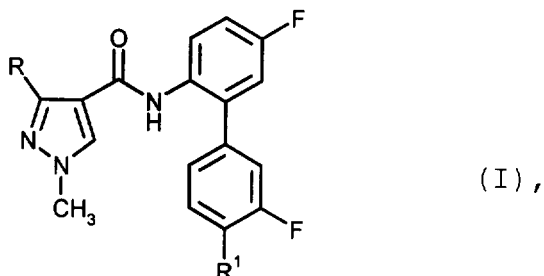


ПИРАЗОЛИЛКАРБОКСАНИЛИДЫ

Данное изобретение относится к новым пиразолилкарбоксанилидам, к нескольким способам их получения и к их применению для борьбы с вредными микроорганизмами в защите растений и защите материалов.

Известно, что многие карбоксанилиды обладают фунгицидными свойствами (смотри, например, WO 03/070705, EP 0 545 099 и JP 9132567). У описанных там веществ хорошая эффективность, однако, в некоторых случаях при малых расходных количествах она недостаточна.

Были открыты новые пиразолилкарбоксанилиды формулы (I)



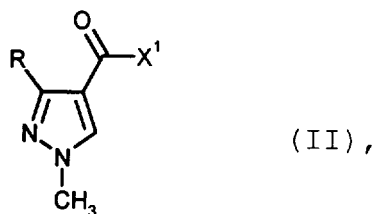
где

R означает дифторметил или трифторметил и

R¹ означает хлор или метил.

Далее было открыто, что пиразолилкарбоксанилиды формулы (I) можно получить, когда

а) галогениды пиразолилкарбоновых кислот формулы (II)

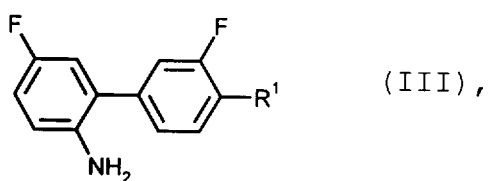


где

R имеет значения, приведенные выше, и

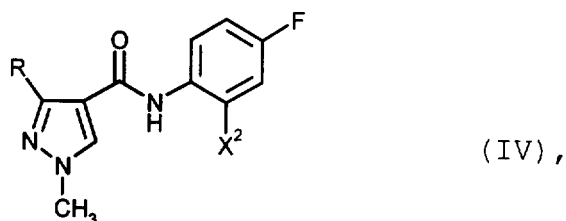
X¹ означает галогид,

подвергают взаимодействию с производными анилина формулы (III)



где R^1 имеет значения, приведенные выше, при необходимости в присутствии средства, связывающего кислоту, и при необходимости в присутствии разбавителя, или

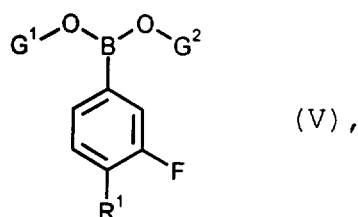
b) галоидпиразолилкарбоксанилиды формулы (IV)



где

R имеет значения, приведенные выше, и X^2 означает бром или иод,

подвергают взаимодействию с производными борной кислоты формулы (V)

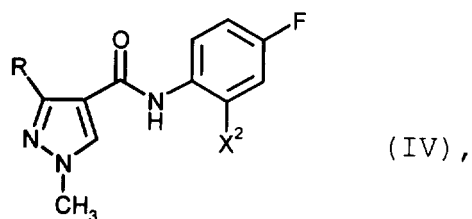


где

R^1 имеет значения, приведенные выше, и G^1 и G^2 каждый означает водород или вместе означают тетраметилэтилен,

в присутствии катализатора, при необходимости в присутствии средства, связывающего кислоту, и при необходимости в присутствии разбавителя, или

с) галоидпиразолилкарбоксанилиды формулы (IV)

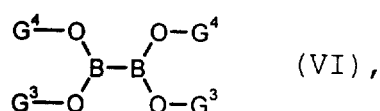


где

R имеет значения, приведенные выше, и

X² означает бром или иод,

подвергают взаимодействию на первой стадии с производным диборана формулы (VI)

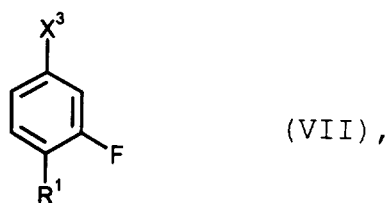


где

G³ и G⁴ каждый означает алкил или вместе означают алкандиил,

в присутствии катализатора, при необходимости в присутствии средства, связывающего кислоту, и при необходимости в присутствии разбавителя, и

без дальнейшей переработки на второй стадии подвергают взаимодействию с производными галоидбензолов формулы (VII)



где

R¹ имеет значения, приведенные выше, и

X³ означает бром, иод или трифторметилсульфонилокси-группу,

в присутствии катализатора, при необходимости в присутствии средства, связывающего кислоту, и при необходимости в присутствии разбавителя.

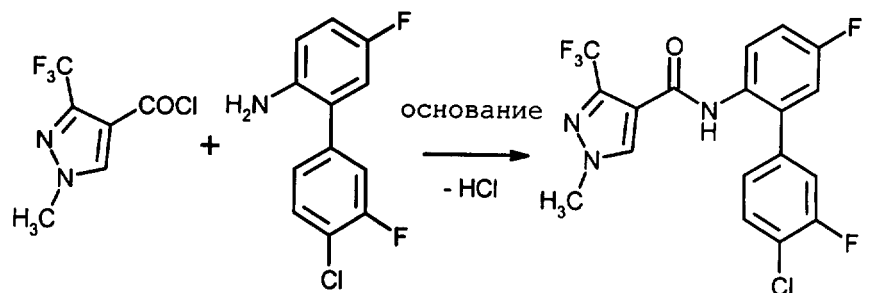
Наконец было открыто, что новые пиразолилкарбоксанилиды формулы (I) обладают очень хорошими микробицидными свойствами могут применяться для борьбы с нежелательными микроорганизмами при защите растений, а также при защите материалов.

Неожиданно оказалось, что пиразолилкарбоксанилиды формулы (I) согласно данному изобретению проявляют значительно лучшую фунгицидную эффективность по сравнению с похожими по строению, ранее известными биологически активными веществами той же направленности действия.

Пиразолилкарбоксанилиды согласно данному изобретению описываются в общем виде формулой (I).

Формула (I) охватывает четыре следующих пиразолилкарбоксанилида:
 N-(4'-хлор-3',5-дифторбифенил-2-ил)-3-(дифторметил)-1-метил-1Н-пиразол-4-карбоксамид,
 N-(4'-хлор-3',5-дифторбифенил-2-ил)-1-метил-3-(трифторметил)-1Н-пиразол-4-карбоксамид,
 N-(3',5-дифтор-4'-метилбифенил-2-ил)-1-метил-3-(дифторметил)-1Н-пиразол-4-карбоксамид,
 N-(3',5-дифтор-4'-метилбифенил-2-ил)-1-метил-3-(трифторметил)-1Н-пиразол-4-карбоксамид.

Когда используют в качестве исходных веществ, например, 1-метил-3-(трифторметил)-1Н-пиразол-4-карбонилхлорид и 4'-хлор-3',5-дифтор-1,1'-бифенил-2-амин, а также основание, то осуществление способа а) согласно данному изобретению можно представить в виде следующей схемы реакции:



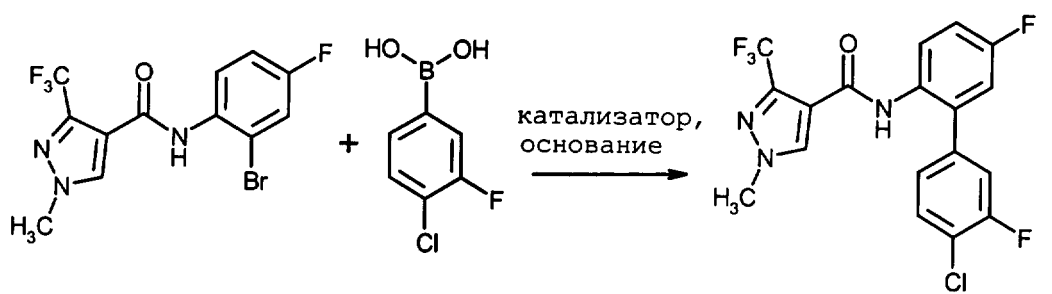
Галоидиды пиразолилкарбоновой кислоты, используемые в качестве исходных веществ при осуществлении способа а) согласно данному изобретению описываются в общем виде формулой (II). В этой формуле (II) R означает дифторметил или трифторметил, X^1 предпочтительно означает хлор.

Галоидиды пиразолилкарбоновой кислоты формулы (II) известны и/или могут быть получены известными способами (смотри, например, JP 01290662 и US 5,093,347).

Производные анилина, также используемые в качестве исходных веществ при осуществлении способа а) согласно данному изобретению, описываются в общем виде формулой (III). В этой формуле (III) R^1 означает хлор или метил.

Производные анилина формулы (III) известны и/или могут быть получены известными способами (смотри WO 03/070705).

Когда используют в качестве исходных веществ N-(2-бром-4-фторфенил)-1-метил-3-(трифторметил)-1H-пиразол-4-карбоксамид и 4-хлор-3-фторфенилборную кислоту, а также катализатор и основание, то осуществление способа б) согласно данному изобретению можно представить в виде следующей схемы реакции:



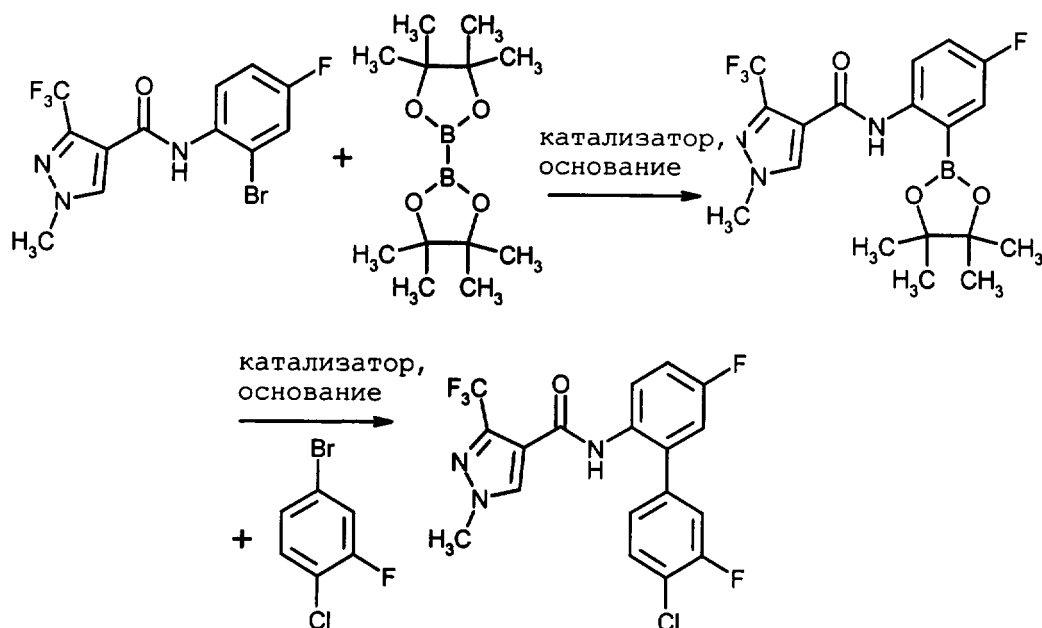
Галоидпиразолилкарбоксанилиды, используемые в качестве исходных веществ при осуществлении способа б) согласно данному изобретению, описываются в общем виде формулой (IV). В этой формуле (IV) R означает дифторметил или трифторметил, X^2 предпочтительно означает бром или иод.

Галоидпиразолилкарбоксанилиды формулы (IV) известны (см. WO 03/070705).

Производные борной кислоты, также используемые в качестве исходных веществ при осуществлении способа b) согласно данному изобретению, описываются в общем виде формулой (V). В этой формуле (V) R^1 означает хлор или метил, G^1 и G^2 предпочтительно означают водород или вместе означают тетраметилэтилен.

Производные борной кислоты формулы (V) являются известными реактивами для синтеза. Их можно получить перед реакцией напрямую из производных галоидбензолов и эфиров борной кислоты и использовать без дальнейшей переработки при взаимодействии.

Когда на первой стадии используют в качестве исходных веществ, например, N-(2-бром-4-фторфенил)-1-метил-3-(трифторметил)-1H-пиразол-4-карбоксамид и 4,4,4',4',5,5,5',5'-октаметил-2,2'-би-1,3,2-диоксаборолан, а затем на второй стадии 5-бром-2-хлор-1-фторбензол, а также на каждой стадии используют катализатор и основание, то осуществление способа c) согласно данному изобретению можно описать следующей схемой реакции:



Галоидпиразолилкарбоксанилиды формулы (IV), используемые в качестве исходных веществ при осуществлении способа c) согласно

данному изобретению, описаны выше в связи с описанием способа b) согласно данному изобретению.

Производные диборана, также используемые в качестве исходных веществ при осуществлении способа c) согласно данному изобретению, описываются в общем виде формулой (VI). В этой формуле (VI) G^3 и G^4 предпочтительно означают метил, этил, пропил, бутил или вместе означают тетраметилэтилен.

Производные диборана формулы (VI) являются общеизвестными реактивами для синтеза.

Производные галоидбензолов, которые, кроме того, также используют в качестве исходных веществ при осуществлении способа c) согласно данному изобретению, описываются в общем виде формулой (VII). В этой формуле (VII) R^1 означает хлор или метил, X^3 предпочтительно означает бром, иод или трифторметилсульфонилокси-группу.

Производные галоидбензолов формулы (VII) являются общеизвестными реактивами для синтеза.

В качестве разбавителей при осуществлении способа a) согласно данному изобретению подходят все инертные органические растворители. К ним предпочтительно относятся алифатические, алициклические или ароматические углеводороды, такие как, например, петролейный эфир, гексан, гептан, циклогексан, метилциклогексан, бензол, толуол, ксилол или декалин; галоидированные углеводороды, такие как, например, хлорбензол, дихлорбензол, дихлорметан, хлороформ, тетрахлорметан, дихлорэтан или трихлорэтан; простые эфиры, такие как диэтиловый эфир, диизопропиловый эфир, метил-трет-бутиловый эфир, метил-трет-амиловый эфир, диоксан, тетрагидрофуран, 1,2-диметоксиэтан, 1,2-диэтоксиэтан или анизол или амиды, такие как N,N-диметилформамид, N,N-диметилацетамид, N-метилформанилид, N-метилпирролидон или триамид гексаметилфосфорной кислоты.

Способ а) согласно данному изобретению проводят в присутствии подходящего акцептора кислоты. В качестве таковых подходят все обычные неорганические или органические основания. К ним относятся гидриды, гидроксиды, амиды, алкоголяты, ацетаты, карбонаты или гидрокарбонаты щелочных или щелочноземельных металлов, такие как гидрид натрия, амид натрия, метилат натрия, этилат натрия, трет-бутилат калия, гидроксид натрия, гидроксид калия, гидроксид аммония, ацетат натрия, ацетат калия, ацетат кальция, ацетат аммония, карбонат натрия, карбонат калия, гидрокарбонат калия, гидрокарбонат натрия или карбонат цезия, а также третичные амины, такие как триметиламин, триэтиламин, трибутиламин, N,N-диметиланилин, N,N-диметилбензиламин, пиридин, N-метилпиперидин, N-метилморфолин, N,N-диметиламинопиридин, диазабициклооктан (DABCO), диазабициклононен (DBN) или диазабициклоундецен (DBU).

Температура реакции при осуществлении способа а) согласно данному изобретению может варьироваться в широком интервале. Как правило, работают при температуре от 0°C до 150°C, более предпочтительно при температуре от 20°C до 110°C.

При осуществлении способа а) согласно данному изобретению для получения соединений формулы (I) берут на 1 моль галоидида пиразолилкарбоновой кислоты формулы (II), как правило, 0,2 - 5 молей, более предпочтительно 0,5 - 2 моля производного анилина формулы (III).

В качестве разбавителей при осуществлении способов b) и c) согласно данному изобретению подходят все инертные органические растворители. К ним предпочтительно относятся алифатические, алициклические или ароматические углеводороды, такие как, например, петролейный эфир, гексан, гептан, циклогексан, метилциклогексан, бензол, толуол, ксилол или декалин; простые эфиры, такие как диэтиловый эфир, диизопропиловый эфир, метил-трет-бутиловый эфир, метил-трет-амиловый эфир, диоксан, тетрагидрофуран, 1,2-диметоксиэтан, 1,2-диэтоксиэтан или анизол;

нитрилы, такие как ацетонитрил, пропионитрил, н- или изо-бутиронитрил или бензонитрил; амиды, такие как N,N-диметилформамид, N,N-диметилацетамид, N-метилформанилид, N-метилпирролидон или триамид гексаметилфосфорной кислоты; сложные эфиры, такие как метиловый или этиловый эфир уксусной кислоты; сульфоксиды, такие как диметилсульфоксид; сульфоны, такие как сульфолан; спирты, такие как метанол, этанол, н- или изо-пропанол, н-, изо-, втор- или трет-бутанол, этандиол, пропан-1,2-диол, этоксиэтанол, метоксиэтанол, монометиловый эфир диэтиленгликоля, моноэтиловый эфир диэтиленгликоля, их смеси с водой или чистая вода.

Температура реакции при осуществлении способов b) и c) согласно данному изобретению может варьироваться в широком интервале. Как правило, работают при температуре от 0°C до 150°C, более предпочтительно при температуре от 20°C до 110°C.

Способы b) и c) согласно данному изобретению осуществляют при необходимости в присутствии подходящего акцептора кислоты. В качестве таковых подходят все обычные неорганические или органические основания. К ним относятся гидриды, гидроксиды, амиды, алкоголяты, ацетаты, фториды, фосфаты, карбонаты или гидрокарбонаты щелочных или щелочноземельных металлов, такие как гидрид натрия, амид натрия, диизопропиламид лития, метилат натрия, этилат натрия, трет-бутилат калия, гидроксид натрия, гидроксид калия, ацетат натрия, ацетат калия, фосфат натрия, фосфат калия, фторид калия, фторид цезия, карбонат натрия, карбонат калия, гидрокарбонат калия, гидрокарбонат натрия или карбонат цезия, а также третичные амины, такие как триметиламин, триэтиламин, трибутиламин, N,N-диметиланилин, N,N-диметилбензиламин, пиридин, N-метилпиперидин, N-метилморфолин, N,N-диметиламинопиридин, диазабициклооктан (DABCO), диазабициклононен (DBN) или диазабициклоундецен (DBU).

Способы b) и c) согласно данному изобретению осуществляют в присутствии катализатора, такого как, например, соль или

комплекс палладия. К ним предпочтительно относятся хлорид палладия, ацетат палладия, тетраakis-(трифенилфосфин)палладий, дихлорид бис-(трифенилфосфин)палладия или хлорид 1,1'-бис-(дифенилфосфино)ферроценпалладия(II).

Палладиевый комплекс можно создать и в реакционной смеси, если в реакцию ввести отдельно палладиевую соль и комплексный лиганд, такой как, например, триэтилфосфан, три-трет-бутилфосфан, трициклогексил-фосфан, 2-(дициклогексилфосфан) бифенил, 2-(ди-трет-бутилфосфан) бифенил, 2-(дициклогексилфосфан)-2'-(N,N-диметиламино) бифенил, трифенилфосфан, трис-(о-толил) фосфан, натрий-3-(дифенилфосфино) бензолсульфонат, трис-2-(метоксифенил)-фосфан, 2,2'-бис-(дифенилфосфан)-1,1'-бинафтил, 1,4-бис-(дифенилфосфан) бутан, 1,2-бис-(дифенилфосфан) этан, 1,4-бис-(дициклогексилфосфан) бутан, 1,2-бис-(дициклогексилфосфан) этан, 2-(дициклогексилфосфан)-2'-(N,N-диметиламино) бифенил, бис-(дифенилфосфино) ферроцен или трис-(2,4-трет-бутилфенил) фосфит.

Для осуществления способа b) согласно данному изобретению с целью получения соединений формулы (I) берут на 1 моль галоидпиразолилкарбоксанилида формулы (IV), как правило, 1 - 15 молей, более предпочтительно 1 - 5 молей производного борной кислоты формулы (V).

Для осуществления способа c) согласно данному изобретению с целью получения соединений формулы (I) берут на 1 моль галоидпиразолилкарбоксанилида формулы (IV), как правило, 1 - 15 молей, более предпочтительно 1 - 5 молей производного диборана формулы (VI) и 1 - 15 молей, более предпочтительно 1 - 5 молей производного галоидбензола формулы (VII).

Способы a), b) и c) согласно данному изобретению, как правило, осуществляют при нормальном давлении. Однако можно работать при повышенном или пониженном давлении, как правило, в интервале от 0,1 бара до 10 бар.

Вещества согласно данному изобретению проявляют сильную микробицидную активность и могут применяться для борьбы с нежелательными микроорганизмами, такими как грибы и бактерии, при защите растений и защите материалов.

Фунгициды можно применять при защите растений, например, для борьбы с плазмодиофоромицетами (Plasmodiophoromycetes), оомицетами (Oomycetes), хитридиомицетами (Chytridiomycetes), цигомицетами (Zygomycetes), аскомицетами (Ascomycetes), базидиомицетами (Basidiomycetes) и дейтеромицетами (Deuteromycetes).

Бактерициды можно применять при защите растений, например, для борьбы с псевдомонадацеае (Pseudomonadaceae), ризобиацеае (Rhizobiaceae), энтеробактериацеае (Enterobacteriaceae), коринебактериацеае (Corynebacteriaceae) и стрептомицетацеае (Streptomycetaceae).

В качестве примера, но не ограничивая, следует назвать некоторых возбудителей грибковых и бактериальных заболеваний, которые подпадают под приведенные выше более широкие понятия:

заболевания, вызываемые возбудителями истинной мучнистой росы, например,

видами рода блумерия, такими как, например, *Blumeria graminis*;

видами рода подосфера, такими как, например, *Podosphaera leucotricha*;

видами рода сферотека, такими как, например, *Sphaerotheca fuliginea*;

видами рода унцинула, такими как, например, *Uncinula necator*;

заболевания, вызываемые возбудителями ржавчины растений, например,

видами рода гимноспорангиум, такими как, например, *Gymnosporangium sabinae*;

видами рода гемилея, такими как, например, *Hemileia vastatrix*;

видами рода факопсора, такими как, например, *Phakopsora pachyrhizi* и *Phakopsora meibomiaae*;

видами рода пуксиния, такими как, например, *Puccinia recondita*;

видами рода уромицес, такими как, например, *Uromyces appendiculatus*;

заболевания, вызываемые возбудителями группы оомицетов (*Oomyceten*), например,

видами рода бремия, такими как, например, *Bremia lactucae*;

видами рода пероноспора, такими как, например, *Peronospora pisi* или *P. brassicae*;

видами рода фитофтора, такими как, например, *Phytophthora infestans*;

видами рода плазмопара, такими как, например, *Plasmopara viticola*;

видами рода псевдопероноспора, такими как, например, *Pseudoperonospora humuli* или *Pseudoperonospora cubensis*;

видами рода питиум, такими как, например, *Pythium ultimum*;

заболевания с образованием пятен на листьях и увяданием листьев, которые вызваны, например,

видами рода альтернария, такими как, например, *Alternaria solani*;

видами рода церкоспора, такими как, например, *Cercospora beticola*;

видами рода кладиоспорум, такими как, например, *Cladosporium cucumerinum*;

видами рода кохлиоболус, такими как, например, *Cochliobolus sativus* (конидиевая форма: Дрекслера, син: гельминтоспориум);

видами рода коллетотрихум, такими как, например, *Colletotrichum lindemuthianum*;

видами рода циклокониум, такими как, например, *Cycloconium oleaginum*;

видами рода диапорте, такими как, например, *Diaporthe citri*;

видами рода элсиное, такими как, например, *Elsinoe fawcettii*;

видами рода глоспориум, такими как, например, *Gloeosporium laeticolor*;

видами рода гломерелла, такими как, например, *Glomerella cingulata*;

видами рода гуигнардия, такими как, например, *Guignardia bidwelli*;

видами рода лептосферия, такими как, например, *Leptosphaeria maculans*;

видами рода магнапорте, такими как, например, *Magnaporthe grisea*;

видами рода микосферелла, такими как, например, *Mycosphaerella graminicola*;

видами рода фаосферия, такими как, например, *Phaeosphaeria nodorum*;

видами рода пиренофора, такими как, например, *Pyrenophora teres*;

видами рода рамулария, такими как, например, *Ramularia collo-cygni*;

видами рода ринхоспориум, такими как, например, *Rhynchosporium secalis*;

видами рода септория, такими как, например, *Septoria apii*;

видами рода тифула, такими как, например, *Typhula incarnata*;

видами рода вентурия, такими как, например, *Venturia inaequalis*;

болезни корней и стеблей, вызываемые, например,

видами рода кортициум, такими как, например, *Corticium graminearum*;

видами рода фузариум, такими как, например, *Fusarium oxysporum*;

видами рода гаеуманномицес, такими как, например, *Gaeumannomyces graminis*;

видами рода ризоктония, такими как, например, *Rhizoctonia solani*;

видами рода тапесия, такими как, например, *Tapesia acuformis*;

видами рода тиелавиопсис, такими как, например, *Thielaviopsis basicola*;

заболевания колосьев и метелок (включая кочаны кукурузы), вызываемые, например, видами рода альтернария, такими как, например, *Alternaria* spp.; видами рода аспергиллус, такими как, например, *Aspergillus flavus*;

видами рода кладоспориум, такими как, например, *Cladosporium* spp.;

видами рода клавицепс, такими как, например, *Claviceps purpurea*;

видами рода фузариум, такими как, например, *Fusarium culmorum*;

видами рода гибберелла, такими как, например, *Gibberella zeae*;

видами рода монографелла, такими как, например, *Monographella nivalis*;

заболевания, вызываемые сжигающими грибами, например,

видами рода сфацелотека, такими как, например, *Sphacelotheca reiliana*;

видами рода тиллеция, такими как, например, *Tilletia caries*;

видами рода уроцистис, такими как, например, *Urocystis occulta*;

видами рода устилаго, такими как, например, *Ustilago nuda*;

гниение фруктов, вызываемое, например,

видами рода аспергиллус, такими как, например, *Aspergillus flavus*;

видами рода ботритис, такими как, например, *Botrytis cinerea*;

видами рода пенициллиум, такими как, например, *Penicillium expansum*;

видами рода склеротиния, такими как, например, *Sclerotinia sclerotiorum*;

видами рода вертицилий, такими как, например, *Verticillium albo-atrum*;

гниение и увядание, происходящие от семян и почвы, а также собирательными заболеваниями, вызываемыми, например,

видами рода фузариум, такими как, например, *Fusarium culmorum*;

видами рода фитофтора, такими как, например, *Phytophthora cactorum*;

видами рода питиум, такими как, например, *Pythium ultimum*;
 видами рода ризоктония, такими как, например, *Rhizoctonia solani*;
 видами рода склеротиум, такими как, например, *Sclerotium rolfsii*;

раковые заболевания, наросты и ведьмина метла, которые вызваны,
 например,
 видами рода нектрия, такими как, например, *Nectria galligena*;

заболевания увядания, вызванные, например,
 видами рода монилия, такими как, например, *Monilinia laxa*;

деформация листьев, цветов и фруктов, вызванные, например,
 видами рода тафрина, такими как, например, *Taphrina deformans*;

дегенерационные заболевания древесных растений, вызванных,
 например,
 видами рода эска (Esca), такими как, например, *Phaemoniella clamydospora*;
 заболевания цветов и семян, вызванные, например,
 видами рода ботритис, такими как, например, *Botrytis cinerea*;

заболевания клубней растений, вызванные, например,
 видами рода ризоктония, такими как, например, *Rhizoctonia solani*;

заболевания, вызванные бактериальными возбудителями, например,
 видами рода ксантомонас, такими как, например, *Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*;

видами рода псевдомонас, такими как, например, *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*;

видами рода эрвиния, такими как, например, *Erwinia amylovora*;

предпочтительно можно бороться со следующими болезнями соя-
 бобов:

грибковые заболевания листьев, стеблей, стручков и семян, которые обусловлены, например, видами

пятна на листьях, вызываемые видом рода альтернария (*Alternaria spec. atrans tenuissima*), антракносе (*Anthraco*) (*Colletotrichum gloeosporoides dematium var. truncatum*), коричневые пятна, вызываемые видом рода септория (*Septoria glycines*), пятна на листьях и увядание листьев, вызываемые видом рода церкоспора (*Cercospora kikuchii*), увядание листьев, вызываемые видом рода хоанефора (*Choanephora infundibulifera trispora* (син.)), пятна на листьях, вызываемые видом рода дактиулиофора (*Dactuliophora glycines*), пушистая плесень, вызываемая видом рода пероноспора (*Peronospora manshurica*), увядание, вызываемое видом рода дрекслера (*Drechslera glycini*), ленточные пятна на листьях, вызываемые видом рода церкоспора (*Cercospora sojae*), пятна на листьях, вызываемые видом рода лептосферулина (*Leptosphaerulina trifolii*), пятна на листьях, вызываемые видом рода филлостикта (*Phyllosticta sojaecola*), пылевидная мучнистая роса, вызываемые видом рода микросфера (*Microsphaera diffusa*), пятна на листьях, вызываемые видом рода пиренохаета (*Pyrenochaeta glycines*), увядание надземных частей, листья и тканей растений, вызываемое видом рода ризоктония (*Rhizoctonia solani*), ржа, головня, вызываемые видом рода факоспора (*Phakopsora pachyrhizi*), коркообразные пятна, вызываемые видом рода сфацелома (*Sphaceloma glycines*), увядание листьев, вызываемое видом рода стемфилиум (*Stemphylium botryosum*), точечные пятна, вызываемые видом рода коринеспора (*Corynespora cassiicola*);

грибковые заболевания на корнях и стеблях, которые вызывают, например,

черное гниение корней, вызываемые видом рода калонектрия (*Calonectria crotalariae*), углевидное гниение, вызываемые видом рода макрофомина (*Macrophomina phaseolina*), увядание или поникание, гниение корней и кроны и стручков, вызываемое видами рода фузариум (*Fusarium oxysporum*, *Fusarium orthoceras*, *Fusarium*

semitectum, *Fusarium equiseti*), гниение корней, вызываемое видами родов миколептодискус (*Mycoleptodiscus terrestris*), неокосмопспора (*Neocosmopspora vasinfesta*), увядание кроны и стеблей, вызываемое видом рода диапорте (*Diaporthe phaseolorum*), язва стеблей, вызываемая видом рода диапорте (*Diaporthe phaseolorum* var. *caulivora*), гниение, вызываемое видом рода фитофтора (*Phytophthora megasperma*), коричневое гниение стеблей, вызываемое видом рода фиалофора (*Phialophora gregata*), гниение, вызываемое видами рода питиум (*Pythium aphanidermatum*, *Pythium irregulare*, *Pythium debaryanum*, *Pythium myriotylum*, *Pythium ultimum*), гниение корней, разрушение стеблей и гибель от милдью, вызываемое видом рода ризоктония (*Rhizoctonia solani*), разрушение стеблей, вызываемое видом рода склеротиния (*Sclerotinia sclerotiorum*), южное увядание, вызываемое видом рода склеротиния (*Sclerotinia rolfsii*), гниение корней, вызываемое видом рода тиелавиопсис (*Thielaviopsis basicola*).

Биологически активные вещества согласно данному изобретению проявляют также очень хорошее укрепляющее действие на растения. В связи с этим они пригодны для мобилизации собственных сил растений для защиты от поражения нежелательными микроорганизмами.

Под веществами, укрепляющими растения (индуцирующими устойчивость), в связи с изложенным понимают такие соединения, которые способны таким образом стимулировать защитную систему растений, что обработанные растения при последующей инокуляции нежелательными микроорганизмами проявляют длительную устойчивость по отношению к этим микроорганизмам.

Под нежелательными микроорганизмами в этом случае следует понимать фитопатогенные грибы и растения. Вещества согласно данному изобретению можно использовать таким образом, для того чтобы защитить растения в течении определенного промежутка времени после обработки от поражения перечисленными возбудителями повреждений. Интервал времени, в течении которого

возникает защита, составляет, как правило, от 1 до 10 дней, более предпочтительно от 1 до 7 дней после обработки растений биологически активным веществом.

Хорошая переносимость растениями биологически активных веществ при концентрациях, необходимых для борьбы с болезнями растений, позволяет проводить обработку наземных частей растений, посадочного и семенного материала и почвы.

При этом биологически активные вещества согласно данному изобретению с особенно хорошим успехом можно использовать для борьбы с болезнями зерновых культур, с такими как, например, вызываемыми видами рода пукция (*Russinia*), с болезнями винограда, фруктовых культур и овощных культур, таких как, например, вызываемые видами родов ботритис (*Botrytis*), вентурия (*Venturia*) или альтернария (*Alternaria*).

Биологически активные вещества согласно данному изобретению пригодны также для повышения количества урожая. Кроме того, они малотоксичны и они хорошо переносятся растениями.

Биологически активные вещества согласно данному изобретению могут при необходимости в определенных концентрациях и расходных количествах служить гербицидами, использоваться для воздействия на рост растений, а также для борьбы животными-вредителями. Их можно также использовать в качестве промежуточных и исходных продуктов для синтеза других биологически активных веществ.

Согласно данному изобретению можно обрабатывать растения целиком или части растений. При этом под растениями понимают все растения и популяции растений, такие как желательные и нежелательные дикие и культурные растения (включая встречающиеся в природе культурные растения). Культурные растения могут быть растениями, полученными традиционными методами выращивания и оптимизирования или методами биотехнологии и генной инженерии или комбинацией этих методов, включая трансгенные растения и включая сорта растений, защищенные и незащищенные законом по

защите сортов. Под частями растений следует понимать все надземные и подземные части и органы растений, такие как побег (отросток), лист, цветок и корень, причем, включаются, например, листья, иголки, стебли, стволы, цветы, плоды и семена, а также корни, клубни, корневища. К частям растения относят также товарный продукт урожая, а также вегетативный и генеративный материал для размножения, например, черенки, клубни, корневища, отводки и семена.

Обработка согласно данному изобретению растений или частей растений биологически активными веществами происходит непосредственно или путем воздействия на их окружающую среду, место обитания или складские помещения обычными методами обработки, например, путем окунания, опрыскивания, обработки паром, распыления, рассеивания, нанесения, впрыскивания, а в случае материала для размножения, в особенности семян, путем формирования на них одно- или многослойных оболочек.

В области защиты материалов вещества согласно данному изобретению можно использовать для защиты технических материалов от поражения и разрушения нежелательными микроорганизмами.

Под техническими материалами в данном контексте следует понимать неживые материалы, которые приготовлены для применения в технике. Примерами технических материалов, которые могут быть защищены биологически активными веществами согласно данному изобретению от изменения и разрушения под воздействием микробов, являются клеящие вещества, клеи, бумага и картон, текстильные материалы, кожа, древесина, покрасочные материалы и изделия из пластмасс, и другие материалы, которые могут поражаться и разрушаться микроорганизмами. К подлежащим защите материалам относятся также части производственных установок, например, циркуляционные системы охлаждающей воды, которые могут оказаться под угрозой в результате размножения микроорганизмов. В рамках данного изобретения в качестве технических материалов предпочтительно имеют в виду клеящие вещества, клеи, бумагу и

картон, кожу, древесину, покрасочные материалы, охлаждающие смазывающие средства и жидкости-теплоносители, более предпочтительно древесину.

В качестве микроорганизмов, которые могут вызывать разрушение или изменение технических материалов, в качестве примера следует назвать бактерии, грибы, дрожжи, водоросли или слизевые организмы. Биологически активные вещества согласно данному изобретению предпочтительно действуют на грибы, в частности плесневые грибы, окрашивающие древесину и разрушающие древесину грибы (базидиомицеты), а также на слизевые механизмы и водоросли.

В качестве примера следует назвать виды микроорганизмов следующих родов:

виды рода альтернария, такие как *Alternaria tenuis*,
виды рода аспергиллус, такие как *Aspergillus niger*,
виды рода хаетомиум, такие как *Chaetomium globosum*,
виды рода кониофора, такие как *Coniophora puetana*,
виды рода лентинус, такие как *Lentinus tigrinus*,
виды рода пенициллиум, такие как *Penicillium glaucum*,
виды рода полипорус, такие как *Polyporus versicolor*,
виды рода ауреобасидиум, такие как *Aureobasidium pullulans*,
виды рода склерофома, такие как *Sclerophoma pityophila*,
виды рода триходерма, такие как *Trichoderma viride*,
виды рода эшерихия, такие как *Escherichia coli*,
виды рода псевдомонас, такие как *Pseudomonas aeruginosa*,
виды рода стафилококкус, такие как *Staphylococcus aureus*.

Биологически активные вещества в зависимости от их физических и/или химических свойств могут быть переведены в обычные препараты, такие как растворы, эмульсии, суспензии, порошки, пены, пасты, грануляты, аэрозоли, мелкие капсулы в полимерных веществах и покровные массы для семенного материала, а также

препараты в ультрамалых объемах для образования холодного и теплого тумана.

Эти препараты получают известными способами, например, при смешивании биологически активных веществ с наполнителями, то есть с жидкими растворителями, сжиженными газами, находящимися под давлением и/или с твердыми носителями, при необходимости, с применением поверхностно-активных средств, то есть эмульгаторов и/или диспергирующих средств, и/или пенообразующих средств. В случае использования воды в качестве наполнителя, могут быть также использованы, например, органические растворители в качестве вспомогательных средств для растворения. В качестве жидких растворителей имеют в виду в существенной мере: ароматические соединения, такие как ксилол, толуол или алкилнафталины, хлорированные ароматические соединения и хлорированные алифатические углеводороды, такие как хлорбензолы, хлорэтилены или метиленхлорид, алифатические углеводороды, такие как циклогексан или парафины, например, фракции нефтей, минеральные и растительные масла, спирты, такие как бутанол или гликоль, а также их простые и сложные эфиры, кетоны, такие как ацетон, метилэтилкетон, метилизобутилкетон или циклогексанон, сильно полярные растворители, такие как диметилформамид и диметилсульфоксид, а также воду. Под сжиженными газообразными наполнителями или носителями понимают также жидкости, которые при нормальной температуре и нормальном давлении газообразны, например, газы носители аэрозолей, такие как галоидуглеводороды, а также бутан, пропан, азот и двуокись углерода. В качестве твердых носителей имеются в виду: например, аммониевые соли и помолы природных горных пород, такие как каолины, глиноземы, тальк, мел, кварц, аттапульгит, монтмориillonит или диатомовая земля, и помолы синтетических камней, такие как высокодисперсная кремниевая кислота, оксид алюминия и силикаты, в качестве носителей для гранулятов имеются в виду: например, измельченные и фракционированные природные горные породы, такие как кальцит, мрамор, пемза, сепиолит, доломит, а также синтетические грануляты из помолов неорганических и органических материалов, а

также грануляты из органического материала, такого как древесные опилки, скорлупа кокосовых орехов, кукурузные початки и стебли табака; в качестве эмульгирующих и/или пенообразующих средств имеются в виду: например, неионогенные и анионные эмульгаторы, такие как эфиры полиоксиэтилена с жирной кислотой, эфиры полиоксиэтилена с жирным спиртом, например, алкиларил-полиглицоловый эфир, алкилсульфонаты, алкилсульфаты, арилсульфонаты, а также гидролизаты яичного белка; в качестве диспергирующих средств имеются в виду: например, лигнин-сульфитовые щелоки и метилцеллюлоза.

В препаратах могут использоваться адгезионные средства, такие как карбоксиметилцеллюлоза, природные или синтетические, порошкообразные, зернистые или латексной формы полимеры, такие как гуммиарабик, поливиниловый спирт, поливинилацетат, а также природные фосфолипиды, такие как кефалины и лецитины, и синтетические фосфолипиды. Другими добавками могут быть минеральные и растительные масла.

Могут быть использованы красители, такие как неорганические пигменты, например, оксид железа, оксид титана, ферроциан синий, и органические красители, такие как ализариновые, азо- и металлфталоцианиновые красители и следовые количества питательных веществ, таких как соли железа, марганца, бора, меди, кобальта, молибдена и цинка.

Препараты содержат, как правило, от 0,1 до 95 вес. процентов биологически активных веществ, более предпочтительно от 0,5 до 90 вес. процентов.

Биологически активные вещества согласно данному изобретению могут применяться как сами по себе, так и в виде их препаратов также в смеси с другими известными фунгицидами, бактерицидами, акарицидами, нематицидами или инсектицидами, для того, например, чтобы расширить спектр действия или предупредить возникновение устойчивости к ним. Во многих случаях при этом возникают

синергические эффекты, то есть эффективность смеси больше суммарной эффективности компонентов, примененных по отдельности.

В качестве примешиваемых компонентов имеют в виду следующие соединения:

Фунгициды

- 1) Ингибиторы синтеза нуклеиновой кислоты, например, беналаксил, беналаксил-М, бупиримат, клозилакон, диметиримол, этиримол, фуралаксил, гимексазол, мефеноксам, металаксил, металаксил-М, офурац, оксадиксил, оксолиновая кислота.
- 2) Ингибиторы митоза и деления клеток, например, беномил, карбендазим, диэтофенкарб, этабоксам, фуберидазол, пенцикурон, тиабендазол, тиофанат-метил, зоксамид.
- 3) Ингибиторы респирации (ингибиторы цепи дыхания)
 - 3.1) Ингибиторы на комплексе I цепи дыхания, например, дифлуметорим.
 - 3.2) Ингибиторы на комплексе II цепи дыхания, например, боскалид/никобифен, карбоксин, фенфурам, флутоланил, фураметпир, фурмециклокс, мепронил, оксикарбоксин, пентиопирад, тифлузамид.
 - 3.3) Ингибиторы на комплексе III цепи дыхания, например, амисулбром, азоксистробин, циазофамид, димоксистробин, энестробин, фамоксадон, фенамидон, флуоксастробин, крезоксим-метил, метоминостробин, орисастробин, пикоксистробин, пиракlostробин, трифлуксистробин.
- 4) Разъединители, например, динокап, флуазином, мептилдинокап.
- 5) Ингибиторы синтеза АТФ, например, фентин ацетат, фентин хлорид, фентин гидроксид, силтиофам.
- 6) Ингибиторы биосинтеза аминокислот и протеина, например, андоприм, бластицидин-S, ципродинил, касугамицин, гидрат гидрохлорида касугамицина, мепанипирим, пириметанил.
- 7) Ингибиторы трансдукции сигнала, например, фенпиклонил, флудиоксонил, квиноксифен.

- 8) *Ингибиторы синтеза липидов и мембран*, например, бифенил, хлостолинат, эдифенфос, иодокарб, ипробенфос, ипродион, изопротиолан, процимидон, пропамокарб, гидрохлорид пропамокарба, пиазофос, толклофос-метил, винклозолин.
- 9) *Ингибиторы биосинтеза эргостерола*, например, алдиморф, азаконазол, битертанол, бромуконазол, ципроконазол, диклобутразол, дифенокназол, диниконазол, диниконазол-М, додеморф, додеморфацетат, эпоксиконазол, этаконазол, фенаримол, фенбуконазол, фенгексамид, фенпропидин, фенпропиморф, флуквинконазол, флурпримидол, флусилазол, флутриафол, фурконазол, фурконазол-цис, гексаконазол, имазалил, имазалилсульфат, имибенконазол, ипконазол, метконазол, миклобутанил, нафтифин, нуаримол, окспоконазол, паклобутразол, пефуразоат, пенконазол, прохлораз, пропиконазол, протиокназол, пирибутикарб, пирифенокс, симеконазол, спироксамин, тебуконазол, тербинафин, тетраконазол, триадимефон, триадименол, тридеморф, трифлумизол, трифорин, тритиконазол, униконазол, виниконазол, вориконазол.
- 10) *Ингибиторы синтеза стенок клеток*, например, бентиаваликарб, диметоморф, флуморф, ипроваликарб, полиоксины, полиоксорим, валидамицин А.
- 11) *Ингибиторы биосинтеза меланина*, например, карпропамид, диклоцимет, феноксанил, фталид, пироквилон, трициклазол.
- 12) *Индукторы устойчивости*, например, ацибензолар-S-метил, пробеназол, тиадинил.
- 13) *Соединения с активностью во многих местах*, например, бордосская смесь, каптафол, каптан, хлороталонил, нафтенат меди, оксид меди, оксихлорид меди, медные препараты, такие как гидроксид меди, сульфат меди, дихлофлуанид, дитианон, додин, свободное основание додина, фербам, флуорофолпет, фолпет, гуазатин, гуазатинацетат, иминоктадин, иминоктадиналбесилат, триацетат иминоктадина, манкоппер, манкозеп, манеп, метирам, метирам цинк, оксин-медь, пропинол, сера и серные препараты, такие как полисульфид кальция, тирам, толилфлуанид, зинеб, зирам.

14) Соединение из следующего ряда, (2E)-2-(2-{[6-(3-хлор-2-метилфенокси)-5-фторпиримидин-4-ил]окси}фенил)-2-(метоксиимино)-N-метилацетамид, (2E)-2-{2-[({[(1E)-1-(3-{[(E)-1-фтор-2-фенилвинил]окси}фенил)этилиден]амино}окси)метил]фенил}-2-(метоксиимино)-N-метилацетамид, 1-(4-хлорфенил)-2-(1H-1,2,4-триазол-1-ил)циклогептанол, 1-[(4-метоксифенокси)метил]-2,2-диметилпропил-1H-имидазол-1-карбоксилат, 2-(4-хлорфенил)-N-{2-[3-метокси-4-(проп-2-ин-1-илокси)фенил]этил}-2-(проп-2-ин-1-илокси)ацетамид, 2,3,5,6-тетрахлор-4-(метилсульфонил)пиридин, 2-бутоксид-6-иод-3-пропил-4H-хромен-4-он, 2-хлор-N-(1,1,3-триметил-2,3-дигидро-1H-инден-4-ил)никотинамид, 2-фенилфенол и его соли, 3,4,5-трихлорпиридин-2,6-дикарбонитрил, 3,4-дихлор-N-(2-цианофенил)-изотиазол-5-карбоксамид, 3-[5-(4-хлорфенил)-2,3-диметил-изоксазолидин-3-ил]пиридин, 5-хлор-6-(2,4,6-трифторфенил)-N-[(1R)-1,2,2-триметилпропил][1,2,4]триазоло[1,5-a]пиримидин-7-амин, 5-хлор-7-(4-метилпиперидин-1-ил)-6-(2,4,6-трифторфенил)-[1,2,4]-триазоло[1,5-a]пиримидин, 5-хлор-N-[(1R)-1,2-диметилпропил]-6-(2,4,6-трифторфенил)[1,2,4]триазоло[1,5-a]пиримидин-7-амин, 8-гидроксихинолинсульфат, бентиазол, бетоксазин, капсимицин, карвон, хинометионат, куфранеб, цифлуфенамид, цимоксанил, дазомет, дебакарб, дихлорофен, дикломезин, диклоран, дифензокват, метилсульфат дифензоквата, дифениламин, феримзон, флуметовер, флуопиколд, фтороимид, флусульфамид, фосетил-алюминий, фосетил-кальций, фосетил-натрий, гексахлорбензол, ирумамицин, метасульфокарб, метил (2-хлор-5-{(1E)-N-[(6-метилпиридин-2-ил)метокси]этанимидоил}бензил)карбамат, метил (2E)-2-{2-[({циклопропил[(4-метоксифенил)имино]метил}тио)метил]-фенил}-3-метоксиакрилат, метил 1-(2,2-диметил-2,3-дигидро-1H-инден-1-ил)-1H-имидазол-5-карбоксилат, метил 3-(4-хлорфенил)-3-{[N-(изопропоксикарбонил)валил]амино}пропаноат, метил изотиоцианат, метрафенон, милдиомицин, N-(3',4'-дихлор-5-фторбифенил-2-ил)-3-(диформетил)-1-метил-1H-пиразол-4-карбоксамид, N-(3-этил-3,5,5-триметилциклогексил)-3-(формиламино)-2-гидроксибензамид, N-(4-хлор-2-нитрофенил)-N-этил-4-метилбензолсульфонамид, N-[(5-бром-3-хлорпиридин-2-ил)метил]-2,4-дихлорникотинамид, N-[1-(5-бром-3-хлорпиридин-2-

ил) этил]-2,4-дихлорникотинамид, N-[1-(5-бром-3-хлорпиридин-2-ил) этил]-2-фтор-4-иодникотинамид, N-[2-(4-{[3-(4-хлорфенил) проп-2-ин-1-ил]окси}-3-метоксифенил) этил]-N²-(метилсульфонил) валинамид, N-{(Z)-[(циклопропилметокси)имино][6-(дифторметокси)-2,3-дифтор-фенил]метил}-2-фенилацетамид, N-{2-[3-хлор-5-(трифторметил)-пиридин-2-ил] этил}-2-(трифторметил) бензамид, натамицин, диметилдителиокарбамат никеля, нитротал-изопропил, O-{1-[(4-метоксифенокси)метил]-2,2-диметилпропил}-1H-имидазол-1-карботиоат, октилинон, оксамокарб, оксифентиин, пентахлорфенол и его соли, фосфорная кислота и ее соли, пипералин, пропамокарб фосетилат, пропаносин-натрий, проквиназид, пирролнитрин, квинтозен, теклофталам, текназен, триазоксид, трихламид, зариламид.

Бактерициды

Бронопол, дихлорофен, нитрапирин, диметилдителиокарбамат никеля, касугамицин, октилинон, фуранкарбоновая кислота, окситетрациклин, пробеназол, стрептомицин, теклофталам, сульфат меди и другие медные препараты.

Инсектициды / акарициды / нематотициды

1. Ингибиторы ацетилхолинэстеразы (AChE)

1.1 Карбаматы (например, аланикарб, алдикарб, алдоксикарб, алликсикарб, аминокарб, азаметифос, бендиокарб, бенфуракарб, буфенкарб, бутаккарб, бутоккарбоксим, бутоксикарбоксим, карбарил, карбофуран, карбосульфат, клоэтокарб, коумафос, цианофенфос, цианофос, диметилан, этиофенкарб, фенобукарб, фенотиокарб, форметанат, фуратиокарб, изопрокарб, метам-натрий, метиокарб, метомил, метолкарб, оксамил, пиримикарб, промеккарб, пропоксур, тиодикарб, тиофанокс, триазамат, триметакарб, ХМС, ксиллкарб).

1.2 Органофосфаты (например, ацефат, азаметифос, азинфос (-метил, -этил), бромфос-этил, бромфенвинфос (-метил), бутатиофос, кадусафос, карбофенотион, хлорэтоксифос, хлорфенвинфос, хлормефос, хлорпирифос (-метил/-этил), коумафос, цианофенфос, цианофос, диметон-S-метил, диметон-S-метилсульфон,

диалифос, диазинон, дихлофентион, дихлорвос/DDVP, дикротофос, диметоат, диметилвинфос, диоксабензофос, дисульфотон, EPN, этион, этопрофос, этримфос, фамфур, фенамифос, фенитротион, фенсульфотион, фентион, флупиразофос, фонофос, формотион, фосметилан, фостиазат, гептенофос, иодофенфос, ипробенфос, исазофос, изофенфос, изопропил О-салицилат, изоксатион, малатион, мекарбам, метакрифос, метамидофос, метидатион, мевинфос, монокротофос, налед, ометоат, оксидеметон-метил, паратион (-метил/-этил), фентоат, форат, фосалон, фосмет, фосфамидон, фосфокарб, фоксим, пиримифос (-метил/-этил), профенофос, пропафос, пропетамфос, протиофос, протоат, пираклофос, пиридафентион, пиридатион, квиналфос, себуфос, сульфотеп, сулпрофос, тебупиримфос, темефос, тербуфос, тетрахлорвинфос, тиометон, триазофос, трихлорфон, вимидотион).

2. Модуляторы натриевого канала / зависящие от напряжения блокаторы натриевого канала

2.1 Пиретроиды (например, акринатрин, аллетрин (d-цис-транс, d-транс), бета-цифлутрин, бифентрин, биоаллетрин, биоаллетрин-S-циклопентил-изомер, биоэтанометрин, биоперметрин, биоресметрин, хловапортрин, цис-циперметрин, цис-ресметрин, цис-перметрин, клоцитрин, циклопротрин, цифлутрин, цигалотрин, циперметрин (альфа-, бета-, тета-, зета-), цифенотрин, DDT, дельтаметрин, эмпентрин (1R-изомер), эсфенвалерат, этофенпрокс, фенфлутрин, фенпропатрин, фенпиритрин, фенвалерат, флуброцитринат, флуцитринат, флуфенпрокс, флуметрин, флувалинат, фубфенпрокс, гамма-цигалотрин, имипротрин, кадетрин, лямбда-цигалотрин, метофлутрин, перметрин (цис-, транс-), фенотрин (1R-транс-изомер), праллетрин, профлутрин, протрифенбут, пиресметрин, ресметрин, RU 15525, силафлуофен, тау-флувалинат, тефлутрин, тераллетрин, тетраметрин (-1R-изомер), тралометрин, трансфлутрин, ZXI 8901, пиретрины (пиретрум)).

2.2 Оксадиазины (например, индоксакарб).

3. Агонисты/антагонисты ацетилхолиновых рецепторов

3.1 Хлороникотинилы/неоникотиноиды (например, ацетамиприд, клотианидин, динотефуран, имидаклоприд, нитенпирам, нитиазин, тиаклоприд, тиаметоксам).

3.2 Никотины, бенсултап, картап.

4. Модуляторы ацетилхолиновых рецепторов

4.1 Спиносин (например, спиносад).

5. GABA-управляемые антагонисты хлоридных каналов

5.1 Циклодиены органохлорины (например, камфехлор, хлордан, эндосульфат, гамма-НСН, НСН, гептахлор, линдан, метоксихлор).

5.2 Фипролы (например, ацетопрол, этипрол, фипронил, ванилипрол).

6. Активаторы хлоридного канала

6.1 Мектины (например, абамектин, авермектин, эмамектин, эмамектин-бензоат, ивермектин, милбемектин, милбемицин).

7. Миметики ювенильного гормона (например, диофенолан, эпофенонан, феноксикарб, гидропрен, кинопрен, метопрен, пирипроксифен, трипрен).

8. Экдисонагонисты/разрыватели

8.1 Диацилгидразины (например, хромафенозид, галофенозид, метоксифенозид, тебуфенозид).

9. Ингибиторы биосинтеза хитина

9.1 Бензоилмочевины (например, бистрифлурон, хлофлуазурон, дифлубензурон, флуазурон, флуциклоксурон, флуфеноксурон, гексафлумурон, луфенурон, новалурон, новифлумурон, пенфлурон, тефлубензурон, трифлумурон).

9.2 Бупрофезин

9.3 Циромазин

10. Ингибиторы оксидативного фосфорилирования, АТФ-разрыватели

10.1 Диафентиурон

10.2 Органотины (например, азоциклотин, цигексатин, фенбутатин-оксид.

11. Разъединители оксидативного фосфорилирования через прерывание H-протонного градиента

11.1 Пирролы (например, хлорфенапир).

11.2 Динитрофенолы (например, бинапакрил, динобутон, динокап, DNOC).

12. Ингибиторы транспорта сайт-I-электронов

12.1 МЕТІ'сы (например, феназаквин, фенпироксимат, пиримидифен, пиридабен, тебуфенпирад, толфенпирад).

12.2 Гидрометилнон.

12.3 Дикофол.

13. Ингибиторы транспорта сайт-II-электронов

13.1 Ротеноны.

14. Ингибиторы транспорта сайт-III-электронов

14.1 Ацеквиноцил, флуакрипирим.

15. Микробные разрыватели мембраны кишок насекомых

Bacillus thuringiensis-штаммы.

16. Ингибиторы синтеза жирных кислот

16.1 Тетроновые кислоты (например, спиродиклофен, спиромесифен).

16.2 Тетрамовые кислоты (например, этилкарбонат 3-(2,5-диметилфенил)-8-метокси-2-оксо-1-азаспиро-[4.5]дец-3-ен-4-ила (то есть, этиловый эфир 3-(2,5-диметилфенил)-8-метокси-2-оксо-1-азаспиро[4.5]дец-3-ен-4-карбоновой кислоты, CAS-Reg. №: 382608-10-8) и этиловый эфир цис-3-(2,5-диметилфенил)-8-метокси-2-оксо-1-азаспиро[4.5]дец-3-ен-4-карбоновой кислоты (CAS-Reg. №: 203313-25-1)).

17. Карбоксамиды

(например, флониламид).

18. Октопаминергические агонисты

(например, амитраз).

19. Ингибиторы стимулированной магнием АТФазы

(например, пропаргит).

20. Фталамиды

(например, N²-[1,1-диметил-2-(метилсульфонил)этил]-3-иод-N¹-[2-метил-4-[1,2,2,2-тетрафтор-1-(трифторметил)этил]фенил]-1,2-бензол-дикарбоксамид (CAS-Reg. №: 272451-65-7), флубендиамид).

21. Аналоги нереистоксина

(например, гидрооксалат тиоциклама, тиосултап-натрий).

22. Биология, гормоны или феромоны

(например, азадирахтин, *Bacillus spec.*, *Beauveria spec.*, кодлемон, *Metarrhizium spec.*, *Paecilomyces spec.*, турингиенсин, *Verticillium spec.*).

23. Биологически активные вещества с неизвестными или неспецифическими механизмами действия

23.1 Средства, которые воздействуют газом (например, фосфид алюминия, метилбромид, сульфурилфторид).

23.2 Селективные средства, ингибирующие поедание (например, криолиты, флониамид, пиметрозин).

23.3 Ингибиторы роста клещей (например, клофентезин, этоксазол, гекситиазокс).

21.4 Амидофлумет, бенклотиаз, бензоксимат, бифеназат, бромопропилат, бупрофезин, хинометионат, хлордимерформ, хлоробензилат, хлоропикрин, клотиазобен, циклопрен, цифлуметофен, дицикланил, феноксакрим, фентрифанил, флубензимин, флуфенерим, флутензин, госсиплур, гидраметилнон, японилур, метоксадиазон, керосин, пиперонилбутоксид, олеат калия, пирафлупрол, пиридалил, пирипрол, сулфлурамид, тетрадифон, тетрасул, триаратен, вербутин, кроме того, соединения 3-метилфенилпропилкарбамат (тсумациде Z), 3-(5-хлор-3-пиридинил)-8-(2,2,2-трифторэтил)-8-азабицикло[3.2.1]октан-3-карбонитрил (CAS-Reg. № 185982-80-3) и соответствующий 3-эндо-изомер (CAS-Reg. № 185984-60-5) (см. WO 96/37494, WO 98/25923), а также препараты, которые содержат инсектицидно действующие экстракты растений, нематоды, грибы или вирусы.

Возможно также смешивание с другими известными биологически активными веществами, такими как гербициды, удобрения, регуляторы роста растений, защитные вещества, соответственно, полухимикаты.

Кроме того, вещества формулы (I) согласно данному изобретению проявляют также очень хорошую антимикотическую активность. Они обладают очень широким антимикотическим спектром действия, в особенности против дерматофитов и ростковых грибов, плесени и дифазных грибов (например, против видов рода кандиды, таких как *Candida albicans*, *Candida glabrata*), а также против видов рода эпидермофитон, таких как *Epidermophyton floccosum*, видов рода аспергиллус, таких как *Aspergillus niger* и *Aspergillus fumigatus*, видов рода трихофитон, таких как *Trichophyton mentagrophytes*, видов рода микроспорон, таких как *Microsporon canis* и *audouinii*. Перечисление этих грибов ни в коем случае не

ограничивает охватываемый микотический спектр, а носит только пояснительный характер.

Биологически активные вещества могут применяться сами по себе, в виде их препаратов или приготовленных из них форм, готовых для применения, таких как готовые к применению растворы, суспензии, порошки для опрыскивания, пасты, растворимые порошки, средства для распыления и грануляты. Применение проводят обычными способами, например, поливанием, опрыскиванием, разбрызгиванием, рассыпанием, распылением, вспениванием, намазыванием и т.п. Можно также вносить биологически активные вещества способом ультрамалых объемов или инжектировать препарат биологически активного вещества или само биологически активное вещество в почву. Можно обрабатывать также семенной материал растений.

При применении биологически активных веществ согласно данному изобретению в качестве фунгицидов расходное количество в зависимости от способа применения может варьироваться в широком интервале. При обработке частей растений расходное количество биологически активного вещества составляет, как правило, от 0,1 до 10000 г/га, более предпочтительно от 10 до 1000 г/га. В случае обработки семенного материала расходное количество биологически активного вещества составляет, как правило, от 0,001 до 50 г на один килограмм семенного материала, более предпочтительно от 0,01 до 10 г на килограмм семенного материала. При обработке почвы расходное количество биологически активного вещества составляет, как правило, от 0,1 до 10000 г/га, более предпочтительно от 1 до 5000 г/га.

Как уже упоминалось выше, согласно данному изобретению можно обрабатывать растения целиком или их части. В предпочтительном варианте осуществления изобретения обрабатывают встречающиеся в диком виде или полученные путем традиционных биологических методов выращивания, таких как скрещивание или слияние протопластов, виды растений и сорта растений, а также их части. В другом предпочтительном варианте изобретения обрабатывают

трансгенные растения и сорта растений, которые получены методами генной инженерии в случае необходимости в комбинации с традиционными методами (генетически модифицированные организмы) и их части. Понятие "части" и "части растений" пояснены выше.

Особенно предпочтительно согласно данному изобретению обрабатываются растения соответственно стандартного торгового качества или находящихся в употреблении сортов. Под сортами растений понимают растения с новыми свойствами ("Traits"), которые выращены обычными способами селекции, в результате мутагенеза, или с помощью рекомбинантной ДНК-техники. Это могут быть сорта, био- и генотипы.

В зависимости от видов или сортов растений, их месторасположения и условий произрастания (почва, климат, вегетационный период, питание) могут встречаться в результате обработки согласно данному изобретению также супераддитивные ("синергические") эффекты. Так, например, возможно уменьшение расходных количеств и/или расширение спектра действия, и/или усиление эффективности применяемых согласно данному изобретению веществ и средств, лучший рост растений, повышенная толерантность к высоким и низким температурам, повышенная толерантность к засухе или к содержанию солей в воде и почве, повышенная продуктивность цветения, облегчение уборки урожая, ускорение созревания, повышение размеров урожая, улучшенное качество и/или повышенная пищевая ценность продукта урожая, повышенная устойчивость при хранении и/или обрабатываемость, которые превышают собственно ожидаемые эффекты.

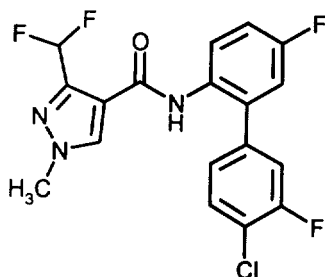
К предпочтительным обрабатываемым согласно данному изобретению трансгенным (полученным с помощью генно-инженерных технологий) растениям или сортам растений, относятся все растения, которые получены путем генно-инженерных модификаций генетического материала, что придало этим растениям особенно выгодные ценные свойства ("Traits"). Примерами таких свойств являются лучший рост растений, повышенная толерантность к высоким или низким

температурам, повышенная толерантность к засухе или к содержанию солей в воде и почве, повышенная продуктивность цветения, облегчение уборки урожая, ускорение созревания, повышение размеров урожая, улучшенное качество и/или повышенная пищевая ценность продукта урожая, повышенная устойчивость при хранении и/или обрабатываемость продукта урожая. Другими и особенно выдающимися примерами таких свойств является повышенная защита растений от животных и микробных вредителей, таких как насекомые, клещи, фитопатогенные грибы, бактерии и/или вирусы, а также повышенная толерантность растений к некоторым гербицидным биологически активным веществам. В качестве примера трансгенных растений упоминаются важные культурные растения, такие как зерновые культуры (пшеница, рис), кукуруза, соя, картофель, хлопчатник, табак, рапс, а также фруктовые растения (с такими плодами, как яблоки, груши, цитрусы и виноград), причем особенно выделяются кукуруза, соя, картофель, хлопчатник, табак и рапс. В качестве свойств ("Traits") особенно подчеркивается повышенная защита растений от насекомых, паукообразных, нематодов и улиток с помощью образующихся в растениях токсинов, особенно таких, которые продуцируются в растениях посредством генетического материала из *Bacillus Thuringiensis* (например, через гены CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c, Cry2Ab, Cry3Bb и CryIF, а также их комбинаций) (далее "Bt-растения"). В качестве свойств ("Traits") далее особенно подчеркивается повышенная защита растений от грибов, бактерий и вирусов с помощью системной приобретенной устойчивости (SAR), системина, фитоалексина, элициторов, а также резистентных генов и соответствующим образом экспримированных протеинов и токсинов. В качестве свойств ("Traits") далее особенно подчеркивается повышенная толерантность растений к некоторым гербицидным биологически активным веществам, например, имидазолинонам, сульфонилмочевинам, глифосату или фосфинотрицину (например, "PAT"-ген). Гены, придающие соответствующие желаемые свойства ("Traits") трансгенным растениям, могут встречаться в комбинации друг с другом. В качестве примеров "Bt-растений" следует назвать сорта кукурузы, хлопчатника, сои и картофеля,

которые продаются под торговыми названиями YIELD GARD® (например, кукуруза, хлопчатник, соя), KnockOut® (например, кукуруза), StarLink® (например, кукуруза), Bollgard® (хлопчатник), Nucotn® (хлопчатник) и NewLeaf® (картофель). В качестве примера толерантных к гербицидам растений следует назвать сорта кукурузы, хлопчатника и сои, которые продаются под торговыми названиями Roundup Ready® (толерантность к глифосату, например, кукуруза, хлопчатник, соя), Liberty Link® (толерантность к фосфинотрицину, например, рапс), IMI® (толерантность к имидазолинону) и STS® (толерантность к сульфонилмочевине, например, кукуруза). В качестве резистентных к гербицидам растений (обычно выращенных на толерантности к гербицидам) следует упомянуть сорта, которые продаются под названием Clearfield® (например, кукуруза). Само собой разумеется, эти высказывания также действительны для сортов, которые будут разработаны в будущем и появятся в будущем на рынке сортов растений с этими или новыми, разработанными в будущем, генетическими свойствами ("Traits").

Приведенные растения можно особенно предпочтительно обработать согласно данному изобретению соединениями общей формулы (I), соответственно, смесями биологически активных веществ согласно данному изобретению. Предпочтительные области, приведенные выше для биологически активных веществ, соответственно, смесей, справедливы и для обработки этих растений. Особенно предпочтительна обработка растений веществами, соответственно, смесями, специально приведенными в данном тексте.

Получение и применение биологически активных веществ согласно данному изобретению описано в приведенных ниже примерах.

Примеры полученияПример 1

К смеси, состоящей из 2,96 г (16,8 ммоль) 3-дифторметил-1-метил-1H-пиразол-4-карбоновой кислоты в 100 мл дихлорметана, добавляют 1,6 мл (18,4 ммоль) хлорида оксалоуксусной кислоты и 0,2 мл диметилформамида. Выдерживают в течение 2 часов при комнатной температуре и добавляют раствор, состоящий из 3,83 г (16,0 ммоль) 4'-хлор-5,3'-дифторбифенил-2-иламина и 2,9 мл (20,8 ммоль) триэтиламина в 100 мл дихлорметана. Реакционную смесь перемешивают в течение 16 часов при комнатной температуре. Для переработки реакционную смесь подают в воду, отделяют органическую фазу, сушат ее над сульфатом магния и отгоняют растворитель в вакууме. После очистки на хроматографической колонке (петролейный эфир / ацетон 3:1) получают 5,94 г (93% от теор.) N-(4'-хлор-3',5-дифторбифенил-2-ил)-3-(дифторметил)-1-метил-1H-пиразол-4-карбоксамид со значением $\log P$ (pH 2,3) = 3,05.

Аналогично примеру 1 и в соответствии с общими прописями синтеза, приведенными в описании, получают следующие соединения:

(5,3'-дифтор-4'-метилбифенил-2-ил) амид 3-дифторметил-1-метил-1H-пиразол-4-карбоновой кислоты

$\log P$ (pH 2,3) = 3,05;

(5,3'-дифтор-4'-метилбифенил-2-ил) амид 1-метил-3-трифторметил-1H-пиразол-4-карбоновой кислоты

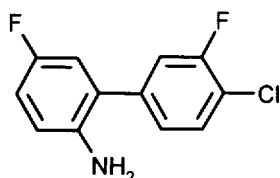
$\log P$ (pH 2,3) = 3,27;

(4'-хлор-5,3'-дифторбифенил-2-ил) амид 1-метил-3-трифторметил-1H-пиразол-4-карбоновой кислоты

$\log P$ (рН 2,3) = 3,26.

Получение исходных веществ формулы (III)

Пример (III-1)



(III-1)

В атмосфере защитного газа к смеси, состоящей из 30,0 г (0,17 моля) 4-хлор-3-фторфенилборной кислоты и 29,7 г (0,16 моля) 2-бром-4-фторанилина в 170 мл толуола и 17 мл этанола, добавляют 3,6 г (0,003 моля) тетраakis(трифенилфосфин)палладия(0) и перемешивают в течении 16 часов при температуре 80°C. Добавляют 200 мл толуола и 200 мл воды, отделяют органическую фазу, сушат ее над сульфатом магния и в вакууме отгоняют растворитель. После очистки на хроматографической колонке (петролейный эфир / ацетон 4:1) получают 26,1 г (70% от теор.) 4'-хлор-5,3'-дифторбифенил-2-иламина со значением $\log P$ (рН 2,3) = 3,18.

Пример (III-2)

Исходя из 4-метил-3-фторфенилборной кислоты и 2-бром-4-фторанилина, получают аналогично примеру (III-1) соединение 5,3'-дифтор-4'-метилбифенил-2-иламин со значением $\log P$ (рН 2,3) = 2,94.

Определение значений $\log P$, которые приведены выше, осуществляют согласно инструкции EEC-Directive 79/831 Annex V. A8 с помощью ЖХВД (жидкостная хроматография высокого давления) на хроматографической колонке с обращением фаз (C18). Температура: 43°C.

Определение осуществляют в кислой области при значении рН 2,3 с 0,1-процентным водным раствором фосфорной кислоты и

ацетонитрилом в качестве элюентов; линейный градиент от 10% ацетонитрила до 90% ацетонитрила.

Градуировку проводят с помощью неразветвленных алкан-2-онов (содержащих 3 - 16 атомов углерода), для которых известны значения $\log R$ (определяют значения $\log R$, опираясь на время удерживания с линейной интерполяцией между двумя последовательными алканонами).

Значения максимумов λ определяют, опираясь на УФ-спектры в интервале от 200 нм до 400 нм, по максимумам хроматографических сигналов.

Примеры применения

Пример А

Тест на *Botrytis* (фасоль) / защитный

Растворитель : 24,5 вес. частей ацетона,
24,5 вес. частей диметилацетамида.

Эмульгатор : 1 вес. часть алкиларилполиглицевого эфира.

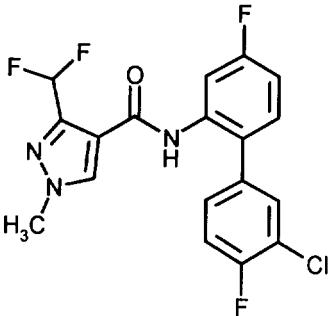
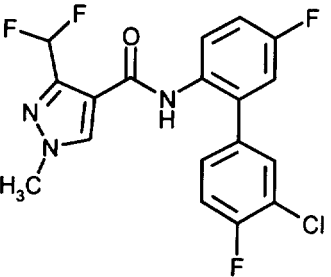
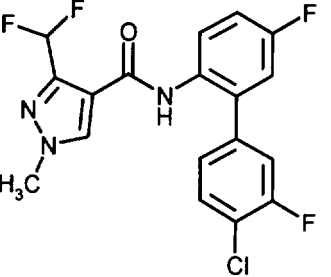
Для получения целесообразного готового к применению препарата биологически активного вещества смешивают 1 вес. часть биологически активного вещества с приведенными количествами растворителя и эмульгатора и разбавляют концентрат водой до необходимой концентрации.

Для испытания защитной эффективности молодые растения опрыскивают готовым к применению препаратом с указанным расходным количеством. После высыхания налета от опрыскивания на каждый лист помещают 2 маленьких кусочка агара, которые обросли *Botrytis cinerea*. Инокулированные растения помещают в затемненную камеру при температуре около 20°C и относительной влажности воздуха 100%.

По истечении 2 дней после инокуляции оценивают размеры пятен поражения на листьях. При этом 0% означает эффективность, которая соответствует эффективности контроля, тогда как эффективность 100% означает, что не наблюдается никакого поражения.

Таблица А

Тест на Botrytis (фасоль) / защитный

Биологически активное вещество	Расходное количество биологически активного вещества в млн. долях	Эффективность в процентах (%)
<u>Известно из WO 03/070705 (пример 10):</u> 	100	52
<u>Известно из WO 03/070705 (пример 12):</u> 	100	87
<u>Согласно изобретению:</u> 	100	100

Пример В**Тест на *Pyrenophora teres* (ячмень) / защитный**

Для получения целесообразного готового к применению препарата биологически активного вещества смешивают 1 вес. часть биологически активного вещества с приведенными количествами растворителя и эмульгатора и разбавляют концентрат водой до необходимой концентрации.

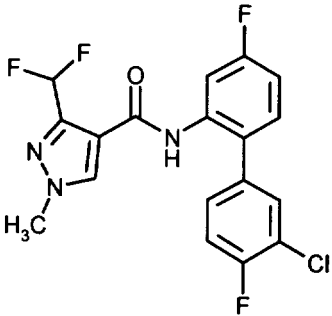
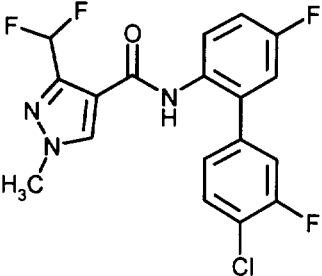
Для испытания защитной эффективности молодые растения опрыскивают готовым к применению препаратом с указанным расходным количеством. После высыхания налета от опрыскивания растения опрыскивают суспензией конидий *Pyrenophora teres*. Растения помещают на 48 часов в инкубационную кабину при температуре 20°C и относительной влажности воздуха 100%.

Затем растения помещают в теплицу при температуре около 20°C и относительной влажности воздуха около 80%.

По истечении 8 дней после инокуляции проводят оценку эффективности. При этом 0% означает эффективность, которая соответствует эффективности контроля, тогда как эффективность 100% означает, что не наблюдается никакого поражения.

Таблица В

Тест на *Pyrenophora teres* (ячмень) / защитный

Биологически активное вещество	Расходное количество биологически активного вещества в млн. долях	Эффективность в процентах (%)
Известно из WO 03/070705 (пример 10):  Растворитель: 25 вес. частей N,N-диметилацетамида Эмульгатор: 0,6 вес. частей алкиларилполиглицевого эфира	1000	93
Согласно изобретению:  Растворитель: 50 вес. частей N,N-диметилацетамида Эмульгатор: 1,0 вес. часть алкиларилполиглицевого эфира	1000	100

Пример С**Тест на *Erysiphe* (ячмень) / защитный**

Для получения целесообразного готового к применению препарата биологически активного вещества смешивают 1 вес. часть биологически активного вещества с приведенными количествами растворителя и эмульгатора и разбавляют концентрат водой до необходимой концентрации.

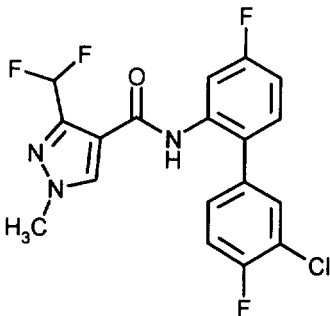
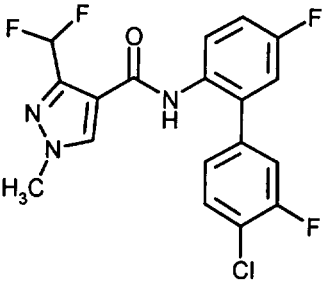
Для испытания защитной эффективности молодые растения опрыскивают готовым к применению препаратом с указанным расходным количеством. После высыхания налета от опрыскивания растения опыляют спорами *Erysiphe graminis f.sp. hordei*.

Растения помещают в теплицу при температуре около 20°C и относительной влажности воздуха около 80%, для того чтобы создать благоприятные условия для развития pustul мучнистой росы.

По истечении 7 дней после инокуляции проводят оценку эффективности. При этом 0% означает эффективность, которая соответствует эффективности контроля, тогда как эффективность 100% означает, что не наблюдается никакого поражения.

Таблица С

Тест на Erysiphe (ячмень) / защитный

Биологически активное вещество	Расходное количество биологическ и активного вещества в млн. долях	Эффектив- ность в процентах (%)
Известно из WO 03/070705 (пример 10):  Растворитель: 25 вес. частей N,N-диметилацетамида Эмульгатор: 0,6 вес. частей алкиларилполиглицевого эфира	1000	33
Согласно изобретению:  Растворитель: 50 вес. частей N,N-диметилацетамида Эмульгатор: 1,0 вес. часть алкиларилполиглицевого эфира	1000	78

Пример D**Тест на *Leptosphaeria nodorum* (пшеница) / защитный**

Для получения целесообразного готового к применению препарата биологически активного вещества смешивают 1 вес. часть биологически активного вещества с приведенными количествами растворителя и эмульгатора и разбавляют концентрат водой до необходимой концентрации.

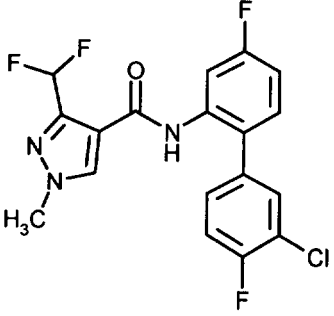
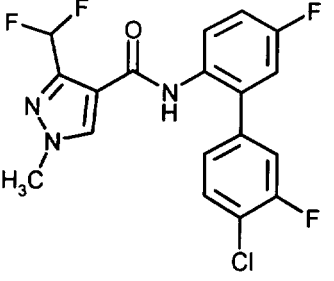
Для испытания защитной эффективности молодые растения опрыскивают готовым к применению препаратом с указанным расходным количеством. После высыхания налета от опрыскивания опрыскивают суспензией спор *Leptosphaeria nodorum*. Растения оставляют на 48 часов в инкубационной кабине при температуре около 20°C и относительной влажности воздуха 100%.

Затем растения помещают в теплицу при температуре около 15°C и относительной влажности воздуха около 80%.

По истечении 10 дней после инокуляции проводят оценку эффективности. При этом 0% означает эффективность, которая соответствует эффективности контроля, тогда как эффективность 100% означает, что не наблюдается никакого поражения.

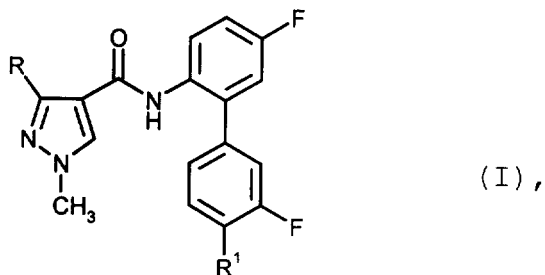
Таблица D

Тест на *Leptosphaeria nodorum* (пшеница) / защитный

Биологически активное вещество	Расходное количество биологическ и активного вещества в млн. долях	Эффектив- ность в процентах (%)
Известно из WO 03/070705 (пример 10):  Растворитель: 25 вес. частей N,N-диметилацетамида Эмульгатор: 0,6 вес. частей алкиларилполиглицевого эфира	1000	0
Согласно изобретению:  Растворитель: 50 вес. частей N,N-диметилацетамида Эмульгатор: 1,0 вес. часть алкиларилполиглицевого эфира	1000	84

Уточненная формула изобретения

1. Пиразолилкарбоксанилиды формулы (I)



где

R означает дифторметил или трифторметил и

R¹ означает хлор или метил.

2. Пиразолилкарбоксанилиды формулы (I) по п. 1, которые выбирают из

N-(4'-хлор-3',5-дифторбифенил-2-ил)-3-(дифторметил)-1-метил-1H-пиразол-4-карбоксамида,

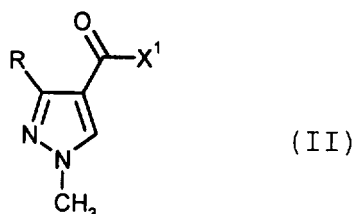
N-(4'-хлор-3',5-дифторбифенил-2-ил)-1-метил-3-(трифторметил)-1H-пиразол-4-карбоксамида,

N-(3',5-дифтор-4'-метилбифенил-2-ил)-1-метил-3-(дифторметил)-1H-пиразол-4-карбоксамида,

N-(3',5-дифтор-4'-метилбифенил-2-ил)-1-метил-3-(трифторметил)-1H-пиразол-4-карбоксамида.

3. Способ получения пиразолилкарбоксанилидов формулы (I) по п. 1, отличающийся тем, что

галоидиды пиразолилкарбоновой кислоты формулы (II)

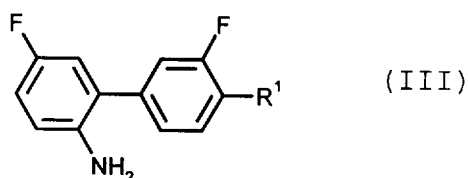


где

R имеет значения, приведенные в п.1, и

X¹ означает галоид,

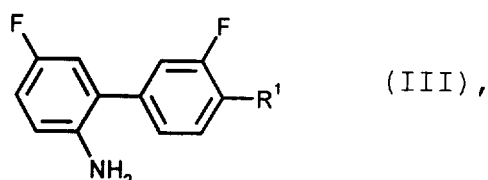
подвергают взаимодействию с производными анилина формулы (III)



где R^1 имеет значения, приведенные в описании,

при необходимости в присутствии средства, связывающего кислоту, и при необходимости в присутствии разбавителя.

4. Средство для борьбы с нежелательными микроорганизмами, отличающееся тем, что содержит, как минимум, один пиразолилкарбоксанилид формулы (I) по п. 1, а также наполнители и/или поверхностно-активные вещества.
5. Применение пиразолилкарбоксанилидов формулы (I) по п. 1 для борьбы с нежелательными микроорганизмами.
6. Способ борьбы с нежелательными микроорганизмами, отличающийся тем, что пиразолилкарбоксанилиды формулы (I) по п. 1 наносят на микроорганизмы и/или на среду их обитания.
7. Способ получения средств для борьбы с нежелательными микроорганизмами, отличающийся тем, что пиразолилкарбоксанилиды формулы (I) по п. 1 смешивают с наполнителями и/или поверхностно-активными веществами.
8. Производные анилина формулы (III)



где

R^1 означает хлор или метил.