарбаматні, оксиміноацетатні, оксиміноацетамідні та дигідродіоксазинові фунгіциди (спільно також відомі як стробілуринові фунгіциди) і оксазолідіндіонові, імідазолінонові та бензилкарбаматні фунгіциди. Метоксіакрилати включають азоксистробін, енестробурин (SYP-Z071) і пікоксистробін. Метоксикарбамати включають піраклостробін і піраметостробін. Оксиміноацетати включають крезоксим-метил, піраоксистробін і трифлуксистробін. Оксиміноацетаміди включають димоксистробін, метоміностробін, орисастробін і α -(метоксііміно)-N-метил-2-[[[1-[3-(трифторметил)феніл]етоксі]іміно]метил]бензолацетамід. Дигідродіоксазини включають флуоксастробін. Оксазолідіндіони включають фамоксадон. Імідазолінони включають фенамідон. Бензилкарбамати включають пірибенкарб.

"Фенілпірольні фунгіциди (с12)" (FRAC код 12) інгібують MAP-протеїнкіназу, асоційовану з осмотичною сигнальною трансдукцією у грибів. Фенпіклоніл та флудіоксоніл є прикладами цього класу фунгіцидів.

"Хінолінові фунгіциди (с13)" (FRAC код 13), як вважають, інгібують сигнальну трансдукцію,

діючи на G-білки в ранній передачі сигналу в клітині. Як було показано, вони впливають на проростання та/або утворення апресорію в грибів, що викликає справжню борошністу росу. Квіноксифен є прикладом цього класу фунгіцидів.

"Фунгіциди-інгібітори перекисного окиснення ліпідів (c14)" (FRAC код 14), як вважають, інгібують перекисне окиснення ліпідів, що порушує синтез мембрани в грибів. Члени цього класу, такі як етридіазол, також можуть порушувати інші біологічні процеси, такі як дихання і біосинтез меланіну. Фунгіциди, які діють на перекисне окиснення ліпідів, включають фунгіциди на основі ароматичних вуглеводнів і 1,2,4-тіадіазольні фунгіциди. Ароматичні вуглеводні включають біфеніл, хлороніб, диклоран, квінтозен, текназен і толклофос-метил. 1,2,4-Тіадіазоли включають етридіазол.

"Фунгіциди-інгібітори біосинтезу меланіну, що впливають на редуктазу (MBI-R) (c15)" (FRAC код 16.1) інгібують етап відновлення нафталу в біосинтезі меланіну. Меланін потрібний для інфікування рослини-хазяїна деякими грибами. Фунгіциди-інгібітори біосинтезу меланіну, що впливають на редуктазу, включають ізобензофуранони, піролхінолінони та триазолобензотіазолові фунгіциди. Ізобензофуранони включають фталід. Піролхінолінони включають піроквілон. Триазолобензотіазоли включають трициклазол.

"Фунгіциди-інгібітори біосинтезу меланіну, що впливають на дегідратазу (MBI-D) (c16)" (FRAC код 16.2) інгібують сциталондегідратазу в біосинтезі меланіну. Меланін потрібний для інфікування рослини-хазяїна деякими грибами. Фунгіциди-інгібітори біосинтезу меланіну, що впливають на дегідратазу, включають циклопропанкарбоксамідні, карбоксамідні та пропіонамідні фунгіциди. Циклопропанкарбоксаміди включають карпропамід. Карбоксаміди включають диклоцимет. Пропіонаміди включають феноксаніл.

"Гідроксіанілідні фунгіциди (c17)" (FRAC код 17) інгібують C4-деметилазу, яка відіграє роль в утворенні стеролів. Приклади включають фенгексамід.

"Фунгіциди-інгібітори сквален-епоксидази (c18)" (FRAC код 18) інгібують сквален-епоксидазу в шляху біосинтезу ергостеролу. Стероли, такі як ергостерол, необхідні для структури та функції мембрани, що робить їх незамінними для розвитку функціональних клітинних стінок. Отже, вплив цих фунгіцидів приводить до ненормального росту та, в остаточному підсумку, загибелі чутливих грибів. Фунгіциди-інгібітори сквален-епоксидази включають тіокарбаматні та аліламінові фунгіциди. Тіокарбамати включають пірибутикарб. Аліламіни включають нафтифін і тербінафін.

"Поліоксисині фунгіциди (c19)" (FRAC код 19) інгібують хітинсинтазу. Приклади включають поліоксин.

"Фенілсечовинні фунгіциди (c20)" (FRAC код 20), як вважають, порушують поділ клітин. Приклади включають пенцикурон.

"Фунгіциди-інгібітори внутрішньої хінон-зв'язуючої ділянки (Qil) (c21)" (FRAC код 21) інгібують комплекс III мітохондріального дихання у грибів, впливаючи на убіхінолредуктазу. Відновлення убіхінолу блокується у "внутрішній хінон-зв'язуючий" (Q_i) ділянці цитохром bc₁-комплексу, який розташований у внутрішній мітохондріальній мембрані грибів. Інгібування мітохондріального дихання перешкоджає нормальному росту та розвитку грибів. Фунгіциди-інгібітори внутрішньої хінон-зв'язуючої ділянки включають ціаноімідазолові та сульфамойлтриазолові фунгіциди. Ціаноімідазоли включають ціазофамід. Сульфамойлтриазоли включають амісулбром.

"Бензамідні фунгіциди (c22)" (FRAC код 22) інгібують мітоз за допомогою зв'язування з β-тубуліном і порушення збирання мікротрубочок. Інгібування збирання мікротрубочок може порушувати поділ клітин, транспорт усередині клітини та структуру клітини. Приклади включають зоксамід.

"Антибіотичні фунгіциди на основі енопірануронової кислоти (c23)" (FRAC код 23) інгібують ріст грибів, впливаючи на біосинтез білка. Приклади включають бластицидин-S.

"Гексопіранозильні антибіотичні фунгіциди (c24)" (FRAC код 24) інгібують ріст грибів, впливаючи на біосинтез білка. Приклади включають касугаміцин.

"Глюкопіранозильні антибіотичні фунгіциди, що впливають на синтез білка (c25)" (FRAC код 25) інгібують ріст грибів, впливаючи на біосинтез білка. Приклади включають стрептоміцин.

"Глюкопіранозильні антибіотичні фунгіциди, що впливають на трегалазу та біосинтез інозиту (c26)" (FRAC код 26) інгібують трегалазу в шляху біосинтезу інозиту. Приклади включають валідаміцин.

"Ціаноацетамідоксимові фунгіциди (c27)" (FRAC код 27) включають цимоксаніл.

"Карбаматні фунгіциди (c28)" (FRAC код 28) розглядають як інгібітори росту грибів, що діють на численні ділянки. Вони, як припускають, впливають на синтез жирних кислот у клітинних мембранах, що потім порушує проникність клітинної мембрани. Пропамокарб, йодокарб і протіокарб є прикладами цього класу фунгіцидів.

"Фунгіциди, що роз'єднують окисне фосфорилування (с29)" (FRAC код 29) інгібують дихання грибів за допомогою роз'єднання окисного фосфорилування. Інгібування дихання перешкоджає нормальному росту та розвитку грибів. Цей клас включає 2,6-динітроаніліни, такі як флуазинам, піримідонгідразони, такі як феримзон, і динітрофенілкротонати, такі як динокап, мептилдинокап і бінапакрил.

"Фунгіциди на основі органічних сполук олова (с30)" (FRAC код 30) інгібують аденозинтрифосфат (АТФ) синтазу в шляху окисного фосфорилування. Приклади включають фентинацетат, фентинхлорид і фентингідроксид.

"Фунгіциди на основі карбонових кислот (с31)" (FRAC код 31) інгібують ріст грибів, впливаючи на топоізомеразу дезоксирибонуклеїнової кислоти (ДНК) типу II (гіразу). Приклади включають оксолінову кислоту.

"Гетероароматичні фунгіциди (с32)" (FRAC код 32), як вважають, порушують синтез ДНК/рибонуклеїнової кислоти (РНК). Гетероароматичні фунгіциди включають ізоксазолі та ізотіазоліони фунгіциди. Ізоксазоли включають гімексазол, а ізотіазоліони включають октилінон.

"Фосфонатні фунгіциди (с33)" (FRAC код 33) включають фосфористу кислоту і її різні солі, у тому числі фосетил-алюміній.

"Фунгіциди на основі фталаманої кислоти (с34)" (FRAC код 34) включають теклофталам.

"Бензотриазині фунгіциди (с35)" (FRAC код 35) включають триазоксид.

"Бензол-сульфонамідні фунгіциди (с36)" (FRAC код 36) включають флусульфамід.

"Піридазинонові фунгіциди (с37)" (FRAC код 37) включають дикломезин.

"Тіофен-карбоксамідні фунгіциди (с38)" (FRAC код 38), як вважають, порушують утворення АТФ. Приклади включають силтіофам.

"Піримідинамідні фунгіциди (с39)" (FRAC код 39) інгібують ріст грибів, впливаючи на біосинтез фосфоліпідів, і включають дифлуметорим.

"Фунгіциди на основі амідів карбонових кислот (САА) (с40)" (FRAC код 40), як вважають, інгібують біосинтез фосфоліпідів і утворення клітинної стінки. Інгібування цих процесів перешкоджає росту та призводить до загибелі цільового гриба. Фунгіциди на основі амідів карбонових кислот включають фунгіциди на основі амідів коричної кислоти, валінамідкарбаматні фунгіциди та фунгіциди на основі амідів мигдальної кислоти. Аміді коричної кислоти включають диметоморф і флуморф. Валінамідкарбамати включають бентіавалікарб, бентіавалікарб-ізопропіл, іпровалікарб і валіфеналат (валіфенал). Аміді мигдальної кислоти включають мандипропамід, N-[2-[4-[[3-(4-хлорфеніл)-2-пропін-1-іл]окси]-3-метоксифеніл]етил]-3-метил-2-[(метилсульфоніл)аміно]бутанамід і N-[2-[4-[[3-(4-хлорфеніл)-2-пропін-1-іл]окси]-3-метоксифеніл]етил]-3-метил-2-[(етилсульфоніл)аміно]бутанамід.

"Тетрациклінові антибіотичні фунгіциди (с41)" (FRAC код 41) інгібують ріст грибів, впливаючи на комплекс 1 нікотинамідаденіндинуклеотид (NADH) оксидоредуктази. Приклади включають окситетрациклін.

"Тіокарбаматні фунгіциди (с42)" (FRAC код 42) включають метасульфокарб.

"Бензамідні фунгіциди (с43)" (FRAC код 43) інгібують ріст грибів за допомогою делокалізації спектрин-подібних білків. Приклади включають ацилпіколідні фунгіциди, такі як флуопіколід і флуопірам.

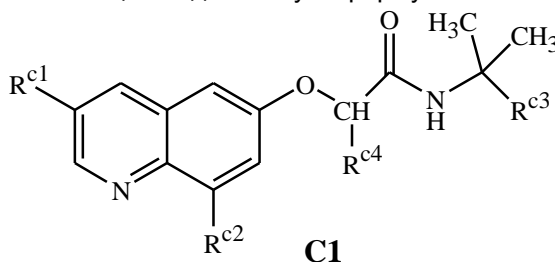
"Фунгіциди для індукції захисту рослини-хазяїна (с44)" (FRAC код Р) індують захисні механізми рослини-хазяїна. Фунгіциди для індукції захисту рослини-хазяїна включають бензо-тіадіазольні, бензизотіазольні та тіадіазол-карбоксамідні фунгіциди. Бензо-тіадіазоли включають ацибензолар-S-метил. Бензизотіазоли включають пробеназол. Тіадіазол-карбоксаміди включають тіадиніл та ізотіаніл.

"Фунгіциди з контактною активністю, що діють на численні ділянки (с45)" інгібують ріст грибів через множинні ділянки прикладання дії та характеризуються контактною/профілактичною активністю. Цей клас фунгіцидів включає "фунгіциди на основі міді (с45.1) (FRAC код М1)", "фунгіциди на основі сірки (с45.2) (FRAC код М2)", "дитіокарбаматні фунгіциди (с45.3) (FRAC код М3)", "фталімідні фунгіциди (с45.4) (FRAC код М4)", "хлорнітрильні фунгіциди (с45.5) (FRAC код М5)", "сульфамідні фунгіциди (с45.6) (FRAC код М6)", "гуанідинові фунгіциди (с45.7) (FRAC код М7)", "триазині фунгіциди (с45.8) (FRAC код М8)" та "хінонові фунгіциди (с45.9) (FRAC код М9)". "Фунгіциди на основі міді" являють собою неорганічні сполуки, які містять мідь, як правило, мідь(II) в окисненому стані; приклади включають оксихлорид міді, сульфат міді та гідроксид міді, у тому числі композиції, такі як бордоська суміш (трёхосновний сульфат міді). "Фунгіциди на основі сірки" являють собою неорганічні хімічні речовини, які містять кільця або ланцюги з атомів сірки; приклади включають елементарну сірку. "Дитіокарбаматні фунгіциди" містять фрагмент молекули дитіокарбамату; приклади включають манкозєб, метирам, пропінеб, фербам, манеб, тирам, цинеб і цирам. "Фталімідні фунгіциди" містять фрагмент молекули

фталіміду; приклади включають фолпет, каптан і каптафол. "Хлорнітрильні фунгіциди" містять заміщене хлором і ціано ароматичне кільце; приклади включають хлороталоніл. "Сульфамідні фунгіциди" включають дихлофлуанід і толілфлуанід. "Гуанідинові фунгіциди" включають додин, гуазатин та іміноктадин. "Триазинові фунгіциди" включають анілазин. "Хінонові фунгіциди" включають дитіанон.

"Інші фунгіциди, ніж фунгіциди з компонента (а) і компонентів (с1)-(с45); (с46)" включають певні фунгіциди, чий механізм дії може бути невідомий. Вони включають (с46.1) "тіазолкарбоксамідні фунгіциди" (FRAC код U5), (с46.2) "феніл-ацетамідні фунгіциди" (FRAC код U6), (с46.3) "хіназолінонові фунгіциди" (FRAC код U7), (с46.4) "бензофенонові фунгіциди" (FRAC код U8) і (с46.5) "триазолопіримідиламінові фунгіциди" (FRAC код 45). Тіазолкарбоксаміди включають етаксам. Феніл-ацетаміди включають цифлуфенамід і N-[[[(циклопропілметокси)аміно][6-(дифторметокси)-2,3-дифторфеніл]-метиле]н]бензолацетамід. Хіназолінони включають проквіназид та 2-бутоксигексагидро-3-пропіл-4Н-1-бензопіран-4-он. Бензофенони включають метрафенон і пірофенон. Триазолопіримідиламіни включають аметоктрадин і, як вважають, інгібують комплекс III мітохондріального дихання за допомогою зв'язування з невиявленою ділянкою на убіхінон-цитохром bc 1-редуктазі. Клас (с46) також включає бетоксазин, нео-азозин (метанарсонат тривалентного заліза), фенпіразамін, піролітрин, хінометіонат, тебуфлуквін, 2-[[2-фтор-5-(трифторметил)феніл]тіо]-2-[3-(2-метоксифеніл)-2-тіазолодиніліден]ацетонітрил, 3-[5-(4-хлорфеніл)-2,3-диметил-3-ізоксазолідиніл]піридин, 4-фторфеніл-N-[1-[[[1-(4-ціанофеніл)етил]сульфоніл]метил]пропіл]карбамат, 5-хлор-6-(2,4,6-трифторфеніл)-7-(4-метилпіперидин-1-іл)[1,2,4]триазоло[1,5-а]піримідин, N-(4-хлор-2-нітрофеніл)-N-етил-4-метилбензолсульфонамід, N'-[4-[4-хлор-3-(трифторметил)фенокси]-2,5-диметилфеніл]-N-етил-N-метилметанімідамід та 1-[(2-пропенілтіо)карбоніл]-2-(1-метилетил)-4-(2-метилфеніл)-5-аміно-1Н-піразол-3-он.

"Інші фунгіциди, ніж фунгіциди з компонента (а) і компонентів (с1)-(с45); (с46)" також включають (с46.5) 6-хінолінілоксіацетамідні сполуки формули C1 і їх солі,



де
 R^{c1} являє собою галоген, C₁-C₄алкокси або C₁-C₄алкініл;
 R^{c2} являє собою H, галоген або C₁-C₄алкіл;
 R^{c3} являє собою C₁-C₁₂алкіл, C₁-C₁₂галогеналкіл, C₁-C₁₂алкокси, C₂-C₁₂алкоксиалкіл, C₂-C₁₂алкеніл, C₂-C₁₂алкініл, C₄-C₁₂алкоксиалкеніл, C₄-C₁₂алкоксиалкініл, C₁-C₁₂алкілтіо або C₂-C₁₂алкілтіоалкіл;
 R^{c4} являє собою метил або -Y^{a1}-R^{c5};
 R^{c5} являє собою C₁-C₂алкіл; та
 Y^{c1} являє собою CH₂, O або S.

Сполуки формули C1, їх застосування в якості фунгіцидів та способи одержання загально відомі; див., наприклад, публікації патентних заявок за [PCT WO 2004/047538, WO 2004/108663, WO 2006/058699, WO 2006/058700, WO 2008/110355, WO 2009/030469, WO 2009/049716 і WO 2009/087098]. Приклади сполук формули C1 включають 2-[(3-бром-6-хінолініл)окси]-N-(1,1-диметил-2-бутин-1-іл)-2-(метилтіо)ацетамід, 2-[(3-етиніл-6-хінолініл)окси]-N-[1-(гідроксиметил)-1-метил-2-пропіл-1-іл]-2-(метилтіо)ацетамід, N-(1,1-диметил-2-бутин-1-іл)-2-[(3-етиніл-6-хінолініл)окси]-2-(метилтіо)ацетамід, 2-[(3-бром-8-метил-6-хінолініл)окси]-N-(1,1-диметил-2-пропіл-1-іл)-2-(метилтіо)ацетамід та 2-[(3-бром-6-хінолініл)окси]-N-(1,1-диметилетил)бутанамід.

"Інші фунгіциди, ніж фунгіциди з компонента (а) і компонентів (с1)-(с45); (с46)" також включають (с46.6) N'-[4-[[3-[(4-хлорфеніл)метил]-1,2,4-тіадіазол-5-іл]окси]-2,5-диметилфеніл]-N-етил-N-метилметанімідамід, який, як вважають, інгібує C24-метилтрансферазу, що бере участь у біосинтезі стеролів.

Приклади фунгіцидних сполук компонента (с) включають перелічені у варіанті здійснення 31, більш конкретно, у варіанті здійснення 32 і, ще більш конкретно, у варіанті здійснення 33.

Композиції, що містять комбінацію (а) щонайменше однієї сполуки, вибраної зі сполук

формули 1, у тому числі їх N-оксидів і солей, (b) щонайменше одного фунгіцидного компонента, вибраного з формул B1-B13, у тому числі їх солей, і (c) щонайменше однієї додаткової фунгіцидної сполуки (наприклад, (c1)-(c46) згідно з варіантом здійснення 30, у тому числі відповідні фунгіцидні сполуки, описані вище), можуть забезпечувати поліпшений контроль (тобто запобігання та/або лікування) хвороби рослин внаслідок синергічних внесків компонентів (a), (b) і (c). Поліпшений контроль хвороби рослин може проявлятися через більш широкий спектр або більшу тривалість контролю хвороби рослин або вповільнення розвитку стійкості. Внески компонентів (a), (b) і (c) можуть бути взаємодоповнюючими або навіть більш ніж доповнюючими внаслідок синергічної взаємодії. Додавання компонента (c) може забезпечувати більш сильний синергізм, ніж одержуваний у результаті комбінації компонентів (a) і (b).

У фунгіцидній композиції, яка містить (a) щонайменше одну сполуку, вибрану зі сполук формули 1, у тому числі їх N-оксидів і солей, (b) щонайменше одну фунгіцидну сполуку, вибрану з формул B1-B13, у тому числі їх солей, описаних вище, і (c), яка додатково містить щонайменше одну додаткову сполуку або засіб, який є біологічно активним, крім фунгіцидних сполук (c1)-(c46), описаних вище, компонент (c) можна також вибрати зі сполук або засобів, що характеризуються біологічною активністю, яка відрізняється від фунгіцидної. Прикладами таких біологічно активних сполук або засобів, з якими можна змішувати (наприклад, у сільськогосподарському складі) композиції з компонента (a) з компонентом (b), є інсектициди, такі як абамектин, ацефат, ацетаміприд, ацетопрол, акринатрин, альдикарб, амідфлумет, амітраз, авермектин, азадирахтин, азинфос-метил, біфентрин, біфеназат, бістрифлурон, бупрофезин, карбофуран, картап, хінометіонат, хлорфенапір, хлорфлуазурон, хлорантраніліпрол, хлорпірифос, хлорпірифос-метил, хлоробензилат, кромафенозид, клотіанідин, ціантраніліпрол, цифлуметофен, цифлутрин, бета-цифлутрин, цигалотрин, гамма-цигалотрин, лямбда-цигалотрин, цигексатин, циперметрин, циромазин, дельтаметрин, діафентіурон, діазинон, дикофол, діелдрин, дієнохлор, дифлубензурон, димефлутрин, диметоат, динотефуран, діофенолан, емаектин, ендосульфат, есфенвалерат, етипрол, етоксазол, фенаміфос, феназаквін, фенбутатин оксид, фенотіокарб, феноксикарб, фенпропатрин, фенпіроксимат, фенвалерат, фіпроніл, флонікамід, флубендіамід, флуцитринат, тау-флювалінат, флуфенерим, флуфеноксурон, фонофос, галофенозид, гексафлумурон, гекситіазокс, гідраметилнон, іміціафос, імідаклоприд, індоксакарб, ізофенфос, люфенурон, малатіон, меперфлутрин, метафлумізон, метальдегід, метамідфос, метидатіон, метоміл, метопрен, метоксихлор, метоксифенозид, метофлутрин, мілбецідин оксим, монокротофос, нікотин, нітенпірам, нітіазин, новалурон, новіфлумурон, оксаміл, паратіон, паратіон-метил, перметрин, фورات, фозалон, фосмет, фосфамідон, піримікарб, профенофос, профлутрин, пропаргіт, протіокарб, протрифенбут, піметрозин, пірафлупрол, піретрин, піридабен, піридаліл, пірифлуквіназон, пірипрол, пірипроксифен, ротенон, ріанодин, спінеторам, спіносад, спіродиклофен, спіромезифен, спіротетрамат, сульфоксафлор, сульпрофос, тебуфенозид, тебуфенпірад, тефлубензурон, тефлутрин, тербуфос, тетрахлорвінфос, тетраметилфлутрин, тіаклоприд, тіаметоксам, тіодикарб, тіосултап-натрій, толфенпірад, тралометрин, триазамат, трихлорфон, трифлумурон; нематодциди, такі як альдикарб, іміціафос, оксаміл і фенаміфос; бактерициди, такі як стрептоміцин; акарициди, такі як амітраз, хінометіонат, хлоробензилат, цієнопірафен, цигексатин, дикофол, дієнохлор, етоксазол, феназаквін, фенбутатин оксид, фенпропатрин, фенпіроксимат, гекситіазокс, пропаргіт, піридабен і тебуфенпірад; і біологічні засоби, у тому числі ентомопатогенні бактерії, такі як *Bacillus thuringiensis* підвид *aizawai*, *Bacillus thuringiensis* підвид *kurstaki* та інкапсульзовані дельта-ендотоксини *Bacillus thuringiensis* (наприклад, Cellcar, MPV, MPVII); ентомопатогенні гриби, такі як зелений мускардинний гриб; та ентомопатогенний вірус, у тому числі бакуловірус, нуклеополіедровірус (NPV), такий як HzNPV, AfNPV; і вірус гранульозу (GV), такий як CrGV.

Слід відзначити композицію за даним винаходом, яка містить, додатково до компонентів (a) і (b), щонайменше одну сполуку або засіб для контролю безхребетних шкідників, вибрані із групи, що складається з абамектину, ацефату, ацетаміприду, ацетопролу, акринатрину, альдикарбу, амідфлумету, амітразу, авермектину, азадирахтину, азинфос-метилу, біфентрину, біфеназату, бістрифлурону, бупрофезину, карбофурану, картапу, хінометіонату, хлорфенапіру, хлорфлуазурону, хлорантраніліпролу, хлорпірифосу, хлорпірифос-метилу, хлоробензилату, кромафенозиду, клотіанідину, ціантраніліпролу, цифлуметофену, цифлутрину, бета-цифлутрину, цигалотрину, гамма-цигалотрину, лямбда-цигалотрину, цигексатину, циперметрину, циромазину, дельтаметрину, діафентіурону, діазинону, дикофолу, діелдрину, дієнохлору, дифлубензурону, димефлутрину, диметоату, динотефурану, діофенолану, емаектину, ендосульфату, есфенвалерату, етипролу, етоксазолу, фенаміфосу, феназаквіну, фенбутатину оксиду, фенотіокарбу, феноксикарбу, фенпропатрину, фенпіроксимату,

фенвалерату, фіпронілу, флонікаміду, флубендіаміду, флукситринату, тау-флювалінату, флуфенериму, флуфеноксурону, фонофосу, галофенозиду, гексафлумуруну, гекситіазоксу, гідраметилнону, іміціафосу, імідаклоприду, індоксакарбу, ізофенфосу, люфенуруну, малатіону, меперфлутрину, метафлумізону, метальдегіду, метамідофосу, метидаіону, метомілу, метопрену, метоксихлору, метоксифенозиду, метофлутрину, мілбеміцину оксиму, монокротофосу, нікотину, нітенпіраму, нітіазину, новалурону, новіфлумуруну, оксамілу, паратіону, паратіон-метилу, перметрину, форату, фозалону, фосмету, фосфамідону, піримікарбу, профенофосу, профлутрину, пропаргіту, протрифенбуту, піметрозину, пірафлупролу, піретрину, піридабену, піридалілу, пірифлуквіназону, пірипролу, пірипроксифену, ротенону, ріанодину, спінетораму, спіносаду, спіродиклофену, спіромезифену, спіротетрамату, сульфоксафлору, сульпрофосу, тебуфенозиду, тебуфенпіраду, тефлубензуруну, тефлутрину, тербуфосу, тетраклорвінфосу, тетраметилфлутрину, тіаклоприду, тіаметоксаму, тіодикарбу, тіосултап-натрію, толфенпіраду, тралометрину, тριαзамату, трихлорфону, трифлумуруну, *Bacillus thuringiensis* підвиду *aizawai*, *Bacillus thuringiensis* підвиду *kurstaki*, нуклеополіедровірусів, інкапсульованих дельта-ендотоксинів *Bacillus thuringiensis*, бакуловірусів, ентомопатогенних бактерій, ентомопатогенних вірусів і ентомопатогенних грибів.

У певних випадках комбінації суміші компонентів (а) і (b) фунгіцидних сполук зі сполуками або засобами для контролю безхребетних шкідників (тобто в якості біологічно активних інгредієнтів компонента (с)) можуть давати в результаті ефект, більший ніж доповнюючий (тобто синергічний). Зниження кількості активних інгредієнтів, виділених у середовище проживання, завжди бажане при забезпеченні ефективного контролю шкідників. При синергізмі активних інгредієнтів для контролю безхребетних шкідників при нормах внесення, що забезпечують агрономічно задовільні рівні контролю безхребетних шкідників, такі комбінації можуть бути переважними для зменшення вартості продукції рослинництва та зниження навантаження на навколишнє середовище. Синергізм може також приводити в результаті до підвищеного контролю хвороби рослин і захисту від неї.

У фунгіцидних композиціях згідно із даним винаходом компонент (а) (тобто щонайменше одна сполука, вибрана зі сполук формули 1, їх N-оксидів і солей) і компонент (b) присутні у фунгіцидно ефективних кількостях. Вагове співвідношення компонента (а) і компонента (b) (тобто однієї або декількох додаткових фунгіцидних сполук) звичайно становить від приблизно 1:3000 до приблизно 3000: 1, більш типово від приблизно 1:500 до приблизно 500:1. Слід відзначити композиції, де вагове співвідношення компонента (а) і компонента (b) становить від приблизно 125:1 до приблизно 1:125. З багатьма фунгіцидними сполуками компонента (b) ці композиції особливо ефективні в контролі хвороб рослин, викликаних патогенними для рослин грибами. Особливо слід відзначити композиції, де вагове співвідношення компонента (а) і компонента (b) становить від приблизно 25:1 до приблизно 1:25 або від приблизно 5:1 до приблизно 1:5. Фахівець у даній галузі може легко визначити за допомогою нескладного проведення дослідження вагові співвідношення та норми внесення фунгіцидних сполук, необхідні для бажаного спектра фунгіцидного захисту та контролю.

У таблиці A1 перелічені конкретні комбінації сполуки компонента (b) зі сполукою 1 у якості компонента (а), що ілюструють суміші, композиції та способи згідно із даним винаходом. (Номера сполук відносяться до сполук у таблиці індексів А.) У другому стовпчику в таблиці A1 перелічені конкретні сполуки компонента (b) (наприклад, "1-[4-[4-[5-(2,6-дифторфеніл)-4,5-дигідро-3-ізоксазоліл]-2-тіазоліл]-1-піперидиніл]-2-[5-метил-3-(трифторметил)-1Н-піразол-1-іл]етанон (b1a)" у першому рядку). У третій, четвертій та п'ятій колонках у таблиці A1 перелічені діапазони вагових співвідношень для норм, при яких сполуку компонента (а), як правило, наносять на вирощувану в полі сільськогосподарську культуру, відносно компонента (b). Таким чином, наприклад, у першому рядку в таблиці A1, зокрема, розкрита комбінація сполуки 1 з компонентом (b1a), яку, як правило, наносять у ваговому співвідношенні сполуки 1 і компонента (b1a) від 400:1 до 1:1. Інші рядки в таблиці A1 також слід тлумачити подібним чином.

Таблиця А1

| Компонент (a) | Компонент (b) | Типове вагове спів- відношення | Більш типове вагове спів- відношення | Найбільш типове вагове спів- відношення |
|------------------|---|--------------------------------------|---|--|
| Сполука 1 | 1-[4-[4-[5-(2,6-дифторфеніл)-4,5-дигідро-3-ізоксазоліл]-2-тіазоліл]-1-піперидиніл]-2-[5-метил-3-(трифторметил)-1Н-піразол-1-іл]етанон (b1a) | 400:1-1:1 | 100:1-4:1 | 50:1-8:1 |
| Сполука 1 | 1-[4-[4-[5R-(2,6-дифторфеніл)-4,5-дигідро-3-ізоксазоліл]-2-тіазоліл]-1-піперидиніл]-2-[5-метил-3-(трифторметил)-1Н-піразол-1-іл]етанон (b1aa) | 800:1-2:1 | 200:1-8:1 | 100:1-16:1 |
| Сполука 1 | 1-[4-[4-[5-[(2,6-дифторфенокси)метил]-4,5-дигідро-3-ізоксазоліл]-2-тіазоліл]-1-піперидиніл]-2-[5-метил-3-(трифторметил)-1Н-піразол-1-іл]етанон (b1b) | 400:1-1:1 | 100:1-4:1 | 50:1-8:1 |
| Сполука 1 | (2-хлор-6-фторфеніл)метил-2-[1-[2-[3,5-біс(дифторметил)-1Н-піразол-1-іл]ацетил]-4-піперидиніл]-4-тіазолкарбоксилат (b2a) | 200:1-2:1 | 50:1-2:1 | 25:1-4:1 |
| Сполука 1 | (1R)-1,2,3,4-тетрагідро-1-нафталеніл-2-[1-[2-[3,5-біс(дифторметил)-1Н-піразол-1-іл]ацетил]-4-піперидиніл]-4-тіазолкарбоксилат (b2b) | 200:1-1:2 | 50:1-2:1 | 25:1-4:1 |
| Сполука 1 | [[4-метокси-2-[[[(3S, 7R, 8R, 9S)-9-метил-8-(2-метил-1-оксопропокси)-2,6-діоксо-7-(фенілметил)-1,5-діоксонан-3-іл]аміно]карбоніл]-3-піридиніл]окси]метил-2-метилпропаноат (b3a) | 200:1-1:2 | 50:1-2:1 | 25:1-4:1 |
| Сполука 1 | (3S, 6S, 7R, 8R)-3-[[[3-(ацетилокси)-4-метокси-2-піридиніл]карбоніл]аміно]-6-метил-4,9-діоксо-8-(фенілметил)-1,5-діоксонан-7-іл-2-метилпропаноат (b3b) | 200:1-1:2 | 50:1-2:1 | 25:1-4:1 |
| Сполука 1 | (3S, 6S, 7R, 8R)-3-[[[3-[(ацетилокси)метокси]-4-метокси-2-піридиніл]карбоніл]аміно]-6-метил-4,9-діоксо-8-(фенілметил)-1,5-діоксонан-7-іл-2-метилпропаноат (b3c) | 200:1-1:2 | 50:1-2:1 | 25:1-4:1 |
| Сполука 1 | (3S, 6S, 7R, 8R)-3-[[[4-метокси-3-[(2-метилпропокси)карбоніл]окси]-2-піридиніл]карбоніл]аміно]-6-метил-4,9-діоксо-8-(фенілметил)-1,5-діоксонан-7-іл-2-метилпропаноат (b3d) | 200:1-1:2 | 50:1-2:1 | 25:1-4:1 |
| Сполука 1 | N-[[3-(1,3-бензодіоксол-5-ілметокси)-4-метокси-2-піридиніл]карбоніл]-O-[2,5-дидезокси-3-O-(2-метил-1-оксопропіл)-2-(фенілметил)-L-арабіноноіл]-L-серин, (1→4')-лактон (b3e) | 200:1-1:2 | 50:1-2:1 | 25:1-4:1 |
| Сполука 1 | 5-фтор-2-[(4-метилфеніл)метокси]-4-піримідинамін (b4a) | 20:1-1:20 | 5:1-1:5 | 3:1-1:3 |
| Сполука 1 | 5-фтор-2-[(4-фторфеніл)метокси]-4-піримідинамін (b4b) | 20:1-1:20 | 5:1-1:5 | 3:1-1:3 |
| Сполука 1 | 5,8-дифтор-N-[2-[3-метокси-4-[[4-(трифторметил)-2-піридиніл]окси]феніл]етил]-4-хіназолінамін (b5) | 40:1-1:10 | 10:1-1:3 | 5:1-1:2 |

Таблиця А1(продовження)

| Компонент (а) | Компонент (b) | Типове вагове співвідношення | Більш типове вагове співвідношення | Найбільш типове вагове співвідношення |
|---------------|--|------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|
| Сполука 1 | пентил-[6-[[[(Z)-[(1-метил-1Н-тетразол-5-іл)фенілметилен]аміно]окси]метил]-2-піридиніл]карбамат (b6a) | 40:1-1:10 | 10:1-1:3 | 5:1-1:2 |
| Сполука 1 | 1,1-диметилетил-N-[6-[[[(Z)-[(1-метил-1Н-тетразол-5-іл)фенілметилен]аміно]окси]метил]-2-піридиніл]карбамат (b6b) | 40:1-1:10 | 10:1-1:3 | 5:1-1:2 |
| Сполука 1 | 3-бутин-1-іл-N-[6-[[[(Z)-[(1-метил-1Н-тетразол-5-іл)фенілметилен]аміно]окси]метил]-2-піридиніл]карбамат (b6c) | 40:1-1:10 | 10:1-1:3 | 5:1-1:2 |
| Сполука 1 | N-(3',4'-дифтор[1,1'-біфеніл]-2-іл)-3-(трифторметил)-2-піразинкарбоксамід (b7) | 20:1-1:20 | 5:1-1:5 | 3:1-1:3 |
| Сполука 1 | N-[2-(2,4-дихлорфеніл)-2-метокси-1-метилетил]-3-(дифторметил)-1-метил-1Н-піразол-4-карбоксамід (b8) | 20:1-1:20 | 5:1-1:5 | 3:1-1:3 |
| Сполука 1 | 3-(дифторметил)-N-[4-фтор-2-(1,1,2,3,3,3-гексафторпропокси)феніл]-1-метил-1Н-піразол-4-карбоксамід (b9a) | 20:1-1:20 | 5:1-1:5 | 3:1-1:3 |
| Сполука 1 | 3-(дифторметил)-1-метил-N-[2-(1,1,2,2-тетрафторетокси)феніл]-1Н-піразол-4-карбоксамід (b9b) | 20:1-1:20 | 5:1-1:5 | 3:1-1:3 |
| Сполука 1 | ізофетамід (b10a) | 20:1-1:20 | 5:1-1:5 | 3:1-1:3 |
| Сполука 1 | толпрокарб (b10b) | 20:1-1:20 | 5:1-1:5 | 3:1-1:3 |
| Сполука 1 | (αR)-2-[(2,5-диметилфенокси)метил]-α-метокси-N-метилбензолацетамід (b11) | 20:1-1:20 | 5:1-1:5 | 3:1-1:3 |
| Сполука 1 | 2,6-диметил-1Н, 5Н-[1,4]дитііно[2,3-с:5,6-с']дипірол-1,3,5,7(2Н, 6Н)-тетрон (b12) | 1:1-1:400 | 1:4-1:100 | 1:8-1:50 |
| Сполука 1 | N-циклопропіл-3-(дифторметил)-5-фтор-1-метил-N-[[2-(1-метилетил)феніл]метил]-1Н-піразол-4-карбоксамід (b13) | 20:1-1:20 | 5:1-1:5 | 3:1-1:3 |

Кожна з таблиць А2-А13 побудована так само, як таблиця А1 вище, за винятком того, що записи під заголовком колонки "Компонент (а)" замінюються відповідним записом у колонці компонента (а), показаний нижче. Таким чином, наприклад, у таблиці А2 усі записи під заголовком стовпчика "Компонент (а)" перелічують "сполуку 2", і в першому рядку під заголовками колонок у таблиці А2, зокрема, розкривають комбінацію сполуки 2 з 1-[4-[4-[5-(2,6-дифторфеніл)-4,5-дигідро-3-ізоксазоліл]-2-тіазоліл]-1-піперидиніл]-2-[5-метил-3-(трифторметил)-1Н-піразол-1-іл]етанонам. Таблиці А3-А13 побудовані подібним чином.

| Номер таблиці | Запис у колонці компонента (а) | Номер таблиці | Запис у колонці компонента (а) |
|---------------|--------------------------------|---------------|--------------------------------|
| A2 | Сполука 2 | A8 | Сполука 8 |
| A3 | Сполука 3 | A9 | Сполука 9 |
| A4 | Сполука 4 | A10 | Сполука 10 |
| A5 | Сполука 5 | A11 | Сполука 11 |
| A6 | Сполука 6 | A12 | Сполука 12 |
| A7 | Сполука 7 | A13 | Сполука 13 |

Конкретні суміші перелічені в таблицях В1-В13. (Номера сполук відносяться до сполук у таблиці індексів А, і компонент (b) вказаний у таблиці А1.) У таблиці В1 кожний рядок під заголовками колонок "Компонент (а)" і "Компонент (b)", зокрема, розкриває суміш компонента (а), який являє собою сполуку 1, з фунгіцидною сполукою компонента (b). Записи під заголовком

- "Ілюстративні співвідношення" розкривають сім конкретних вагових співвідношень компонента (a) і компонента (b) для суміші, що розкривається. Наприклад, у першому рядку в таблиці В1 розкрита суміш сполуки 1 з 1-[4-[4-[5-(2,6-дифторфеніл)-4,5-дигідро-3-ізоксазоліл]-2-тіазоліл]-1-піперидиніл]-2-[5-метил-3-(трифторметил)-1Н-піразол-1-іл]етаном (b1) і перелічені вагові співвідношення сполуки 1 відносно компонента (b1): 2:1, 4:1, 8:1, 20:1, 50:1, 100:1 або 200:1. Таблиця В1, таким чином, доповнює конкретними співвідношеннями загальні діапазони співвідношень для комбінацій, розкритих у таблиці А1.

Таблиця В1

| Компонент (a) | Компонент (b) | Ілюстративні співвідношення | | | | | | |
|---------------|---------------|-----------------------------|-------|------|------|-------|-------|-------|
| Сполука 1 | b1a | 2:1 | 4:1 | 8:1 | 20:1 | 50:1 | 100:1 | 200:1 |
| Сполука 1 | b1aa | 4:1 | 8:1 | 16:1 | 40:1 | 100:1 | 200:1 | 400:1 |
| Сполука 1 | b1b | 2:1 | 4:1 | 8:1 | 20:1 | 50:1 | 100:1 | 200:1 |
| Сполука 1 | b2a | 1:1 | 2:1 | 4:1 | 10:1 | 25:1 | 50:1 | 100:1 |
| Сполука 1 | b2b | 1:1 | 2:1 | 4:1 | 10:1 | 25:1 | 50:1 | 100:1 |
| Сполука 1 | b3a | 1:1 | 2:1 | 4:1 | 10:1 | 25:1 | 50:1 | 100:1 |
| Сполука 1 | b3b | 1:1 | 2:1 | 4:1 | 10:1 | 25:1 | 50:1 | 100:1 |
| Сполука 1 | b3c | 1:1 | 2:1 | 4:1 | 10:1 | 25:1 | 50:1 | 100:1 |
| Сполука 1 | b3d | 1:1 | 2:1 | 4:1 | 10:1 | 25:1 | 50:1 | 100:1 |
| Сполука 1 | b3e | 1:1 | 2:1 | 4:1 | 10:1 | 25:1 | 50:1 | 100:1 |
| Сполука 1 | b4a | 1:10 | 1:5 | 1:3 | 1:1 | 3:1 | 5:1 | 10:1 |
| Сполука 1 | b4b | 1:10 | 1:5 | 1:3 | 1:1 | 3:1 | 5:1 | 10:1 |
| Сполука 1 | b5 | 1:5 | 1:3 | 1:2 | 2:1 | 5:1 | 10:1 | 20:1 |
| Сполука 1 | b6a | 1:5 | 1:3 | 1:2 | 2:1 | 5:1 | 10:1 | 20:1 |
| Сполука 1 | b6b | 1:5 | 1:3 | 1:2 | 2:1 | 5:1 | 10:1 | 20:1 |
| Сполука 1 | b6c | 1:5 | 1:3 | 1:2 | 2:1 | 5:1 | 10:1 | 20:1 |
| Сполука 1 | b7 | 1:10 | 1:5 | 1:3 | 1:1 | 3:1 | 5:1 | 10:1 |
| Сполука 1 | b8 | 1:10 | 1:5 | 1:3 | 1:1 | 3:1 | 5:1 | 10:1 |
| Сполука 1 | b9a | 1:10 | 1:5 | 1:3 | 1:1 | 3:1 | 5:1 | 10:1 |
| Сполука 1 | b9b | 1:10 | 1:5 | 1:3 | 1:1 | 3:1 | 5:1 | 10:1 |
| Сполука 1 | b10a | 1:10 | 1:5 | 1:3 | 1:1 | 3:1 | 5:1 | 10:1 |
| Сполука 1 | b10b | 1:10 | 1:5 | 1:3 | 1:1 | 3:1 | 5:1 | 10:1 |
| Сполука 1 | b11 | 1:10 | 1:5 | 1:3 | 1:1 | 3:1 | 5:1 | 10:1 |
| Сполука 1 | b12 | 1:200 | 1:100 | 1:50 | 1:18 | 1:8 | 1:4 | 1:2 |
| Сполука 1 | b13 | 1:10 | 1:5 | 1:3 | 1:1 | 3:1 | 5:1 | 10:1 |

- Кожна з таблиць В2-В13 побудована так само, як таблиця В1 вище, за винятком того, що записи під заголовком колонки "Компонент (a)" замінюються відповідним записом у колонці компонента (a), показаній нижче. Таким чином, наприклад, у таблиці В2 усі записи під заголовком колонки "Компонент (a)" перелічують "сполуку 2", і в першому рядку під заголовками колонок у таблиці А2, зокрема, розкривають суміш сполуки 2 з 1-[4-[4-[5-(2,6-дифторфеніл)-4,5-дигідро-3-ізоксазоліл]-2-тіазоліл]-1-піперидиніл]-2-[5-метил-3-(трифторметил)-1Н-піразол-1-іл]етаном. Таблиці В3-В13 побудовані подібним чином. Таблиці В3-В13, таким чином, доповнюють конкретними співвідношеннями загальні діапазони співвідношень для комбінацій, розкритих у таблицях А2-А13, відповідно.

| Номер таблиці | Запис у колонці компонента (a) | Номер таблиці | Запис у колонці компонента (a) |
|---------------|--------------------------------|---------------|--------------------------------|
| В2 | Сполука 2 | В8 | Сполука 8 |
| В3 | Сполука 3 | В9 | Сполука 9 |
| В4 | Сполука 4 | В10 | Сполука 10 |
| В5 | Сполука 5 | В11 | Сполука 11 |
| В6 | Сполука 6 | В12 | Сполука 12 |
| В7 | Сполука 7 | В13 | Сполука 13 |

Як уже вказувалося, даний винахід включає варіанти здійснення, де композиція, яка містить компоненти (a) і (b), додатково містить у якості компонента (c) один або декілька біологічно активних сполук або засобів. Таким чином, варіанти здійснення композиції згідно із даним винаходом включають комбінації сумішей, розкритих у таблицях А1-А12 і В1-В13 з додатковими

біологічними сполуками або засобами. Примітними у якості додаткових біологічних сполук або засобів є фунгіцидні сполуки, вибрані з (с1)-(с46), які вже описані. Вагове співвідношення компонента (с) і компонента (а) зазвичай становить від приблизно 1:3000 до приблизно 3000:1, більш типово, від приблизно 1:500 до приблизно 500:1, від приблизно 125:1 до приблизно 1:125, і від приблизно 25:1 до 1:25, і, найбільше типово, від приблизно 5:1 до приблизно 1:5. Фахівець у даній галузі може легко визначити за допомогою нескладного проведення дослідження вагові співвідношення та норми внесення фунгіцидних сполук, необхідні для бажаного спектра захисту від хвороби рослин і її контролю.

У таблиці С перелічені типові, більш типові та найбільш типові вагові співвідношення для конкретних фунгіцидів компонента (с) відносно компонента (а) у композиціях, які містять компоненти (а) і (с), або до (тобто без компонента (b)), або після включення компонента (b).

Таблиця С

| Компонент (с) | Типове вагове співвідношення | Більш типове вагове співвідношення | Найбільш типове вагове співвідношення | Ілюстративне вагове співвідношення |
|---|------------------------------------|--|--|--|
| ацибензолар-s-метил | 2:1-1:180 | 1:1-1:60 | 1:1-1:18 | 1:4 |
| альдиморф | 30:1-1:3 | 10:1-1:1 | 7:1-1:1 | 3:1 |
| аметоктрадин | 9:1-1:18 | 3:1-1:6 | 3:1-1:3 | 1:1 |
| амісулбром | 6:1-1:18 | 2:1-1:6 | 1:1-1:6 | 1:2 |
| анілазин | 90:1-2:1 | 30:1-4:1 | 22:1-4:1 | 8:1 |
| азаконазол | 7:1-1:18 | 2:1-1:6 | 2:1-1:4 | 1:2 |
| азоксистробін | 9:1-1:12 | 3:1-1:4 | 3:1-1:3 | 1:1 |
| беналаксил | 4:1-1:18 | 1:1-1:6 | 1:1-1:6 | 1:2 |
| беналаксил-M | 4:1-1:36 | 1:1-1:12 | 1:1-1:8 | 1:3 |
| беноданіл | 18:1-1:6 | 6:1-1:2 | 4:1-1:2 | 2:1 |
| беноміл | 45:1-1:4 | 15:1-1:1 | 11:1-1:1 | 4:1 |
| бентіавалікарб або бентіавалікарб-ізопропіл | 2:1-1:36 | 1:1-1:12 | 1:1-1:12 | 1:4 |
| бетоксазин | 150:1-1:36 | 50:1-1:12 | 15:1-2:1 | 5:1 |
| бінапакрил | 150:1-1:36 | 50:1-1:12 | 15:1-2:1 | 5:1 |
| біфеніл | 150:1-1:36 | 50:1-1:12 | 15:1-2:1 | 5:1 |
| бітертанол | 15:1-1:5 | 5:1-1:2 | 3:1-1:2 | 1:1 |
| біксафен | 12:1-1:9 | 4:1-1:3 | 2:1-1:3 | 1:1 |
| бластицидин-S | 3:1-1:90 | 1:1-1:30 | 1:4-1:30 | 1:12 |
| боскалід | 18:1-1:6 | 6:1-1:2 | 4:1-1:2 | 2:1 |
| бромуконазол | 15:1-1:9 | 5:1-1:3 | 3:1-1:3 | 1:1 |
| бупіримат | 3:1-1:90 | 1:1-1:30 | 1:3-1:30 | 1:10 |
| каптафол | 90:1-1:4 | 30:1-1:2 | 15:1-2:1 | 5:1 |
| каптан | 90:1-1:4 | 30:1-1:2 | 15:1-2:1 | 5:1 |
| карбендазим | 45:1-1:4 | 15:1-1:2 | 11:1-2:1 | 4:1 |
| карбоксин | 18:1-1:6 | 6:1-1:2 | 4:1-1:2 | 2:1 |
| карпропамід | 15:1-1:9 | 5:1-1:3 | 3:1-1:3 | 1:1 |
| хлоронеб | 300:1-2:1 | 100:1-4:1 | 100:1-14:1 | 35:1 |
| хлороталоніл | 90:1-1:4 | 30:1-1:2 | 15:1-2:1 | 5:1 |
| хлозолінат | 45:1-1:2 | 15:1-2:1 | 11:1-2:1 | 4:1 |
| клотримазол | 15:1-1:9 | 5:1-1:3 | 3:1-1:3 | 1:1 |
| солі міді, такі як бордоська суміш (трьохосновний сульфат міді), оксихлорид міді, сульфат міді та гідроксид міді | 450:1-1:1 | 150:1-4:1 | 45:1-5:1 | 15:1 |
| ціазофамід | 4:1-1:18 | 1:1-1:6 | 1:1-1:6 | 1:2 |
| цифлуфенамід | 1:1-1:90 | 1:2-1:30 | 1:2-1:24 | 1:6 |
| цимоксаніл | 6:1-1:18 | 2:1-1:6 | 1:1-1:5 | 1:2 |
| ципроконазол | 4:1-1:18 | 1:1-1:6 | 1:1-1:6 | 1:2 |
| ципродиніл | 22:1-1:9 | 7:1-1:3 | 4:1-1:2 | 2:1 |

Таблиця С (продовження)

| Компонент (с) | Типове вагове спів-відношення | Більш типове вагове спів-відношення | Найбільш типове вагове співвідношення | Ілюстративне вагове спів-відношення |
|---|-------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| дихлофлуанід | 150:1-1:36 | 50:1-1:12 | 15:1-2:1 | 5:1 |
| диклоцимет | 150:1-1:36 | 50:1-1:12 | 15:1-2:1 | 5:1 |
| дикломезин | 15:1-1:9 | 5:1-1:3 | 3:1-1:3 | 1:1 |
| диклоран | 150:1-1:36 | 50:1-1:12 | 15:1-2:1 | 5:1 |
| діетофенкарб | 22:1-1:9 | 7:1-1:3 | 7:1-1:2 | 2:1 |
| дифенокназол | 4:1-1:36 | 1:1-1:12 | 1:1-1:12 | 1:3 |
| дифлуметорим | 150:1-1:36 | 50:1-1:12 | 15:1-2:1 | 5:1 |
| диметиримол | 3:1-1:90 | 1:1-1:30 | 1:3-1:30 | 1:8 |
| диметоморф | 9:1-1:6 | 3:1-1:2 | 3:1-1:2 | 1:1 |
| димоксистробін | 9:1-1:18 | 3:1-1:6 | 2:1-1:4 | 1:1 |
| диніконазол | 3:1-1:36 | 1:1-1:12 | 1:1-1:8 | 1:3 |
| диніконазол-М | 3:1-1:90 | 1:1-1:30 | 1:1-1:12 | 1:3 |
| динокап | 7:1-1:9 | 2:1-1:3 | 2:1-1:3 | 1:1 |
| дитіанон | 15:1-1:4 | 5:1-1:2 | 5:1-1:2 | 2:1 |
| додеморф | 30:1-1:3 | 10:1-1:1 | 7:1-1:1 | 3:1 |
| додин | 30:1-1:2 | 10:1-2:1 | 10:1-2:1 | 4:1 |
| едифенфос | 30:1-1:9 | 10:1-1:3 | 3:1-1:3 | 1:1 |
| енестробурин | 9:1-1:18 | 3:1-1:6 | 2:1-1:4 | 1:1 |
| епоксиконазол | 3:1-1:36 | 1:1-1:12 | 1:1-1:7 | 1:3 |
| етаконазол | 3:1-1:36 | 1:1-1:12 | 1:1-1:7 | 1:3 |
| етабоксам | 7:1-1:9 | 2:1-1:3 | 2:1-1:3 | 1:1 |
| етиримол | 30:1-1:3 | 10:1-1:1 | 7:1-1:1 | 3:1 |
| етридіазол | 30:1-1:9 | 10:1-1:3 | 7:1-1:2 | 2:1 |
| фамоксадон | 9:1-1:18 | 3:1-1:6 | 2:1-1:4 | 1:1 |
| фенамідон | 6:1-1:18 | 2:1-1:6 | 2:1-1:4 | 1:1 |
| фенаримол | 3:1-1:90 | 1:1-1:30 | 1:2-1:24 | 1:7 |
| фенбуконазол | 3:1-1:30 | 1:1-1:10 | 1:1-1:10 | 1:3 |
| фенфурам | 18:1-1:6 | 6:1-1:2 | 4:1-1:2 | 1:1 |
| фенгексамід | 30:1-1:2 | 10:1-2:1 | 10:1-2:1 | 4:1 |
| феноксаніл | 150:1-1:36 | 50:1-1:12 | 15:1-1:1 | 4:1 |
| фенпідоніл | 75:1-1:9 | 25:1-1:3 | 15:1-2:1 | 5:1 |
| фенпропідин | 30:1-1:3 | 10:1-1:1 | 7:1-1:1 | 2:1 |
| фенпропіморф | 30:1-1:3 | 10:1-1:1 | 7:1-1:1 | 2:1 |
| фенпіразамін | 100:1-1:100 | 10:1-1:10 | 3:1-1:3 | 1:1 |
| сіль фентину, наприклад, ацетат, хлорид або гідроксид | 15:1-1:9 | 5:1-1:3 | 3:1-1:3 | 1:1 |
| фербам | 300:1-1:2 | 100:1-2:1 | 30:1-4:1 | 10:1 |
| феримзон | 30:1-1:5 | 10:1-1:2 | 7:1-1:2 | 2:1 |
| флуазинам | 22:1-1:5 | 7:1-1:2 | 3:1-1:2 | 1:1 |
| флудіоксоніл | 7:1-1:12 | 2:1-1:4 | 2:1-1:4 | 1:1 |
| флуметовер | 9:1-1:6 | 3:1-1:2 | 3:1-1:2 | 1:1 |
| флуморф | 9:1-1:18 | 3:1-1:6 | 3:1-1:3 | 1:1 |
| флуопіколід | 3:1-1:18 | 1:1-1:6 | 1:1-1:6 | 1:2 |
| флуопірам | 15:1-1:90 | 5:1-1:30 | 3:1-1:3 | 1:1 |
| флуоромід | 150:1-2:1 | 50:1-4:1 | 37:1-5:1 | 14:1 |
| флуоксастробін | 4:1-1:18 | 1:1-1:6 | 1:1-1:6 | 1:2 |
| флуквіконазол | 4:1-1:12 | 1:1-1:4 | 1:1-1:4 | 1:2 |
| флузилазол | 15:1-1:9 | 5:1-1:3 | 3:1-1:3 | 1:1 |
| флусульфамід | 90:1-1:2 | 30:1-2:1 | 15:1-2:1 | 5:1 |
| флутіаніл | 7:1-1:36 | 2:1-1:12 | 1:1-1:6 | 1:2 |
| флутоланіл | 18:1-1:6 | 6:1-1:2 | 4:1-1:2 | 1:1 |

Таблиця С (продовження)

| Компонент (с) | Типове вагове співвідношення | Більш типове вагове співвідношення | Найбільш типове вагове співвідношення | Ілюстративне вагове співвідношення |
|--|------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|
| флутриафол | 4:1-1:12 | 1:1-1:4 | 1:1-1:4 | 1:2 |
| флуксапіроксад | 12:1-1:9 | 4:1-1:3 | 2:1-1:3 | 1:1 |
| фолпет | 90:1-1:4 | 30:1-1:2 | 15:1-2:1 | 5:1 |
| фосетил-алюміній | 225:1-2:1 | 75:1-5:1 | 30:1-5:1 | 12:1 |
| фуберидазол | 45:1-1:4 | 15:1-1:2 | 11:1-2:1 | 4:1 |
| фуралаксил | 15:1-1:45 | 5:1-1:15 | 1:1-1:6 | 1:2 |
| фураметпір | 150:1-1:36 | 50:1-1:12 | 15:1-2:1 | 5:1 |
| гуазатин або іміноктадин | 150:1-1:36 | 50:1-1:12 | 15:1-2:1 | 5:1 |
| гексаконазол | 15:1-1:36 | 5:1-1:12 | 1:1-1:5 | 1:2 |
| гімексазол | 225:1-2:1 | 75:1-4:1 | 75:1-9:1 | 25:1 |
| імазаліл | 7:1-1:18 | 2:1-1:6 | 1:1-1:5 | 1:2 |
| імібенконазол | 15:1-1:36 | 5:1-1:12 | 1:1-1:5 | 1:2 |
| йодокарб | 150:1-1:36 | 50:1-1:12 | 15:1-2:1 | 4:1 |
| іпконазол | 15:1-1:36 | 5:1-1:12 | 1:1-1:5 | 1:2 |
| іпробенфос | 150:1-1:36 | 50:1-1:12 | 15:1-2:1 | 5:1 |
| іпродіон | 120:1-1:2 | 40:1-2:1 | 15:1-2:1 | 5:1 |
| іпровалікарб | 9:1-1:9 | 3:1-1:3 | 2:1-1:3 | 1:1 |
| ізопротіолан | 150:1-2:1 | 50:1-4:1 | 45:1-5:1 | 15:1 |
| ізопіразам | 12:1-1:9 | 4:1-1:3 | 2:1-1:3 | 1:1 |
| ізотіаніл | 12:1-1:9 | 4:1-1:3 | 2:1-1:3 | 1:1 |
| касугаміцин | 7:1-1:90 | 2:1-1:30 | 1:2-1:24 | 1:7 |
| крезоксим-метил | 7:1-1:18 | 2:1-1:6 | 2:1-1:4 | 1:1 |
| манкозеб | 180:1-1:3 | 60:1-2:1 | 22:1-3:1 | 7:1 |
| мандипропамід | 6:1-1:18 | 2:1-1:6 | 2:1-1:4 | 1:1 |
| манеб | 180:1-1:3 | 60:1-2:1 | 22:1-3:1 | 7:1 |
| мепаніпірим | 18:1-1:3 | 6:1-1:1 | 6:1-1:1 | 2:1 |
| мепроніл | 7:1-1:36 | 2:1-1:12 | 1:1-1:6 | 1:2 |
| мептилдинокап | 7:1-1:9 | 2:1-1:3 | 2:1-1:3 | 1:1 |
| металаксил | 15:1-1:45 | 5:1-1:15 | 1:1-1:6 | 1:2 |
| металаксил-М | 7:1-1:90 | 2:1-1:30 | 1:1-1:12 | 1:4 |
| метконазол | 3:1-1:18 | 1:1-1:6 | 1:1-1:6 | 1:2 |
| метасульфокارب | 150:1-1:36 | 50:1-1:12 | 15:1-1:1 | 5:1 |
| метирам | 150:1-1:36 | 50:1-1:12 | 15:1-1:1 | 5:1 |
| метоміностробін | 9:1-1:12 | 3:1-1:4 | 3:1-1:3 | 1:1 |
| метрафенон | 6:1-1:12 | 2:1-1:4 | 2:1-1:4 | 1:1 |
| міклобутаніл | 5:1-1:26 | 1:1-1:9 | 1:1-1:8 | 1:3 |
| нафтифін | 150:1-1:36 | 50:1-1:12 | 15:1-2:1 | 5:1 |
| нео-азозин (метанарсонат тривалентного заліза) | 150:1-1:36 | 50:1-1:12 | 15:1-2:1 | 5:1 |
| нуаримол | 15:1-1:9 | 5:1-1:3 | 3:1-1:3 | 1:1 |
| октилінон | 150:1-1:36 | 50:1-1:12 | 15:1-1:1 | 4:1 |
| офурас | 15:1-1:45 | 5:1-1:15 | 1:1-1:6 | 1:2 |
| орисастробін | 9:1-1:12 | 3:1-1:4 | 3:1-1:3 | 1:1 |
| оксадиксил | 15:1-1:45 | 5:1-1:15 | 1:1-1:6 | 1:2 |
| оксолінова кислота | 30:1-1:9 | 10:1-1:3 | 7:1-1:2 | 2:1 |
| окспоконазол | 15:1-1:36 | 5:1-1:12 | 1:1-1:5 | 1:2 |
| оксикарбоксин | 18:1-1:6 | 6:1-1:2 | 4:1-1:2 | 1:1 |
| окситетрациклін | 15:1-1:9 | 5:1-1:3 | 3:1-1:3 | 1:1 |
| пефуразоат | 150:1-1:36 | 50:1-1:12 | 15:1-2:1 | 5:1 |
| пенконазол | 1:1-1:45 | 1:2-1:15 | 1:2-1:15 | 1:6 |
| пенцикурон | 150:1-1:2 | 50:1-2:1 | 11:1-2:1 | 4:1 |

Таблиця С (продовження)

| Компонент (с) | Типове вагове співвідношення | Більш типове вагове співвідношення | Найбільш типове вагове співвідношення | Ілюстративне вагове співвідношення |
|---|------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|
| пенфлуфен | 12:1-1:9 | 4:1-1:3 | 2:1-1:3 | 1:1 |
| пентіопірад | 12:1-1:9 | 4:1-1:3 | 2:1-1:3 | 1:1 |
| фосфориста кислота і її солі | 150:1-1:36 | 50:1-1:12 | 15:1-2:1 | 6:1 |
| фталід | 150:1-1:36 | 50:1-1:12 | 15:1-2:1 | 6:1 |
| пікоксистробін | 7:1-1:18 | 2:1-1:6 | 1:1-1:5 | 1:2 |
| піпералін | 15:1-1:9 | 5:1-1:3 | 3:1-1:3 | 1:1 |
| поліоксин | 15:1-1:9 | 5:1-1:3 | 3:1-1:3 | 1:1 |
| пробеназол | 15:1-1:9 | 5:1-1:3 | 3:1-1:3 | 1:1 |
| прохлораз | 22:1-1:4 | 7:1-1:1 | 7:1-1:2 | 2:1 |
| процимідон | 45:1-1:3 | 15:1-1:1 | 11:1-2:1 | 4:1 |
| пропамокарб або пропамокарб гідрохлорид | 30:1-1:2 | 10:1-2:1 | 10:1-2:1 | 4:1 |
| пропіконазол | 4:1-1:18 | 1:1-1:6 | 1:1-1:5 | 1:2 |
| пропінеб | 45:1-1:2 | 15:1-2:1 | 11:1-2:1 | 4:1 |
| проквіназид | 3:1-1:36 | 1:1-1:12 | 1:1-1:12 | 1:3 |
| протіокарб | 9:1-1:18 | 3:1-1:6 | 3:1-1:3 | 1:1 |
| протіоконазол | 6:1-1:18 | 2:1-1:6 | 1:1-1:5 | 1:2 |
| піраклостробін | 9:1-1:18 | 3:1-1:6 | 2:1-1:4 | 1:1 |
| піраметостробін | 9:1-1:18 | 3:1-1:6 | 2:1-1:4 | 1:1 |
| піраоксистробін | 9:1-1:18 | 3:1-1:6 | 2:1-1:4 | 1:1 |
| піразофос | 150:1-1:36 | 50:1-1:12 | 15:1-1:1 | 4:1 |
| пірибенкарб | 15:1-1:6 | 5:1-1:2 | 4:1-1:2 | 1:1 |
| пірифенокс | 15:1-1:9 | 5:1-1:3 | 3:1-1:3 | 1:1 |
| піриметаніл | 30:1-1:6 | 10:1-1:2 | 3:1-1:2 | 1:1 |
| піріофенон | 6:1-1:12 | 2:1-1:4 | 2:1-1:4 | 1:1 |
| піроквілон | 15:1-1:9 | 5:1-1:3 | 3:1-1:3 | 1:1 |
| піролнітрин | 150:1-1:36 | 50:1-1:12 | 15:1-2:1 | 5:1 |
| квінконазол | 4:1-1:12 | 1:1-1:4 | 1:1-1:4 | 1:2 |
| хінометіонат | 150:1-1:36 | 50:1-1:12 | 15:1-2:1 | 5:1 |
| квіноксифен | 4:1-1:18 | 1:1-1:6 | 1:1-1:6 | 1:2 |
| квінтозен | 150:1-1:36 | 50:1-1:12 | 15:1-2:1 | 5:1 |
| силтіофам | 7:1-1:18 | 2:1-1:6 | 2:1-1:4 | 1:1 |
| симеконазол | 15:1-1:36 | 5:1-1:12 | 1:1-1:5 | 1:2 |
| спіроксамін | 22:1-1:4 | 7:1-1:2 | 5:1-1:2 | 2:1 |
| стрептоміцин | 15:1-1:9 | 5:1-1:3 | 3:1-1:3 | 1:1 |
| сірка | 300:1-3:1 | 100:1-9:1 | 75:1-9:1 | 25:1 |
| тебуконазол | 7:1-1:18 | 2:1-1:6 | 1:1-1:5 | 1:2 |
| тебуфлоквін | 100:1-1:100 | 10:1-1:10 | 3:1-1:3 | 1:1 |
| теклофталам | 150:1-1:36 | 50:1-1:12 | 15:1-2:1 | 5:1 |
| текназен | 150:1-1:36 | 50:1-1:12 | 15:1-2:1 | 5:1 |
| тербінафін | 150:1-1:36 | 50:1-1:12 | 15:1-2:1 | 5:1 |
| тетраконазол | 15:1-1:36 | 5:1-1:12 | 1:1-1:5 | 1:2 |
| тіабендазол | 45:1-1:4 | 15:1-1:2 | 11:1-2:1 | 4:1 |
| тифлузамід | 15:1-1:9 | 5:1-1:3 | 3:1-1:3 | 1:1 |
| тіофанат | 45:1-1:3 | 15:1-2:1 | 11:1-2:1 | 4:1 |
| тіофанат-метил | 45:1-1:3 | 15:1-2:1 | 11:1-2:1 | 4:1 |
| тирам | 150:1-1:2 | 50:1-2:1 | 37:1-5:1 | 14:1 |
| тіадиніл | 12:1-1:9 | 4:1-1:3 | 2:1-1:3 | 1:1 |
| толклофос-метил | 150:1-1:2 | 50:1-2:1 | 37:1-5:1 | 14:1 |
| толілфлуанід | 150:1-1:36 | 50:1-1:12 | 15:1-2:1 | 5:1 |
| триадимефон | 15:1-1:36 | 5:1-1:12 | 1:1-1:5 | 1:2 |

Таблиця С (продовження)

| Компонент (с) | Типове вагове співвідношення | Більш типове вагове співвідношення | Найбільш типове вагове співвідношення | Ілюстративне вагове співвідношення |
|---|------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|
| триадименол | 15:1-1:36 | 5:1-1:12 | 1:1-1:5 | 1:2 |
| триаримол | 3:1-1:90 | 1:1-1:30 | 1:2-1:24 | 1:7 |
| триазоксид | 150:1-1:36 | 50:1-1:12 | 15:1-2:1 | 5:1 |
| трициклазол | 15:1-1:9 | 5:1-1:3 | 3:1-1:3 | 1:1 |
| тридеморф | 30:1-1:3 | 10:1-1:1 | 7:1-1:1 | 2:1 |
| трифлуксистеробін | 6:1-1:18 | 2:1-1:6 | 2:1-1:4 | 1:1 |
| трифлумізол | 15:1-1:9 | 5:1-1:3 | 3:1-1:3 | 1:1 |
| трифорин | 15:1-1:9 | 5:1-1:3 | 3:1-1:3 | 1:1 |
| триморфамід | 45:1-1:9 | 15:1-1:3 | 7:1-1:2 | 2:1 |
| тритиконазол | 15:1-1:36 | 5:1-1:12 | 1:1-1:5 | 1:2 |
| уніконазол | 15:1-1:36 | 5:1-1:12 | 1:1-1:5 | 1:2 |
| валідаміцин | 150:1-1:36 | 50:1-1:12 | 3:1-1:3 | 1:1 |
| валіфеналат | 6:1-1:18 | 2:1-1:6 | 2:1-1:4 | 1:1 |
| вінклозолін | 120:1-1:2 | 40:1-2:1 | 15:1-2:1 | 6:1 |
| цинеб | 150:1-1:2 | 50:1-2:1 | 37:1-5:1 | 14:1 |
| цирам | 150:1-1:2 | 50:1-2:1 | 37:1-5:1 | 14:1 |
| зоксамід | 6:1-1:18 | 2:1-1:6 | 2:1-1:4 | 1:1 |
| 5-хлор-6-(2,4,6-трифторфеніл)-7-(4-метилпіперидин-1-іл)[1,2,4]триазоло[1,5-а]піримідин | 15:1-1:36 | 5:1-1:12 | 1:1-1:6 | 1:2 |
| N-[2-[4-[[3-(4-хлорфеніл)-2-пропін-1-іл]окси]-3-метоксифеніл]етил]-3-метил-2-[(метилсульфоніл)аміно]бутанамід | 6:1-1:18 | 2:1-1:6 | 2:1-1:4 | 1:1 |
| N-[2-[4-[[3-(4-хлорфеніл)-2-пропін-1-іл]окси]-3-метоксифеніл]етил]-3-метил-2-[(етилсульфоніл)аміно]бутанамід | 6:1-1:18 | 2:1-1:6 | 2:1-1:4 | 1:1 |
| 2-бутоксиг-6-йод-3-пропіл-4Н-1-бензопіран-4-он | 3:1-1:36 | 1:1-1:12 | 1:1-1:12 | 1:3 |
| 3-[5-(4-хлорфеніл)-2,3-диметил-3-ізоксазолідиніл]піридин | 15:1-1:9 | 5:1-1:3 | 3:1-1:3 | 1:1 |
| N'-[4-[[3-[(4-хлорфеніл)метил]-1,2,4-тіадіазол-5-іл]окси]-2,5-диметилфеніл]-N-етил-N-метилметанідамід | 20:1-1:20 | 8:1-1:8 | 3:1-1:3 | 1:1 |
| 4-фторфеніл-N-[1-[[[1-(4-ціанофеніл)етил]сульфоніл]метил]пропіл]карбамат | 6:1-1:18 | 2:1-1:6 | 2:1-1:4 | 1:1 |
| N-[[[циклопропілметокси]аміно][6-(дифторметокси)-2,3-дифторфеніл]метил]бензолацетамід | 1:1-1:90 | 1:2-1:30 | 1:2-1:24 | 1:7 |
| α-[метоксііміно]-N-метил-2-[[[1-[3-(трифторметил)феніл]етокси]імін]о]метил]бензолацетамід | 9:1-1:18 | 3:1-1:6 | 3:1-1:3 | 1:1 |
| N'-[4-[4-хлор-3-(трифторметил)фенокси]-2,5-диметилфеніл]-N-етил-N-метилметанідамід | 15:1-1:18 | 5:1-1:6 | 3:1-1:3 | 1:1 |

Таблиця С (продовження)

| Компонент (с) | Типове вагове співвідношення | Більш типове вагове співвідношення | Найбільш типове вагове співвідношення | Ілюстративне вагове співвідношення |
|---|------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|
| N-(4-хлор-2-нітрофеніл)-N-етил-4-метилбензолсульфонамід | 15:1-1:18 | 5:1-1:6 | 3:1-1:3 | 1:1 |
| 2-[[[3-(2,6-дихлорфеніл)-1-метил-2-пропен-1-іліден]аміно]окси]метил]-α-(метоксііміно)-N-метилбензолацетамід | 9:1-1:18 | 3:1-1:6 | 3:1-1:3 | 1:1 |
| пентил-N-[4-[[[(1-метил-1Н-тетразол-5-іл)фенілметиле]ніл]аміно]окси]метил]-2-тіазоліл]карбамат | 9:1-1:18 | 3:1-1:6 | 3:1-1:3 | 1:1 |
| пентил-N-[6-[[[(1-метил-1Н-тетразол-5-іл)фенілметиле]ніл]аміно]окси]метил]-2-піридиніл]карбамат | 9:1-1:18 | 3:1-1:6 | 3:1-1:3 | 1:1 |
| 2-[(3-бром-6-хінолініл)окси]-N-(1,1-диметил-2-бутин-1-іл)-2-(метилтіо)ацетамід | 5:1-1:22 | 2:1-1:8 | 2:1-1:4 | 1:1 |
| 2-[(3-етиніл-6-хінолініл)окси]-N-[1-(гідроксиметил)-1-метил-2-пропін-1-іл]-2-(метилтіо)ацетамід | 5:1-1:22 | 2:1-1:8 | 2:1-1:4 | 1:1 |
| N-(1,1-диметил-2-бутин-1-іл)-2-[(3-етиніл-6-хінолініл)окси]-2-(метилтіо)ацетамід | 5:1-1:22 | 2:1-1:8 | 2:1-1:4 | 1:1 |

Конкретні вагові співвідношення, що визначають діапазони вагових співвідношень у таблиці С, є складовою частиною розкриття конкретних вагових співвідношень. У таблиці С, зокрема, також розкриті додаткове ілюстративне вагове співвідношення. Ілюстративні конкретні комбінації компонентів (а), (b) і (с) у композиціях згідно із даним винаходом являють собою конкретні комбінації та вагові співвідношення компонентів (а) і (b), перелічених у таблицях В1-В13, додатково об'єднаних з конкретними фунгіцидними сполуками компонента (с) у конкретних вагових співвідношеннях, розкритих у таблиці С.

Склад/застосовність

Сполука, вибрана зі сполук формули 1, їх N-оксидів і солей, або суміш (тобто композиція), що містить сполуку з (b) щонайменше однією фунгіцидною сполукою, вибраною з (b1)-(b13) і їх солей, як описано в короткому описі даного винаходу, буде в основному застосовуватися для забезпечення фунгіцидних активних інгредієнтів у додаткових композиціях, тобто складах, щонайменше з одним додатковим компонентом, вибраним із групи, що складається з поверхнево-активних речовин, твердих розріджувачів і рідких розріджувачів, що служить носієм. Інгредієнти складу або композиції вибирають відповідно до фізичних властивостей активних інгредієнтів, способів застосування та факторів навколишнього середовища, таких як тип ґрунту, вологість і температура.

Суміші компонента (а) (тобто щонайменше однієї сполуки формули 1, її N-оксидів або солей) з компонентом (b) (наприклад, вибраним з (b1)-(b13) і їх солей, як описано вище) та/або однією або декількома іншими біологічно активними сполуками або засобами (тобто інсектицидами, іншими фунгіцидами, нематоцидами, акарицидами, гербіцидами та іншими біологічними засобами) можна складати за допомогою ряду способів, включаючи наступні:

(i) компонент (а), компонент (b) і необов'язково одну або декілька інших біологічно активних сполук або засобів (с) можна складати окремо та наносити окремо або наносити одночасно в придатному ваговому співвідношенні, наприклад, у вигляді бакової суміші; або

(ii) компонент (а), компонент (b) і необов'язково одну або декілька інших біологічно активних сполук або засобів (с) можна складати разом у придатному ваговому співвідношенні.

Застосовувані сполуки включають як рідкі, так і тверді композиції. Рідкі композиції включають розчини (у тому числі концентрати, що емульгуються), суспензії, емульсії (у тому

числі мікроемульсії та/або суспоемульсії) і т.п., які необов'язково можна загущати у гелі. Загальними типами водних рідких композицій є розчинний концентрат, суспензійний концентрат, капсульна суспензія, концентрована емульсія, мікроемульсія та суспоемульсія. Загальними типами неводних рідких композицій є концентрат, що емульгується, концентрат, що мікроемульгується, концентрат, що диспергується, і масляна дисперсія.

Основними типами твердих композицій є пилоподібні препарати, порошки, гранули, пелети, дробинки, пастилки, таблетки, наповнені плівки (включаючи покриття для насіння) і т.п., які можуть бути такими, що диспергуються у воді ("такими, що змочуються") або розчиняються у воді. Плівки та покриття, утворені із плівкоутворювальних розчинів або текучих суспензій, особливо застосовувані для обробки насіння. Активний інгредієнт може бути (мікро)інкапсульований і далі перетворений на суспензію або твердий склад; у якості альтернативи, увесь склад активного інгредієнта може бути інкапсульований (або "поміщений під захисне покриття"). Інкапсулювання може регулювати або затримувати вивільнення активного інгредієнта. Гранула, що емульгується, поєднує переваги як складу концентрату, що емульгується, так і сухого гранульованого складу. Концентровані композиції в основному застосовуються в якості проміжних сполук для подальшого складання.

Слід відзначити варіант здійснення композиції, де гранули твердої композиції, що містить сполуку формули 1 (або її N-оксид або сіль), змішують із гранулами твердої композиції, що містить компонент (b). Ці суміші можна додатково змішувати із гранулами, що містять одну або декілька додаткових біологічно активних сполук або засобів, наприклад, додаткові сільськогосподарські захисні засоби. У якості альтернативи, два або більше сільськогосподарських захисних засобів (наприклад, сполуку компонента (a) (формула 1), сполуку компонента (b), сільськогосподарський захисний засіб (c), інший, ніж компонент (a) або (b)) можна поєднувати у твердій композиції з одного набору гранул, що потім змішують із одним або декількома наборами гранул твердих композицій, які містять один або декілька додаткових сільськогосподарських захисних засобів. Ці суміші гранул можуть відповідати загальному розкриттю суміші гранул з публікації патентної заявки за [PCT WO 94/24861] або більш переважно ідеї однорідної суміші гранул з [патенту США №6022552].

Склади, що розпорошуються, зазвичай розбавляють у придатному середовищі перед обприскуванням. Такі рідкі та твердіклади складають такими, що легко розбавляються в середовищі розчину для обприскування, як правило, у воді. Об'єми для розпилення можуть змінюватися від приблизно одного до декількох тисяч літрів на гектар, але, більш типово, перебувають у діапазоні від приблизно десяти до декількох сотень літрів на гектар. Зі складів, що розпорошуються, може бути приготовлена бакова суміш із водою або іншим придатним середовищем для обробки листя за допомогою нанесення повітряним шляхом, або внесення в ґрунт, або внесення в середовище зростання рослини. Рідкі та сухіклади можна дозувати безпосередньо в системі краплинного зрошення або відміряти у борозну під час посадки. Рідкі та твердіклади можна наносити на насіння сільськогосподарських культур і іншу придатну рослинність в якості обробки насіння перед посадкою для захисту коріння, що росте, і інших підземних частин рослини та/або листя шляхом систематичного поглинання.

Склади, як правило, будуть містити ефективні кількості активного інгредієнта, розріджувача та поверхнево-активної речовини в наступних приблизних діапазонах, які становлять у сумі 100 відсотків за вагою.

| | Ваговий відсоток | | |
|---|---------------------|-------------|-----------------------------|
| | Активний інгредієнт | Розріджувач | Поверхнево-активна речовина |
| Гранули, таблетки та порошки, що диспергуються у воді та розчиняються у воді | 0,001-90 | 0-99,999 | 0-15 |
| Масляні дисперсії, суспензії, емульсії, розчини (у тому числі концентрати, що емульгуються) | 1-50 | 40-99 | 0-50 |
| Пилоподібні препарати | 1-25 | 70-99 | 0-5 |
| Гранули та пелети | 0,001-99 | 5-99,999 | 0-15 |
| Концентровані композиції | 90-99 | 0-10 | 0-2 |

Тверді розріджувачі включають, наприклад, глини, такі як бентоніт, монтморилоніт, атапульгіт і каолін, гіпс, целюлозу, діоксид титану, оксид цинку, крохмаль, декстрин, цукри (наприклад, лактозу, сахарозу), оксид кремнію, тальк, слюду, діатоміт, сечовину, карбонат кальцію, карбонат і бікарбонат натрію та сульфат натрію. Типові тверді розріджувачі описуються в [Watkins et al., Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers, 2nd Ed., Dorland Books,

Caldwell, New Jersey].

Рідкі розріджувачі включають, наприклад, воду, N, N-диметилалканаміди (наприклад, N, N-диметилформамід), лімонен, диметилсульфоксид, N-алкілпіролідони (наприклад, N-метилпіролідинон), етиленгліколь, триетиленгліколь, пропіленгліколь, дипропіленгліколь, поліпропіленгліколь, пропіленкарбонат, бутиленкарбонат, парафіни (наприклад, світлі мінеральні масла, нормальні парафіни, ізопарафіни), алкілбензоли, алкілнафталіни, гліцерин, гліцерин триацетат, сорбіт, триацетин, ароматичні вуглеводні, деароматизовані аліфатичні вуглеводні, алкілбензоли, алкілнафталіни, кетони, такі як циклогексанон, 2-гептанон, ізофорон та 4-гідрокси-4-метил-2-пентанон, ацетати, такі як ізоамілацетат, гексилацетат, гептилацетат, октилацетат, нонілацетат, тридецилацетат та ізоборнілацетат, інші естери, такі як алкіловані естери лактату, естери двоосновних кислот та γ -бутиролактон, і спирти, які можуть бути лінійними, розгалуженими, насиченими або ненасиченими, такими як метанол, етанол, н-пропанол, ізопропіловий спирт, н-бутанол, ізобутиловий спирт, н-гексанол, 2-етилгексанол, н-октанол, деканол, ізодециловий спирт, ізооктадеканол, цетиловий спирт, лауриловий спирт, тридециловий спирт, олеїловий спирт, циклогексанол, тетрагідрофурфуріловий спирт, діацетоновий спирт і бензиловий спирт. Рідкі розріджувачі також включають гліцеринові естери насичених і ненасичених жирних кислот (як правило, C_6 – C_{22}), такі як олії насіння рослин і плодів (наприклад, олії маслини, рицини, насіння льону, кунжуту, кукурудзи (маїсу), арахісу, соняшника, виноградних кісточок, сафлору, насіння бавовнику, сої, насіння рапсу, кокосового горіха і ядер кокосового горіха), жири тваринного походження (наприклад яловиче сало, свиняче сало, пряжене свиняче сало, жир печінки тріски, риб'ячий жир) і їх суміші. Рідкі розріджувачі також включають алкіловані жирні кислоти (наприклад, метиловані, етиловані, бутиловані), де жирні кислоти можна одержувати гідролізом естерів гліцерину з рослинних і тваринних джерел і можна очищати перегонкою. Типові рідкі розріджувачі описуються в Marsden, Solvents Guide, 2nd Ed., Interscience, New York, 1950.

Тверді та рідкі композиції за даним винаходом часто включають одну або декілька поверхнево-активних речовин. При додаванні до рідини поверхнево-активні речовини (також відомі як "поверхнево-активні засоби") в основному модифікують, найчастіше зменшують, поверхневий натяг рідини. Залежно від природи гідрофільної та ліпофільної груп у молекулі поверхнево-активної речовини, поверхнево-активні речовини можуть бути придатними в якості змочувальних засобів, засобів, що диспергують, емульгаторів або піногасників.

Поверхнево-активні речовини можуть бути класифіковані як неіонні, аніонні або катіонні. Неіонні поверхнево-активні речовини, застосовувані для композицій за даним винаходом, включають без обмеження алкоксилати спиртів, такі як алкоксилати спиртів на основі природних і синтетичних спиртів (які можуть бути розгалуженими або лінійними) і одержані зі спиртів і етиленоксиду, пропіленоксиду, бутиленоксиду або їх сумішей; етоксилати амінів, алканоламіди та етоксильовані алканоламіди; алкоксильовані тригліцериди, такі як етоксильовані соєва, касторова та рапсова олії; алкілфенолалкоксилати, такі як октилфенолетоксилати, нонілфенолетоксилати, динонілфенолетоксилати та додецилфенолетоксилати (одержані з фенолів і етиленоксиду, пропіленоксиду, бутиленоксиду або їх сумішей); блокспівполімери, отримані з етиленоксиду або пропіленоксиду, і зворотні блокспівполімери, у яких кінцеві блоки одержані із пропіленоксиду; етоксильовані жирні кислоти; етоксильовані естери жирних кислот і масел; етоксильовані метилові естери; етоксильовані тристирилфеноли (у тому числі одержувані з етиленоксиду, пропіленоксиду, бутиленоксиду або їх сумішей); естери жирних кислот, естери гліцерину, похідні на основі ланоліну, поліетоксильовані естери, такі як поліетоксильовані естери сорбітану та жирних кислот, поліетоксильовані естери сорбіту та жирних кислот і поліетоксильовані естери гліцерину та жирних кислот; інші похідні сорбітану, такі як естери сорбітану; полімерні поверхнево-активні речовини, такі як статистичні співполімери, блокспівполімери, алкідні ПЕГ (поліетиленгліколь) смоли, привиті або гребнеподібні полімери та зіркоподібні полімери; поліетиленгліколі (ПЕГ); естери поліетиленгліколю та жирних кислот; поверхнево-активні речовини на основі силікону та похідні цукрів, такі як естери сахарози, алкілполіглікозиди та алкілполісахариди.

Застосовувані аніонні поверхнево-активні речовини включають без обмежень алкіларилсульфонові кислоти та їх солі; карбоксильовані етоксилати спиртів або алкілфенолів; дифенілсульфонатні похідні; лігнін та похідні лігніну, такі як лігносульфонати; малеїнова або бурштинова кислоти або їх ангідриди; олефісульфонати; естери фосфорної кислоти, такі як естери фосфорної кислоти та алкоксилатів спирту, естери фосфорної кислоти та алкоксилатів алкілфенолу та естери фосфорної кислоти та етоксилатів стирилфенолу; поверхнево-активні речовини на основі білка; похідні саркозину; сульфат етеру стирилфенолу; сульфати та сульфонати масел та жирних кислот; сульфати та сульфонати етоксильованих алкілфенолів;

сульфати спиртів; сульфати етоксильованих спиртів; сульфонати амінів і амідів, такі як N, N-алкілтаурати; сульфонати бензолу, кумолу, толуолу, ксилолу та додецил- і тридецилбензолів; сульфонати конденсованих нафталінів; сульфонати нафталіну та алкілнафталіну; сульфонати розділеної на фракції нафти; сульфосукцинамат та сульфосукцинат та їх похідні, такі як діалкілсульфосукцинатні солі.

Застосовувані катіонні поверхнево-активні речовини включають без обмежень амід та етоксильовані амід; аміни, такі як N-алкілпропандіаміни, трипропілентриаміни та дипропілентетраміни, та етоксильовані аміни, етоксильовані діаміни та пропоксильовані аміни (одержані з амінів та етиленоксиду, пропіленоксиду, бутиленоксиду або їх сумішей); амініні солі, такі як аміноацетати та діамінні солі; четвертинні амонієві солі, такі як четвертинні солі, етоксильовані четвертинні солі та дичетвертинні солі; і аміноксиди, такі як алкілдиметиламіноксиди та біс-(2-гідроксietил)алкіламіноксиди.

Також застосовувані для композицій за даним винаходом суміші неіонних і аніонних поверхнево-активних речовин або суміші неіонних і катіонних поверхнево-активних речовин. Неіонні, аніонні та катіонні поверхнево-активні речовини і їх рекомендовані застосування розкриваються в багатьох опублікованих джерелах, у тому числі [McCutcheon's Emulsifiers and Detergents, щорічних американських і міжнародних виданнях, опублікованих McCutcheon's Division, The Manufacturing Confectioner Publishing Co.; Sisely and Wood, Encyclopedia of Surface Active Agents, Chemical Publ. Co., Inc., New York, 1964; і A. S. Davidson and B. Milwidsky, Synthetic Detergents, Seventh Edition, John Wiley and Sons, New York, 1987].

Композиції за даним винаходом можуть також містити допоміжні речовини та добавки складу, відомі фахівцям у даній галузі в якості допоміжних засобів складу (деякі з яких можуть розглядатися як ті, що виконують також функцію твердих розріджувачів, рідких розріджувачів або поверхнево-активних речовин). Такі допоміжні речовини та добавки складу можуть контролювати рН (буфери), піноутворення під час виготовлення (протиспінювачі, подібні поліорганосилоксанам), осадження активних інгредієнтів (засоби, що суспендують), в'язкість (тиксотропні загущувачі), розвиток мікроорганізмів у тарі (протимікробні засоби), замороження продуктів (антифризи), колір (дисперсії барвників/пігментів), змивання (плінкоутворювачі або клейкі речовини), випаровування (сповільнювачі випаровування) і інші властивості складу. Плінкоутворювачі включають, наприклад, полівінілацетати, співполімери полівінілацетату, співполімер полівінілпіролідону та вінілацетату, полівінілові спирти, співполімери полівінілового спирту та восків. Приклади допоміжних речовин і добавок складу включають перелічені в [McCutcheon's Volume 2: Functional Materials, annual International and North American editions, опублікованому McCutcheon's Division, The Manufacturing Confectioner Publishing Co.; і в публікації за PCT WO 03/024222].

Сполуки формули 1 та інші активні інгредієнти, як правило, включають у композиції винаходу згідно з даним винаходом за допомогою розчинення активного інгредієнта в розчиннику або за допомогою здрібнювання в рідкому або сухому розріджувачі. Розчини, у тому числі концентрати, що емульгуються, можна одержувати за допомогою простого змішування інгредієнтів. Якщо розчинник рідкої композиції, призначеної для застосування в якості концентрату, що емульгується, не здатний змішуватися з водою, зазвичай додають емульгатор для емульгування розчинника, що містить активну речовину, при розведенні водою. Мокрий помол суспензій активного інгредієнта з діаметрами частинок до 2000 мкм можна проводити із застосуванням млинів для розмолу в середовищі з одержанням часток із середніми діаметрами менше 3 мкм. Водні суспензії можна перетворювати на готові суспензійні концентрати (див., наприклад, патент США №3060084) або додатково обробляти за допомогою сушіння розпиленням для утворення гранул, що диспергуються у воді. Сухі склади, як правило, передбачають способи сухого помолу, при яких одержують частинки із середніми діаметрами в діапазоні від 2 до 10 мкм. Пілоподібні препарати та порошки можуть бути одержані шляхом змішування та, як правило, здрібнювання (наприклад, молотковим млином або струминним млином). Гранули та пелети можуть бути одержані шляхом розпилення активного матеріалу на попередньо складені гранульовані носії або за допомогою способів агломерації. [Див. Browning, "Agglomeration", Chemical Engineering, December 4, 1967, pages 147–48; Perry's Chemical Engineer's Handbook, 4th Ed., McGraw-hill, New York, 1963, pages 8–57 і далі, і WO 91/13546]. Пелети можна одержувати як описано в [патенті США № 4172714]. Гранули, що диспергуються у воді та розчиняються у воді, можна одержувати як зазначено в [патентах США №№ 4144050, 3920442] і в [патенті Німеччини № 3246493]. Таблетки можна одержувати як зазначено в [патентах США №№ 5180587, 5232701 і 5208030]. Плівки можна одержувати як зазначено в [патенті Великобританії № 2095558 і в патенті США № 3299566].

Щоб одержати додаткову інформацію щодо галузі складання, [див. T. S. Woods, "The

Formulator's Toolbox – Product Forms for Modern Agriculture" in Pesticide Chemistry and Bioscience, The Food–Environment Challenge, T. Brooks and T. R. Roberts, Eds., Proceedings of the 9th International Congress on Pesticide Chemistry, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999, pp. 120–133]. Також [див. патент США №3235361, від рядка 16 абзацу 6 до рядка 19 абзацу 7 і приклади 10-41; патент США №3309192, від рядка 43 абзацу 5 до рядка 62 абзацу 7 і приклади 8, 12, 15, 39, 41, 52, 53, 58, 132, 138–140, 162–164, 166, 167 і 169–182; патент США №2891855, від рядка 66 абзацу 3 до рядка 17 абзацу 5 і приклади 1–4; Klingman, Weed Control as a Science, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, pages 81–96; Hance et al., Weed Control Handbook, 8th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1989; і Developments in formulation technology, PJB Publications, Richmond, UK, 2000].

Без додаткового уточнення передбачається, що фахівець у даній галузі із застосуванням попереднього опису складання може використовувати даний винахід у повному його обсязі. Наступні приклади складання, таким чином, розцінюються тільки лише як ілюстративні та такі, що ніяким чином не обмежують дане розкриття. Усі відсоткові співвідношення є ваговими, і всі сполуки одержують із використанням традиційних методів. Номера сполук відносяться до сполук у таблиці індексів А. Позначення компонентів відносяться до відповідних сполук, вказаних у колонці компонента (b) у таблиці А1. Наприклад, "компонент (b1a)" відноситься до 1-[4-[4-[5-(2,6-дифторфеніл)-4,5-дигідро-3-ізоксазоліл]-2-тіазоліл]-1-піперидиніл]-2-[5-метил-3-(трифторметил)-1Н-піразол-1-іл]етанону.

Приклад А

Концентрований концентрат:

| | |
|---|--------|
| Будь-яка зі сполук 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 і 12 | 93,8 % |
| Компонент (b1a) | 4,7 % |
| аерогель оксиду кремнію | 0,5 % |
| синтетичний аморфний тонкодисперсний оксид кремнію | 1,0 % |

Приклад В

Порошок, що змочується:

| | |
|---|--------|
| Будь-яка зі сполук 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 і 12 | 59,1 % |
| Компонент (b3a) | 5,9 % |
| додецилфенол-поліетиленгліколевий етер | 2,0 % |
| лігнінсульфонат натрію | 4,0 % |
| алюмосилікат натрію | 6,0 % |
| монтморилоніт (обпалений) | 23,0 % |

Приклад С

Гранула:

| | |
|--|-------|
| Будь-яка зі сполук 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 і 12 | 5% |
| Компонент (b4a) | 5 % |
| гранули атапульгіту (низьколетка речовина, 0,71/0,30 мм; сита № 25-50 за стандартом США) | 905 % |

Приклад D

Екструдована пелета:

| | |
|---|--------|
| Будь-яка зі сполук 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 і 12 | 16,7 % |
| Компонент (b5) | 8,3 % |
| безводний сульфат натрію | 10,0 % |
| неочищений лігнінсульфонат кальцію | 5,0 % |
| алкілнафталінсульфонат натрію | 1,0 % |
| бентоніт кальцію/магнію | 59,0 % |

Приклад Е

Концентрат, що емульгується:

| | |
|---|-------|
| Будь-яка зі сполук 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 і 12 | 6,7 % |
| Компонент (b6a) | 3,3 % |

| | | |
|----|--|---------|
| | поліоксіетиленсорбіт-гексаолеат | 20,0 % |
| | метиловий естер C ₆ -C ₁₀ жирної кислоти | 70,0 % |
| | Приклад F | |
| | Мікроемульсія: | |
| | Будь-яка зі сполук 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 і 12 | 2,5 % |
| | Компонент (b7) | 2,5 % |
| | співполімер полівінілпіролідону та вінілацетату | 30,0 % |
| | алкілполіглікозид | 30,0 % |
| | гліцерилмоноолеат | 15,0 % |
| | вода | 20,0 % |
| | Приклад G | |
| | Концентрований концентрат: | |
| | Будь-яка зі сполук 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 і 12 | 49,3 % |
| | Компонент (b8) | 49,2 % |
| | аерогель оксиду кремнію | 0,5 % |
| | синтетичний аморфний тонкодисперсний оксид кремнію | 1,0 % |
| 5 | Приклад H | |
| | Гранула: | |
| | Будь-яка зі сполук 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 і 12 | 5,0 % |
| | Компонент (b9a) | 5,0 % |
| | гранули атапульгіту (низьколетка речовина, 0,71/0,30 мм; сита № 25-50 за стандартом США) | 90,0 % |
| | Приклад I | |
| | Екструдована пелета: | |
| | Будь-яка зі сполук 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 і 12 | 12,5 % |
| | Компонент (b10a) | 12,5 % |
| | безводний сульфат натрію | 10,0 % |
| | неочищений лігнінсульфонат кальцію | 5,0 % |
| | алкілнафталінсульфонат натрію | 1,0 % |
| | бентоніт кальцію/магнію | 59,0 % |
| | Приклад J | |
| 10 | Концентрат, що емульгується: | |
| | Будь-яка зі сполук 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 і 12 | 5,0 % |
| | Компонент (b11) | 5,0 % |
| | поліоксіетиленсорбіт-гексаолеат | 20,0 % |
| | метиловий естер C ₆ -C ₁₀ жирної кислоти | 70,0 % |
| | Приклад K | |
| | Засіб для обробки насіння: | |
| | Будь-яка зі сполук 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 і 12 | 1,05 % |
| | Компонент (b12) | 18,95 % |
| | співполімер полівінілпіролідону та вінілацетату | 5,00 % |
| | кислий монтан-віск | 5,00 % |
| | лігнінсульфонат кальцію | 1,00 % |
| | блокспівполімери поліоксіетилену/ поліоксипропілену | 1,00 % |
| | стеариловий спирт (POE 20) | 2,00 % |

| | |
|--------------------------|---------|
| поліорганосилан | 0,20 % |
| барвний червоний барвник | 0,05 % |
| вода | 65,75 % |

Приклад L

Порошок, що змочується:

Будь-яка зі сполук 1, 2, 3, 4, 5, 6,

7, 8, 9, 10, 11 і 12 41,9 %

Компонент (b1a) 2,1 %

протіоконазол 21,0 %

додецилфенол-

поліетиленгліколевий етер 2,0 %

лігнінсульфонат натрію 4,0 %

алюмосилікат натрію 6,0 %

монтморилоніт (обпалений) 23,0 %

Приклад M

Концентрат, що емульгується:

Будь-яка зі сполук 1, 2, 3, 4, 5, 6,

7, 8, 9, 10, 11 і 12 5,0 %

Компонент (b13) 5,0 %

поліоксіетиленсорбіт-гексаолеат 20,0 %

метиловий естер C₆–C₁₀ жирної
кислоти 70,0 %

- 5 Як уже згадувалося, комбінації компонентів (a), (b) і необов'язково (c) можуть бути разом або окремо складені щонайменше з одним з поверхнево-активної речовини, твердого розріджувача або рідкого розріджувача. Таким чином, один, два або всі три з компонентів (a), (b) і (c) можна складати разом з одержанням композиції попередньо приготовленої суміші або їх можна складати окремо, а потім складені композиції можна поєднувати перед нанесенням (наприклад, у баку для обприскування) або, у якості альтернативи, наносити послідовно. У складених композиціях компоненти, що містять (a), (b) або (c), компоненти (a), (b) або (c) присутні в біологічно ефективних кількостях або, більш конкретно, наприклад, у фунгіцидно ефективних кількостях, якщо вони є фунгіцидними, або в інсектицидно ефективних кількостях, якщо вони є інсектицидними.

- 15 Склади часто розбавляють водою з утворенням водних композицій перед нанесенням. Водні композиції для безпосереднього нанесення на рослину або її частину (наприклад, композиції в резервуарі розпилювача), як правило, містять щонайменше приблизно 1 ppm або більше (наприклад, від 1 ppm до 100 ppm) фунгіцидно активних сполук згідно із даним винаходом.

- 20 Композиції згідно із даним винаходом застосовувані в якості засобів для контролю хвороб рослин. Даний винахід, отже, додатково включає спосіб контролю хвороб рослин, викликаних патогенними для рослин грибами, що включає нанесення на рослину або її частину, що підлягають захисту, або на насіння рослини або одиницю вегетативного розмноження, що підлягають захисту, ефективної кількості композиції згідно із даним винаходом (наприклад, композиції, що містить компонент (a), або компоненти (a) і (b), або компоненти (a), (b) і (c)). Цей аспект даного винаходу можна також описати як спосіб захисту рослини або насіння рослини від хвороб, викликаних патогенними грибами, що включає нанесення фунгіцидно ефективної кількості композиції за даним винаходом на рослину (або її частину) або насіння рослини (безпосередньо або через навколишнє середовище (наприклад, середовище для вирощування) рослини або насіння рослини).

- 30 Сполуки компонента (a) та/або їх комбінації зі сполуками компонента (b) та/або (c) однією або декількома іншими біологічно активними сполуками або засобами можна наносити на рослини, генетично трансформовані для експресії білків, токсичних для безхребетних шкідників (таких як дельта-ендотоксини *Bacillus thuringiensis*). Ефект внесеного ззовні компонента (a) згідно із даним винаходом окремо або в комбінації з компонентом (b) і необов'язково компонентом (c) може бути синергічним з експресованими білками-токсинами.

- 40 Контроль хвороб рослин зазвичай супроводжується нанесенням ефективної кількості композиції згідно із даним винаходом (наприклад, такої, що містить компонент (a) або суміш компонентів (a), (b) і необов'язково (c)), як правило, у вигляді складеної композиції або до, або після зараження, на частину рослини, що підлягає захисту, таку як коріння, стебла, листя, плоди, насіння, бульби або цибулини, або в середовище (ґрунт або пісок), у якому зростають рослини, що підлягають захисту. Компонент (a) або його суміші також можна наносити на

насіння для захисту насіння і сіянців, що розвиваються з насіння. Для обробки рослин суміші також можна наносити через поливну воду. Контроль патогенів, що проявляють активність після збору врожаю, які інфікують продукцію до збору врожаю, як правило, здійснюють шляхом нанесення композиції згідно із даним винаходом в польових умовах, і у випадку, якщо інфекція виникає після збору врожаю, композиції можна наносити на зібрані культурні рослини у вигляді просочень, розчинів, що розпорошуються, засобів для окурювання, оброблених обгортки або вкладишів у коробках.

На придатні норми внесення (наприклад, фунгіцидно ефективні кількості) компонента (а) (тобто щонайменше однієї сполуки, вибраної зі сполук формули 1, їх N-оксидів і солей), а також придатні норми внесення (наприклад, біологічно ефективні кількості, фунгіцидно ефективні кількості або інсектицидно ефективні кількості) компонентів (b) і необов'язково (c) згідно із даним винаходом може впливати багато факторів навколишнього середовища, і їх слід визначати при фактичних умовах застосування. Листя зазвичай можна захистити при нормі обробки від приблизно менше 1 г/га до приблизно 5000 г/га активних інгредієнтів. Насіння та сіянці зазвичай можна захистити при нормі обробки насіння від приблизно 0,1 до приблизно 10 г на кілограм насіння; і одиниці вегетативного розмноження (наприклад, черешки та бульби) зазвичай можна захистити при нормі обробки одиниці розмноження від приблизно 0,1 до приблизно 10 г на кілограм одиниці розмноження. Фахівець у даній галузі може легко визначити за допомогою простого експерименту норми внесення компонента (а), його сумішей і композицій, що містять конкретні комбінації активних інгредієнтів згідно із даним винаходом, необхідні для забезпечення бажаного спектра захисту рослин, контролю хвороб рослин і необов'язково інших шкідників рослин.

Сполуки формули 1, їх N-оксиди та солі є особливо ефективними для контролю хвороб рослин, викликаних патогенними грибами, зокрема, із класів базидоміцетів і аскоміцетів. Поєднуючи ці сполуки з іншими фунгіцидними сполуками, можна забезпечувати контроль хвороб, викликаних широким спектром патогенних для рослин грибів із класів базидоміцетів, аскоміцетів, ооміцетів і дейтероміцетів. Відповідно, за допомогою сумішей і композицій, описаних у даному документі, можна контролювати широкий спектр хвороб рослин, патогенів листя сільськогосподарських культур, у тому числі зернових злакових сільськогосподарських культур, таких як пшениця, ячмінь, овес, жито, тритикале, рис, маїс, сорго та просо; лозних сільськогосподарських культур, таких як столові та винні сорти винограду; польових сільськогосподарських культур, таких як олійний рапс (канола), соняшник; цукровий буряк, цукровий очерет, соя, арахіс (земляний горіх), тютюн, люцерна, конюшина, леспедеца, трилисник і вика; зерняткових плодових, таких як яблуня, груша, дика яблуня, локва, глід і айва; кісточкових плодових, таких як персики, вишні, сливи, абрикоси, нектарини та мигдаль; цитрусових плодових, таких як лимони, лайм, апельсини, грейпфрут, мандарин (танжерини) і кумкват; кореневих і бульбових овочевих культур і польових сільськогосподарських культур (і їх листя), таких як артишок, столовий та цукровий буряк, морква, кассава, імбир, женьшень, хрін, пастернак, картопля, редька, бруква, батат, ріпа і ямс; цибулинних овочевих культур, таких як часник, цибуля-порей, цибуля і цибуля-шалот; зеленних овочевих культур, таких як руккола (ерука), селера, крес-салат, ендивій (ескаріоль), фенхель, кочаний і листовий салат, петрушка, радикіо (червоний цикорій), ревінь, шпинат і листовий буряк; капустяних (кочаних) листових овочевих культур, таких як брокколі, капуста польова (суріпиця), брюссельська капуста, капуста городня, капуста китайська, кольорова капуста, браунколь, капуста кормова, кольрабі, гірчиця та зелень; бобових овочевих культур (соковитих або висушених), таких як люпин, квасоля (*Phaseolus* spp.) (у тому числі кормові боби, квасоля звичайна, квасоля лімська, турецькі боби, квасоля пінто, квасоля багатоквіткова, лущильні сорти квасолі, тепарі та воскова квасоля), боби (*Vigna* spp.) (у тому числі адзукі, вігна, доліхос круглонасінний, голубиний горох, китайські довгі боби, лагута, вігна початкова, мотт, маш, рисовий біб, вігна китайська, біб урід і коров'ячий горох), кінські боби (фава), нут (баранячий горох), гуар, канавалія мечоподібна, лаблаб, сочевиця та горох (*Pisum* spp.) (у тому числі горох низький, горох городній цукровий, горох англійський, горох польовий, горох городній, горох посівний, горох у стручках, горох цукровий, каюнус і соя); плодових овочів, таких як баклажан, фізаліс (*Physalis* spp.), пеїно та перець (у тому числі перець салатний, перець гострий, перець столовий, перець запашний, перець солодкий); мексиканський томат і томат; гарбузових овочевих культур, таких як чайот (плоди), китайський восковий гарбуз (зимова диня), кавун кормовий, огірок, ангурія, їстівний пляшковий гарбуз (у тому числі лагенарія, кукуца, люфа та люфа гостроребриста), *Momordica* spp. (у тому числі момордика бальзамічна, момордика харанція, гірка диня та китайський огірок), диня мускусна (у тому числі канталупа та гарбуз), гарбуз звичайний і гарбуз великоплідний (у тому числі гарбуз мускатний, гарбуз кормовий, гарбуз гігантський, жолудевий гарбуз, гарбуз-спагеті) і

кавун; ягід, таких як ожина (у тому числі бінглбері (bingleberry), бойзенова ягода, ожина сиза, лубері (lowberry), маріонбері (marionberry), олалібері (olallieberry) і янгбері (youngberry)), лохина, журавлина, смородина, бузина, аґрус, чорниця, логанова ягода, малина та суниця; горіхоплідних дерев, таких як мигдаль, буковий горішок, американський горіх, горіх сірий, анакардія західна, каштан їстівний, каштан карликовий, ліщина (фундук), горіх гікорі, горіх макадамія, карія пекан і волоський горіх; тропічних плодових та інших сільськогосподарських культур, таких як банани, банани їстівні, манго, кокоси, папайя, гуайява, авокадо, лічі, агава, кавове дерево, дерево какао, цукровий очерет, олійна пальма, кунжут, гевея та прянощі; волокнистих сільськогосподарських культур, таких як бавовник, льон і коноплі; газонних трав (у тому числі газонних трав для теплого та холодного сезону), таких як мітлиця, мятлик луговий, августинова трава, вівсяниця очеретяна та бермудська трава.

Ці патогени включають ооміцети, у тому числі патогени з роду *Phytophthora*, такі як *Phytophthora infestans*, *Phytophthora megasperma*, *Phytophthora parasitica*, *Phytophthora cinnamomi* і *Phytophthora capsici*, патогени з роду *Pythium*, такі як *Pythium aphanidermatum*, і патогени із сімейства *Peronosporaceae*, такі як *Plasmopara viticola*, *Peronospora* spp. (у тому числі *Peronospora tabacina* і *Peronospora parasitica*), *Pseudoperonospora* spp. (у тому числі *Pseudoperonospora cubensis*) і *Bremia lactucae*; аскоміцети, у тому числі патогени з роду *Alternaria*, такі як *Alternaria solani* і *Alternaria brassicae*, патогени з роду *Guignardia*, такі як *Guignardia bidwelli*, патогени з роду *Venturia*, такі як *Venturia inaequalis*, патогени з роду *Septoria*, такі як *Septoria nodorum* і *Septoria tritici*, патогени, що викликають хворобу справжня борошниста роса, такі як *Blumeria* spp. (у тому числі *Blumeria graminis*) і *Erysiphe* spp. (у тому числі *Erysiphe polygoni*), *Uncinula necator*, *Sphaerotheca fuliginea* і *Podosphaera leucotricha*, *Pseudocercospora herpotrichoides*, патогени з роду *Botrytis*, такі як *Botrytis cinerea*, *Monilinia fructicola*, патогени з роду *Sclerotinia*, такі як *Sclerotinia sclerotiorum* і *Sclerotinia minor*, *Magnaporthe grisea*, *Phomopsis viticola*, патогени з роду *Helminthosporium*, такі як *Helminthosporium tritici repentis*, *Pyrenophora teres*, патогени, що викликають хворобу антракноз, такі як *Glomerella* або *Colletotrichum* spp. (такі як *Colletotrichum graminicola* і *Colletotrichum orbiculare*) і *Gaeumannomyces graminis*; базидіоміцети, у тому числі хвороби іржі, викликані *Puccinia* spp. (такими як *Puccinia recondita*, *Puccinia striiformis*, *Puccinia hordei*, *Puccinia graminis* і *Puccinia arachidis*), *Hemileia vastatrix* і *Phakopsora pachyrhizi*; інші патогени, у тому числі *Rhizoctonia* spp. (такі як *Rhizoctonia solani* і *Rhizoctonia oryzae*); патогени з роду *Fusarium*, такі як *Fusarium roseum*, *Fusarium graminearum* і *Fusarium oxysporum*; *Verticillium dahliae*; *Sclerotium rolfsii*; *Rhynchosporium secalis*; *Cercosporidium personatum*, *Cercospora arachidicola* і *Cercospora beticola*; *Rutstroemia floccosum* (також відомий як *Sclerotinia homoeocarpa*); *Rhizopus* spp. (такі як *Rhizopus stolonifer*); *Aspergillus* spp. (такі як *Aspergillus flavus* і *Aspergillus parasiticus*); та інші роди та види, близькоспоріднені до цих патогенів. Зазвичай патогени розглядають як хвороби, і, таким чином, у попередньому реченні слово "патоген" також відноситься до хвороби рослини, викликані патогеном. Точніше, хвороби рослин викликаються патогенами. Отже, наприклад, справжня борошниста роса являє собою хвороби рослин, викликані патогенами справжньої борошнистої роси, хвороби, викликувані *Septoria*, являють собою хвороби рослин, викликані патогенами *Septoria*, і іржі являють собою хвороби рослин, викликані патогенами іржі. Певні фунгіцидні сполуки також є бактерицидними та, отже, на додаток до їх фунгіцидної активності, композиції або комбінації можуть також мати активність щодо бактерій, таких як *Erwinia amylovora*, *Xanthomonas campestris*, *Pseudomonas syringae* та інших споріднених видів. Крім того, сполуки формули 1 і їх суміші та композиції згідно із даним винаходом є застосовуваними при обробці від хвороб, що проявляються після збору врожаю на фруктах і овочах, викликаних грибами та бактеріями. Ці інфекції можуть виникати до, під час і після збору врожаю. Наприклад, інфекції можуть виникати до збору врожаю, а потім залишаються неактивними до деякого моменту часу в ході дозрівання (наприклад, у хазяїна починаються такі зміни в тканинах, що інфекція може розвиватися); інфекції також можуть виникати в результаті поранень на поверхні, утворених механічним пошкодженням або пошкодженням від комах. Щодо цього, нанесення сполук, сумішей і композицій згідно із даним винаходом може скоротити втрати (тобто втрати відносно кількості і якості) внаслідок хвороб, що проявляються після збору врожаю, які можуть виникати в будь-який момент часу від збору врожаю до споживання. Обробка від хвороб, що проявляються після збору врожаю, сполуками згідно із даним винаходом може збільшувати період часу, протягом якого швидкопсувні їстівні частини рослин (наприклад, плоди, насіння, листя, стебла, цибулини, бульби) можна зберігати замороженими або незамороженими після збору врожаю, і вони при цьому залишаються їстівними та не мають помітного або шкідливого руйнування або забруднення грибами або іншими мікроорганізмами. Обробка їстівних частин рослин до або після збору врожаю сполуками, сумішами або композиціями згідно із даним винаходом також

зменшує утворення токсичних метаболітів грибів або мікроорганізмів, наприклад, мікотоксинів, таких як афлатоксини.

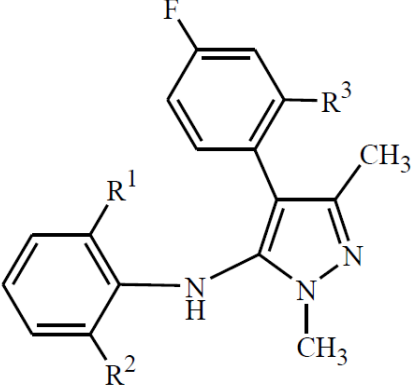
У фунгіцидних композиціях згідно із даним винаходом сполуки формули 1 компонента (a) можуть діяти синергічно з додатковими фунгіцидними сполуками компонента (b) для забезпечення таких позитивних результатів, як розширення спектра контрольованих хвороб рослин, збільшення тривалості профілактичного та лікувального захисту і пригнічення розмноження стійких патогенних грибів. У конкретних варіантах здійснення забезпечуються композиції відповідно до даного винаходу, які містять частки компонента (a) і компонента (b), які особливо застосовувані для контролю конкретних грибкових хвороб (таких як викликані *Alternaria solani*, *Blumeria graminis* f. sp. *tritici*, *Botrytis cinerea*, *Puccinia recondita* f. sp. *tritici*, *Rhizoctonia solani*, *Septoria nodorum*, *Septoria tritici*).

Суміші фунгіцидів також можуть забезпечувати значно кращий контроль хвороб, ніж можна було б передбачити, виходячи з активності окремих компонентів. Цей синергізм був описаний як "така спільна дія двох компонентів суміші, при якій загальний ефект є більшим або більш тривалим, ніж сума ефектів двох (або більше), узятих незалежно" (див., Р. М. L. Tames, *Neth. J. Plant Pathology* 1964, 70, 73–80). У способах, що забезпечують контроль хвороб рослин, у яких ефект синергії проявляється від комбінації активних інгредієнтів (наприклад, фунгіцидних сполук), які наносять на рослину або насіння, причому активні інгредієнти наносять у синергічному ваговому співвідношенні та синергічних (тобто синергічно ефективних) кількостях. Показники контролю, пригнічення та запобігання хвороб не можуть перевищувати 100 %. Отже, вираження істотного синергізму, як правило, вимагає застосування норм внесення активних інгредієнтів, при яких активні інгредієнти окремо забезпечують ефект, набагато менший 100 %, так що їх сумарний ефект суттєво менший 100 %, що дає можливість збільшення ефекту в результаті синергізму. З іншого боку, норми внесення активних інгредієнтів, які є занадто низькими, можуть не показувати великої активності в сумішах навіть із перевагою синергізму. Фахівець у даній галузі за допомогою нескладного експерименту може легко з'ясувати та оптимізувати вагові співвідношення та норми внесення (тобто кількості) фунгіцидних сполук, що забезпечують ефект синергії.

Наступні тести включають тести, що демонструють ефективність сполук формули 1 для контролю конкретних патогенів; таким чином, ця ефективність забезпечується для фунгіцидних сумішей, які містять ці сполуки. Однак, контроль хвороб, забезпечуваний сполуками за даним винаходом окремо або в сумішах, не обмежується видами патогенних грибів, наведених в якості приклада.

Див. таблицю індексів А для опису сполук. Див. таблицю індексів В для даних щодо точок плавлення. Скорочення "спол." позначає "сполуку", а скорочення "прикл." позначає "приклад", за яким іде номер, що вказує на те, у якому прикладі синтезу одержана сполука. Масові спектри (MS) повідомляються у вигляді молекулярної ваги вихідного іона з найвищою поширеністю ізотопу ($M+1$), утвореного додаванням H^+ (молекулярна вага 1) до молекули, що спостерігали за допомогою мас-спектрометрії із застосуванням хімічної іонізації при атмосферному тиску (AP+). Про присутність молекулярних іонів, які містять один або декілька ізотопів з більш високою атомною вагою при більш низькій поширеності (наприклад, $^{37}C1$, ^{81}Br), не повідомляється.

Таблиця індексів А



| № спол. | R ¹ | R ² | R ³ | M.S. |
|---------------|----------------|----------------|----------------|------|
| 1 | F | H | Cl | 334 |
| 2 | F | F | Cl | 352 |
| 3 | Cl | F | Cl | * |
| 4 (прикл. 1) | Cl | F | Br | 414 |
| 5 | Br | F | Cl | 414 |
| 6 | Br | H | Br | 440 |
| 7 | Br | F | Br | * |
| 8 | Cl | H | Br | 396 |
| 9 | Br | H | Cl | 396 |
| 10 | Cl | H | Cl | 350 |
| 11 (прикл. 2) | F | F | Br | * |
| 12 | F | H | Br | |

* Дані точки плавлення (MP) перелічені в таблиці індексів В.

Таблиця індексів В

| Точка | | | | | |
|---------|------------------------|---------|-----------------|---------|-----------------|
| № спол. | плавлення ^а | № спол. | Точка плавлення | № спол. | Точка плавлення |
| 3 | 166-168 | 7 | 154-156 | 11 | 134-136 |

а Дані щодо точці плавлення являють собою °С.

БІОЛОГІЧНІ ПРИКЛАДИ ДАНОГО ВИНАХОДУ

- 5 Загальний протокол одержання тестових суспензій для тестів А–І: тестовані сполуки спочатку розчиняли в ацетоні в кількості, що дорівнювала 3 % кінцевого об'єму, і потім суспендували в бажаній концентрації (в ppm) в ацетоні та очищеній воді (суміш 50/50 за об'ємом), включаючи 250 ppm поверхнево-активної речовини Trem® 014 (естери багатоатомних спиртів). Одержували в результаті тестовані суспензії потім застосовували в тестах А–І. Кожний
- 10 тест проводили в трьох повторностях, а результати усереднювали. Розпилення 200 ppm тестованої суспензії до моменту стикання на тестовані рослини було еквівалентне нормі

приблизно 800 г/га. Якщо не зазначене інше, номінальні значення вказують, що застосовували 200 ppm тестованої суспензії. (Зірочка “*” після номінального значення вказує, що застосовували 40 ppm тестованої суспензії.)

ТЕСТ А

5 Тестовану суспензію розпилювали до моменту стікання на сіянці томату. Наступного дня сіянці інокулювали суспензією спор *Botrytis cinerea* (збудник хвороби сіра гнилизна томатів) та інкубували в насиченій атмосфері при 20 °C протягом 48 годин, а потім переміщали у вегетаційну камеру при 24 °C на 3 додаткових дні, після чого проводили візуальну оцінку хвороби.

10 ТЕСТ В

Тестовану суспензію розпилювали до моменту стікання на сіянці томату. Наступного дня сіянці інокулювали суспензією спор *Alternaria solani* (збудник хвороби бура плямистість томатів) та інкубували в насиченій атмосфері при 27 °C протягом 48 годин, а потім переміщали у вегетаційну камеру при 20 °C на 5 днів, після чого проводили візуальну оцінку хвороби.

15 ТЕСТ С

Тестовану суспензію розпилювали до моменту стікання на сіянці томату. Наступного дня сіянці інокулювали суспензією спор *Phytophthora infestans* (збудник хвороби фітофтороз томатів) та інкубували в насиченій атмосфері при 20 °C протягом 24 годин, а потім переміщали у вегетаційну камеру при 20 °C на 5 днів, після чого проводили візуальну оцінку хвороби.

20 ТЕСТ D

Тестовану суспензію розпилювали до моменту стікання на сіянці мітлиці білої (*Agrostis* sp.). Наступного дня сіянці інокулювали висівками та міцеліальною суспензією *Rhizoctonia solani* (збудник хвороби бура плямистість газонної трави) та інкубували в насиченій атмосфері при 27 °C протягом 48 годин, а потім переміщали у вегетаційну камеру при 27 °C на 3 дні, після чого проводили оцінку хвороби.

25 ТЕСТ E

Тестовану суспензію розпилювали до моменту стікання на сіянці пшениці. Наступного дня сіянці інокулювали суспензією спор *Septoria nodorum* (збудник хвороби септоріоз колоскової луски) та інкубували в насиченій атмосфері при 24 °C протягом 48 годин, а потім переміщали у вегетаційну камеру при 20 °C на 9 днів, після чого проводили візуальну оцінку хвороби.

30 ТЕСТ F

Тестовану суспензію розпилювали до моменту стікання на сіянці пшениці. Наступного дня сіянці інокулювали суспензією спор *Septoria tritici* (збудник хвороби плямистість листя пшениці) та інкубували в насиченій атмосфері при 24 °C протягом 48 годин, а потім сіянці переміщали у вегетаційну камеру при 20 °C на 19 додаткових днів, після чого проводили візуальну оцінку хвороби.

ТЕСТ G

40 Сіянці пшениці інокулювали суспензією спор *Puccinia recondita* f. sp. *tritici* (збудник хвороби листової іржі пшениці) та інкубували в насиченій атмосфері при 20 °C протягом 24 годин, а потім переміщали у вегетаційну камеру при 20 °C на 2 дні. Після закінчення цього часу тестовану суспензію розпорошували до моменту стікання, а потім сіянці переміщали у вегетаційну камеру при 20 °C на 4 дні, після чого проводили візуальну оцінку хвороби.

ТЕСТ H

45 Тестовану суспензію розпилювали до моменту стікання на сіянці пшениці. Наступного дня сіянці інокулювали суспензією спор *Puccinia recondita* f. sp. *tritici* (збудник хвороби листової іржі пшениці) та інкубували в насиченій атмосфері при 20 °C протягом 24 годин, а потім переміщали у вегетаційну камеру при 20 °C на 6 днів, після чого проводили візуальну оцінку хвороби.

ТЕСТ I

50 Тестовану суспензію розпилювали до моменту стікання на сіянці пшениці. Наступного дня сіянці інокулювали споровим порошком *Blumeria graminis* f. sp. *tritici* (також відомого як *Erysiphe graminis* f. sp. *tritici*, збудник хвороби справжньої борошнистої роси пшениці) та інкубували у вегетаційній камері при 20 °C протягом 8 днів, після чого проводили візуальну оцінку хвороби.

55 Результати для тестів A-I наведені в таблиці A. У таблиці оцінка 100 вказує на 100 % контроль хвороби, а оцінка 0 вказує на відсутність контролю хвороби (у порівнянні з контролями). Дефіс (-) вказує на відсутність результатів тесту.

Таблиця А

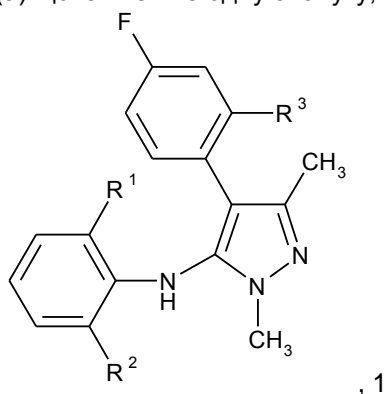
| № спол. | Тест А | Тест В | Тест С | Тест D | Тест Е | Тест F | Тест G | Тест Н | Тест І |
|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1 | 99 | 93 | 0 | 99 | 0 | 100 | - | 99 | 100 |
| 2 | 100 | 100 | - | - | 87 | 100 | 0 | 99 | 100 |
| 3 | 100 | 100 | 0* | - | 99 | 100 | 100 | 100 | 99 |
| 4 | 100 | - | - | - | - | 100 | - | 100 | 100 |
| 5 | 100 | - | - | - | - | 100 | - | 100 | 100 |
| 6 | 99* | - | - | - | - | 100* | - | 96* | 99* |
| 7 | 100 | - | - | - | - | 100 | - | 100 | 100 |
| 8 | 100 | - | - | - | - | 100 | - | 99 | 100 |
| 9 | 99* | - | - | - | 0* | 100* | - | 93* | 99* |
| 10 | 100* | - | - | - | 0* | 100* | - | 98* | 100* |
| 11 | 100* | - | - | - | 60* | 100* | - | 98* | 100* |

“№ спол.” означає номер сполуки.

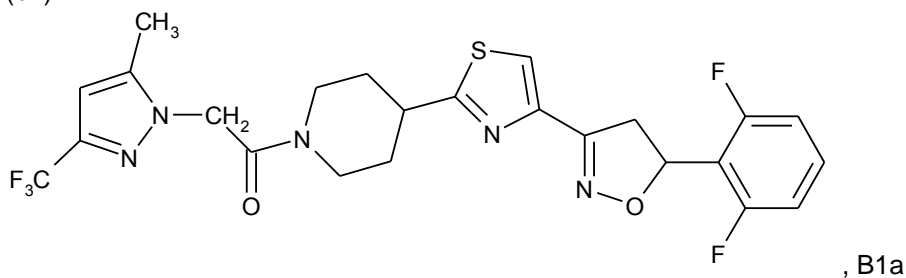
- Результати, представлені в таблиці А для сполук формули 1, ілюструють фунгіцидну активність компонента (а), що сприяє застосовності для контролю хвороби рослин композицій, які містять компонент (а) у комбінації з компонентом (b) і необов'язково компонентом (с) згідно із даним винаходом.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

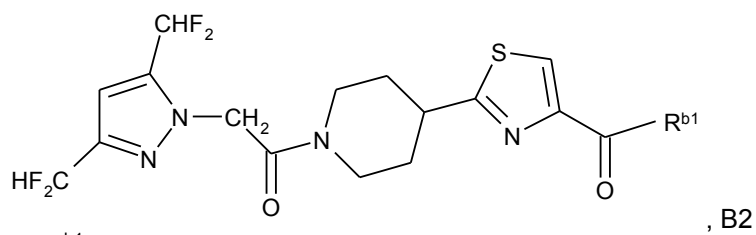
1. Фунгіцидна композиція, яка містить:
(а) щонайменше одну сполуку, вибрану зі сполук формули 1, їх N-оксидів і солей:



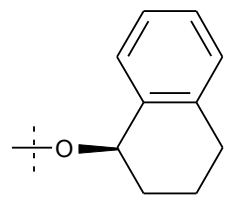
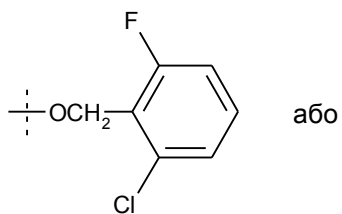
- де
R¹ являє собою Cl, R² являє собою F, R³ являє собою Cl або Br; або
R¹ являє собою Br, R² являє собою F та R³ являє собою Cl; та
(b) щонайменше одну фунгіцидну сполуку, вибрану з
(b1)



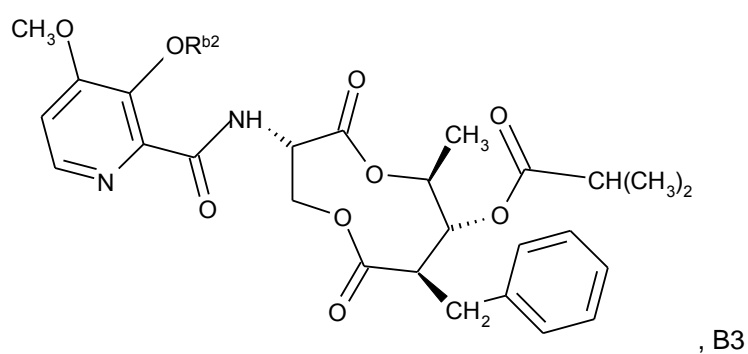
(b2)



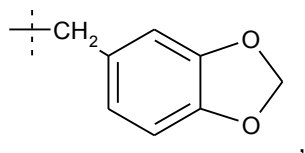
де R^{b1} являє собою



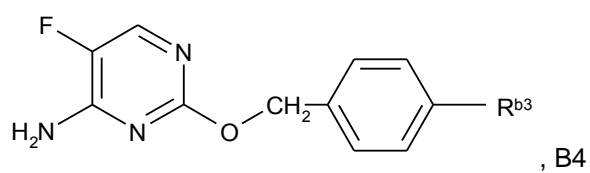
5 (b3)



де R^{b2} являє собою $-\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$, $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ або

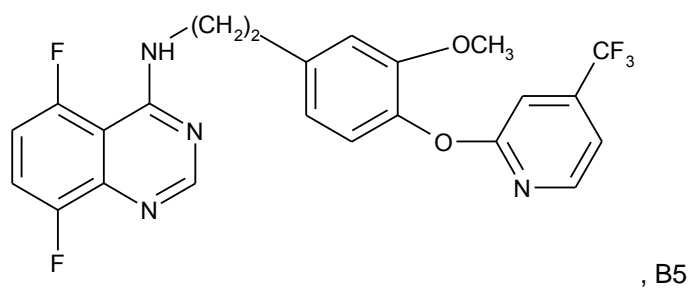


10 (b4)



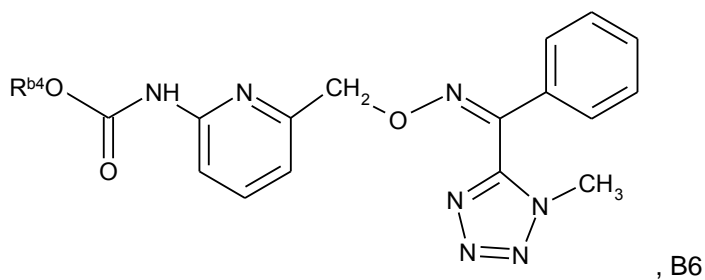
де R^{b3} являє собою CH_3 або F ,

15 (b5)



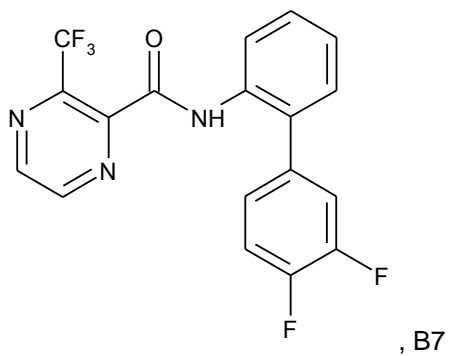
(b6)

20

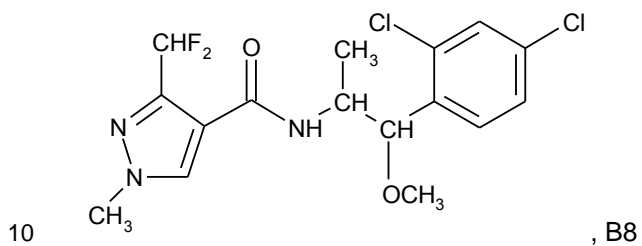


де R^{b4} являє собою $-(CH_2)_4CH_3$, $-C(CH_3)_3$ або $-(CH_2)_2C\equiv CH$;
(b7)

5

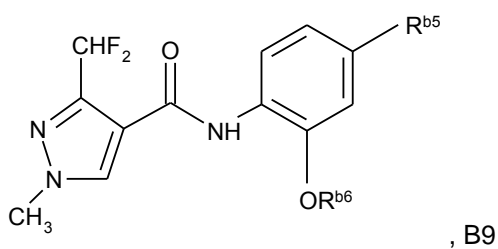


(b8)



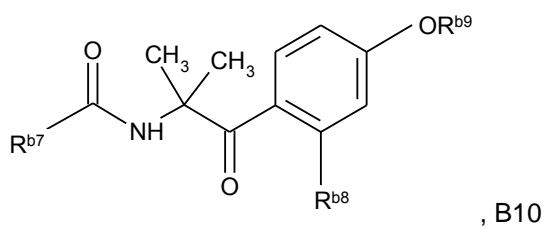
10

(b9)



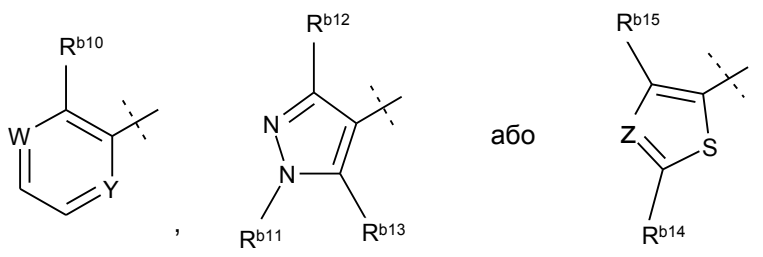
15

де R^{b5} являє собою H або F, і R^{b6} являє собою $-CF_2CHFCF_3$ або $-CF_2CF_2H$,
(b10)

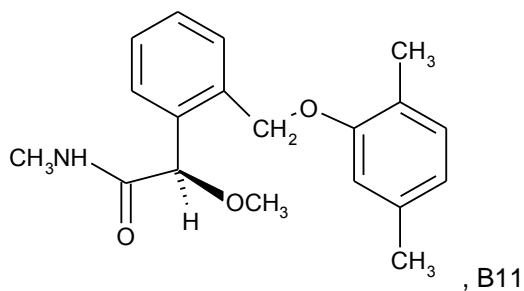


20

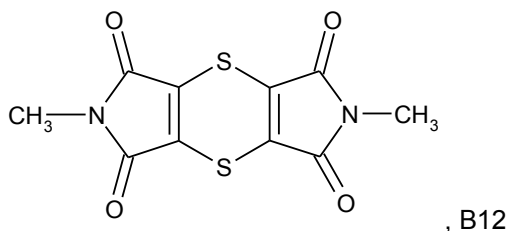
де R^{b7} являє собою



- R^{b8} являє собою H, галоген або C_1 - C_2 алкіл;
 R^{b9} являє собою C_1 - C_8 алкіл, C_1 - C_8 галогеналкіл або C_1 - C_8 алкоксіалкіл;
 R^{b10} являє собою галоген, C_1 - C_2 алкіл або C_1 - C_2 галогеналкіл;
 R^{b11} являє собою галоген, C_1 - C_2 алкіл або C_1 - C_2 галогеналкіл;
 R^{b12} являє собою C_1 - C_2 алкіл;
 R^{b13} являє собою H, галоген або C_1 - C_2 алкіл;
 R^{b14} являє собою C_1 - C_2 алкіл або C_1 - C_2 галогеналкіл;
 R^{b15} являє собою H, C_1 - C_2 алкіл або C_1 - C_2 галогеналкіл;
W являє собою CH або N;
Y являє собою CH або N; та
Z являє собою CH або N;
(b11)



(b12)



і їх солей.

2. Композиція за п. 1, яка **відрізняється** тим, що компонент (а) включає сполуку формули 1 або її сіль.

3. Композиція за п. 1, яка **відрізняється** тим, що компонент (а) включає сполуку, вибрану з групи, що складається з:

4-(2-хлор-4-фторфеніл)-N-(2-хлор-6-фторфеніл)-1,3-диметил-1H-піразол-5-аміну та
4-(2-бром-4-фторфеніл)-N-(2-хлор-6-фторфеніл)-1,3-диметил-1H-піразол-5-аміну.

4. Композиція за будь-яким з пп. 1-3, яка додатково містить (с) щонайменше одну додаткову сполуку або засіб, який є біологічно активним, що вибраний із інсектицидів, нематоцидів, бактерицидів, акарицидів, гербіцидів, антидотів гербіцидів, регуляторів росту, хеомстерилізаторів, хімічних сигнальних речовин, репелентів, аттрактантів, феромонів, стимуляторів живлення, живильних речовин рослин та ентомопатогенних бактерій, вірусів або грибів.

5. Композиція за п. 4, яка **відрізняється** тим, що компонент (с) включає щонайменше одну фунгіцидну сполуку, вибрану із групи, що складається з:

(с1) метилбензімідазолкарбаматних фунгіцидів;
(с2) дикарбоксимідних фунгіцидів;

- (с3) фунгіцидів-інгібіторів деметилування;
 (с4) феніламідних фунгіцидів;
 (с5) амін/морфолінових фунгіцидів;
 (с6) фунгіцидів-інгібіторів біосинтезу фосфоліпідів;
 5 (с7) карбоксамідних фунгіцидів;
 (с8) гідроксі(2-аміно-)піримідинових фунгіцидів;
 (с9) анілінопіримідинових фунгіцидів;
 (с10) N-фенілкарбаматних фунгіцидів;
 (с11) фунгіцидів-інгібіторів зовнішньої хінон-зв'язуючої ділянки;
 10 (с12) фенілпірольних фунгіцидів;
 (с13) хінолінових фунгіцидів;
 (с14) фунгіцидів-інгібіторів перекисного окиснення ліпідів;
 (с15) фунгіцидів-інгібіторів біосинтезу меланіну, що впливають на редуктазу;
 (с16) фунгіцидів-інгібіторів біосинтезу меланіну, що впливають на дегідратазу;
 15 (с17) гідроксіанілідних фунгіцидів;
 (с18) фунгіцидів-інгібіторів сквален-епоксидази;
 (с19) поліоксидних фунгіцидів;
 (с20) фенілсечовинних фунгіцидів;
 (с21) фунгіцидів-інгібіторів внутрішньої хінон-зв'язуючої ділянки;
 20 (с22) бензамідних фунгіцидів;
 (с23) антибіотичних фунгіцидів на основі енопірануронової кислоти;
 (с24) гексопіранозильних антибіотичних фунгіцидів;
 (с25) глюкопіранозильних антибіотичних фунгіцидів, що впливають на синтез білка;
 (с26) глюкопіранозильних антибіотичних фунгіцидів, що впливають на трегалазу та біосинтез
 25 інозиту;
 (с27) ціаноацетамідоксимових фунгіцидів;
 (с28) карбаматних фунгіцидів;
 (с29) фунгіцидів, що роз'єднують окисне фосфорилування;
 (с30) фунгіцидів на основі органічних сполук олова;
 30 (с31) фунгіцидів на основі карбонових кислот;
 (с32) гетероароматичних фунгіцидів;
 (с33) фосфонатних фунгіцидів;
 (с34) фунгіцидів на основі фталамової кислоти;
 (с35) бензотриазинових фунгіцидів;
 35 (с36) бензолсульфонамідних фунгіцидів;
 (с37) піридазинових фунгіцидів;
 (с38) тіофенкарбоксамідних фунгіцидів;
 (с39) піримідинамідних фунгіцидів;
 (с40) фунгіцидів на основі амідів карбонових кислот;
 40 (с41) тетрациклінових антибіотичних фунгіцидів;
 (с42) тіокарбаматних фунгіцидів;
 (с43) бензамідних фунгіцидів;
 (с44) фунгіцидів для індукції захисту рослини-хазяїна;
 (с45) фунгіцидів з контактною активністю, що діють на численні ділянки;
 45 (с46) інших фунгіцидних сполук, ніж фунгіцидні сполуки з компонента (а) і компонентів (с1)-(с45);
 і солей сполук (с1)-(с46).
6. Композиція за п. 4, яка **відрізняється** тим, що компонент (с) включає щонайменше одну сполуку, вибрану з ацибензолар-S-метилу, альдиморфу, аметоктрадину, амисулброму, анілазину, азакназолу, азоксистробіну, беналаксилу, беналаксилу-М, беноданілу, беномілу, бентіавалікарбу, бентіавалікарб-ізопропілу, бетоксазину, бінапакрилу, біфенілу, бітертанолу, біксафену, бластицидину-S, боскаліду, бромукназолу, бупіримату, бутіобату, карбоксину, карпропаміду, каптафолу, каптану, карбендазиму, хлоронебу, хлороталонілу, хлосолінату, клотримазолу, солей міді, ціазофаміду, цифлуфенаміду, цимоксанілу, ципроконазолу, ципродинілу, дихлофлуаніду, диклоцимету, дикломезину, диклорану, діетофенкарбу, 50 дифеноконазолу, дифлуметориму, диметиримолу, диметоморфу, димоксистробіну, диніконазолу, диніконазолу-М, динокапу, дитіанону, додеморфу, додану, едифенфосу, енестроурину, епоксиконазолу, етакназолу, етабоксаму, етиримолу, етридіазолу, фамоксадону, фенамідону, фенаримолу, фенбуконазолу, фенфураму, фенгексаміду, феноксанілу, фенпиклонілу, фенпропідину, фенпропіморфу, фенпіразаміну, фентинацетату, 55 фентинхлориду, фентингідроксиду, фербаму, феримзону, флазінаму, флудіоксонілу,

- флуметоверу, флуморфу, флуопіколід, флуопіраму, фториміду, флуоксастробіну, флуквінканазолу, флузилазолу, флусульфаміду, флутіанілу, флутоланілу, флутриафолу, флуксапіроксаду, фолпету, фосетил-алюмінію, фуберидазолу, фуралаксилу, фураметпіру, гексаканазолу, гімексаканазолу, гуазатину, імазалілу, імібенконазолу, іміноктадину, йодокарбу, іпконазолу, іпробенфосу, іпродіону, іпровалікарбу, ізопротіолану, ізопіразаму, ізотіанілу, касугаміцину, крезоксим-метилу, манкозебу, мандипропаміду, манебу, мепронілу, мептилдинокапу, металаксилу, металаксилу-М, метконазолу, метасульфокарбу, метираму, метоміностробіну, мепаніпіриму, метрафенону, міклобутанілу, нафтифіну, нео-азозину (метанарсонату тривалентного заліза), нуаримолу, октилінону, офурасу, орисастробіну, оксаксидилу, оксолінової кислоти, окспоконазолу, оксикарбоксину, окситетрацикліну, пенконазолу, пенцикурону, пенфлуфену, пентіопіраду, пефуразоату, фосфористої кислоти та її солей, фталіду, пікоксистробіну, піпераліну, поліоксину, пробенназолу, прохлоразу, процимідону, пропамокарбу, пропамокарбу гідрохлориду, пропіконазолу, пропінебу, проквіназиду, протіокарбу, протіоканазолу, піраклостробіну, піраметостробіну, піраоксистробіну, піразоксифосу, пірибенкарбу, пірибутикарбу, піріфеноксу, піриметанілу, піріоксифенону, піроквілону, піролінтрину, квінконазолу, хінометіонату, квіноксифену, квінтозену, седаксану, силтіофаму, симеканазолу, спіроксаміну, стрептоміцину, сірки, тебуконазолу, тебуфлоквіну, теклофталаму, текназену, тербінафіну, тетраконазолу, тіабендазолу, тифлузаміду, тіофанату, тіофанат-метилу, тираму, тіадинілу, толклофос-метилу, толілфлуаніду, триадимефону, триадименолу, триаримолу, триазоксиду, трициклазолу, тридеморфу, трифлумізолу, трифлуксистробіну, трифторину, триморфаміду, тритиканазолу, уніконазолу, валідаміцину, валіфеналату, вінклозоліну, цинебу, цираму, зоксаміду, N'-[4-[4-хлор-3-(трифторметил)феноксид]-2,5-диметилфеніл]-N-етил-N-метилметанімідаміду, 5-хлор-6-(2,4,6-трифторфеніл)-7-(4-метилпіперидин-1-іл)[1,2,4]триазоло[1,5-а]піримідину (BAS600), N-2-[4-[[3-(4-хлорфеніл)-2-пропін-1-іл]окси]-3-метоксибензил]етил-3-метил-2-[(метилсульфоніл)аміно]бутанаміду, N-2-[4-[[3-(4-хлорфеніл)-2-пропін-1-іл]окси]-3-метоксибензил]етил-3-метил-2-[(етилсульфоніл)аміно]бутанаміду, 2-бутоксид-6-йод-3-пропіл-4Н-1-бензопіран-4-ону, 3-[5-(4-хлорфеніл)-2,3-диметил-3-ізоксазолідиніл]піридину, 4-фторфеніл-N-1-[[[1-(4-ціанофеніл)етил]сульфоніл]метил]пропіл]карбамату, N-[(циклопропілметокси)аміно][6-(дифторметокси)-2,3-дифторфеніл]метилбензолацетаміду, α-(метоксііміно)-N-метил-2-[[[1-[3-(трифторметил)феніл]етокси]іміно]метил]бензолацетаміду, N-(4-хлор-2-нітрофеніл)-N-етил-4-метилбензолсульфонаміду, 2-[[[3-(2,6-дихлорфеніл)-1-метил-2-пропен-1-іліден]аміно]окси]метил-α-(метоксііміно)-N-метилбензолацетаміду, 1-[(2-пропеніліт)карбоніл]-2-(1-метилетил)-4-(2-метилфеніл)-5-аміно-1Н-піразол-3-ону, етил-6-октил-[1,2,4]триазоло[1,5-а]піримідин-7-іламіну, пентил-N-[4-[[[1-(метил-1Н-тетразол-5-іл)фенілметил]аміно]окси]метил]-2-тіазоліл]карбамату, пентил-N-[6-[[[1-(метил-1Н-тетразол-5-іл)фенілметил]аміно]окси]метил]-2-піридиніл]карбамату, 2-[(3-бром-6-хінолініл)окси]-N-(1,1-диметил-2-бутин-1-іл)-2-(метилтіо)ацетаміду, 2-[(3-етиніл-6-хінолініл)окси]-N-[1-(гідроксиметил)-1-метил-2-пропін-1-іл]-2-(метилтіо)ацетаміду, N-(1,1-диметил-2-бутин-1-іл)-2-[(3-етиніл-6-хінолініл)окси]-2-(метилтіо)ацетаміду та N'-[4-[[3-[(4-хлорфеніл)метил]-1,2,4-тіадіазол-5-іл]окси]-2,5-диметилфеніл]-N-етил-N-метилметанімідаміду.
7. Композиція, яка містить композицію за будь-яким з пп. 1-6 та щонайменше один додатковий компонент, вибраний із групи, що складається з поверхнево-активних речовин, твердих розріджувачів і рідких розріджувачів.
8. Спосіб захисту рослини або насіння рослини від хвороб, викликаних патогенними грибами, що включає нанесення фунгіцидно ефективною кількості композиції за будь-яким з пп. 1-7 на рослину або насіння рослини.
9. Композиція за п. 1, яка **відрізняється** тим, що компонент (а) являє собою 4-(2-бром-4-фторфеніл)-N-(2-хлор-6-фторфеніл)-1,3-диметил-1Н-піразол-5-амін.

Комп'ютерна верстка В. Юкін

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,
вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601