



(19) **UA** (11) **61 983** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **A 01N 43/40, 43/52**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 2000074340, 15.12.1998

(24) Дата начала действия патента: 15.12.2003

(30) Приоритет: 18.12.1997 DE 197 56 384.8

(46) Дата публикации: 15.12.2003

(86) Заявка РСТ:
РСТ/ЕР98/08227, 19981215

(72) Изобретатель:

Шелбергер Клаус , АТ,
Шерер Мария , DE,
Эйккен Карл , DE,
Хампель Манфред , DE,
Аммерманн Эберхард , DE,
Лоренц Гизела , DE,
Стратхманн Зигфрид , DE

(73) Патентовладелец:

БАСФ АКЦИЕНГЕЗЕЛЛЬШАФТ, DE

(54) ФУНГИЦИДНАЯ СМЕСЬ НА БАЗЕ АМИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И БЕНЗИМИДАЗОЛОВ,
СООТВЕТСТВЕННО, КОТОРЫЕ ВЫСВОБОЖДАЮТ ИХ, ПРЕДШЕСТВУЮЩИХ СТАДИЙ

(57) Реферат:

Фунгицидная смесь, которая содержит в
функции активных компонентов

а) амидное соединение формулы I

$A-CO-NR^1R^2$, (I)

где

A означает арильную группу или
ароматический или неароматический, 5- или
6-членный гетероцикл, который имеет от одного до
трех гетероатомов из группы, которая включает O,
N и S, причем арильная группа или гетероцикл
необязательно может иметь 1, 2 или 3
заместителя, отдельно выбранных из группы, к
которой принадлежат алкил, галоген, CHF_2 , CF_3 ,
алкокси, галогеналкокси, алкилтио,
алкилсульфинил и алкилсульфонил;

R^1 означает атом водорода;

R^2 означает фенильную или циклоалкильную
группу, которая необязательно содержит 1, 2 или 3
заместителя из группы, которая включает алкил,
алкенил, алкинил, алкокси, алкенилокси,
алкинилокси, циклоалкил, циклоалкенил,
циклоалкилокси, циклоалкенилокси, фенил и
галоген, причем алифатические или
циклоалифатические остатки могут частично или

полностью галогенироваться и/или
циклоалифатические остатки могут быть
замещены от одной до трех алкильными группами,
фенильная группа может иметь от одного до пяти
атомов галогена и/или от одного до трех
заместителей, отдельно выбранных из группы,
которая включает алкил, галогеналкил, алкокси,
галогеналкокси, алкилтио и галогеналкилтио, и
амидная фенильная группа может быть
сконденсирована с насыщенным, 5-членным
кольцом, которое необязательно замещено одной
или несколькими алкильными группами и/или
может иметь гетероатом из группы, которая
включает O и S,

и

б) ингредиент класса бензимидазолов или их
предшественников, которые высвобождают их (II),
в синергически эффективном количестве.

Официальный бюлетень "Промышленная
собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные
модели, топографии интегральных микросхем",
2003, N 12, 15.12.2003. Государственный
департамент интеллектуальной собственности
Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** (11) **61 983** (13) **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **A 01N 43/40, 43/52**

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 2000074340, 15.12.1998

(24) Effective date for property rights: 15.12.2003

(30) Priority: 18.12.1997 DE 197 56 384.8

(46) Publication date: 15.12.2003

(86) PCT application:
PCT/EP98/08227, 19981215

(72) Inventor:

Schelberger Klaus, AT,
Scherer Maria, DE,
Eicken Karl, DE,
Hampel Manfred, DE,
Ammermann Eberhard, DE,
Lorenz Gizela, DE,
Strathmann Siegfried, DE

(73) Proprietor:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, DE

(54) **FUNGICIDAL MIXTURE BASED ON AMIDE COMPOUNDS AND BENZIMIDAZOLES OR THE PRECURSORS THEREOF**

(57) Abstract:

The invention relates to fungicide mixtures containing, as active components, a) an amide compound of formula (I) $A-CO-NR^1R^2$, wherein A represents an aryl group or an aromatic or non-aromatic, 5- or 6-structured heterocyclic compound having 1 to 3 heteroatoms selected from O, N, S; whereby the aryl group or the heterocyclic compound can optionally comprise 1, 2 or 3 substituents selected independently of one another from alkyl, halogen, CHF_2 , CF_3 , alkoxyl, haloalkoxyl, alkylthio, alkyl sulfinyl and alkyl sulfonyl; R^1 represents a hydrogen atom; R^2 represents a phenyl group or cycloalkyl group optionally containing 1, 2 or 3 substituents selected independently of one another from alkyl, alkenyl, alkynyl, alkoxyl, alkenyloxyl, alkynyloxyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, cycloalkenyloxyl, cycloalkenyloxy, phenyl and halogen, whereby the aliphatic and cycloaliphatic radicals can be partially or completely

halogenated and/or the cycloaliphatic radicals can be substituted by 1 to 3 alkyl groups, whereby the phenyl group can contain 1 to 5 halogen atoms and/or 1 to 3 substituents selected independently of one another from alkyl, haloalkyl, alkoxyl, haloalkyl, alkylthio and haloalkylthio, and whereby the amidic phenyl group is optionally condensed with a saturated 5-structured ring which is optionally substituted by one or more alkyl groups and/or can comprise a heteroatom selected from O and S, and b) a fungicidal active substance from the class of benzimidazoles or the precursors (II) which release benzimidazoles. The active components are provided in a synergistically effective quantity.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2003, N 12, 15.12.2003. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.



(19) **UA** (11) **61 983** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **A 01N 43/40, 43/52**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВІНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
2000074340, 15.12.1998

(24) Дата набуття чинності: 15.12.2003

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької конвенції : 18.12.1997 DE 197 56 384.8

(46) Публікація відомостей про видачу патенту (деклараційного патенту): 15.12.2003

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки відповідно до договору РСТ:
РСТ/ЕР98/08227, 19981215

(72) Винахідник(и):

Шелбергер Клаус , АТ,
Шерер Марія , DE,
Ейккен Карл , DE,
Хампель Манфред , DE,
Аммерманн Еберхард , DE,
Лоренц Гізела , DE,
Стратхманн Зігфрід , DE

(73) Власник(и):

БАСФ АКЦІЄНГЕЗЕЛЛЬШАФТ, DE

(54) ФУНГІЦИДНА СУМІШ НА БАЗІ АМІДНИХ СПОЛУК І БЕНЗИМІДАЗОЛІВ, ВІДПОВІДНО, ЩО ВИВІЛЬНЯЮТЬ ЇХ, ПОПЕРЕДНІХ СТАДІЙ

(57) Реферат:

Фунгіцидна суміш, що містить у функції активних компонентів

а) амідну сполуку формули I

$A-CO-NR^1R^2$, (I)

де

A означає арильну групу або ароматичний чи неароматичний, 5- або 6-членний гетероцикл, який має від одного до трьох гетероатомів із групи, що включає O, N і S, причому арильна група або гетероцикл необов'язково може мати 1, 2 або 3 замісники, нарізно вибраних із групи, до якої належать алкіл, галоген, CHF_2 , CF_3 , алкокси, галогеналкокси, алкілтіо, алкілсульфініл і алкілсульфоніл;

R^1 означає атом водню;

R^2 означає фенільну або циклоалкілну групу, що необов'язково містить 1, 2 або 3 замісники з групи, яка включає алкіл, алкеніл, алкініл,

алкокси, алкенілокси, алкінілокси, циклоалкіл, циклоалкеніл, циклоалкілокси, циклоалкенілокси, феніл і галоген, причому аліфатичні або циклоаліфатичні залишки можуть частково або повністю галогенуватися і/або циклоаліфатичні залишки може бути заміщено від однієї до трьох алкільними групами, фенільна група може мати від одного до п'яти атомів галогену і/або від одного до трьох замісників, нарізно вибраних із групи, що включає алкіл, галогеналкіл, алкокси, галогеналкокси, алкілтіо і галогеналкілтіо, й амідну фенільну групу може бути сконденсовано з насиченим, 5-членним кільцем, яке необов'язково заміщене однією або кількома алкільними групами і/або може мати гетероатом із групи, що включає O і S,

i

б) інгредієнт класу бензимидазолів або попередників, які вивільняють їх (II), у синергічно ефективній кількості.

Опис винаходу

Даний винахід стосується фунгіцидних сумішей для боротьби з фітопатогенними грибами, а також способу боротьби з фітопатогенними грибами із застосуванням таких сумішей.

У заявці WO 97/08952 описано суміш із амідних сполук формули I



де

A означає арильну групу або ароматичний чи неароматичний 5- або 6-членний гетероцикл, що має від одного до трьох гетероатомів із групи, що включає O, N і S, причому арильна група або гетероцикл необов'язково може мати 1, 2 або 3 замісника, нарізно вибраних із групи, що включає алкіл, галоген, CHF_2 , CF_3 , алкокси, галогеналкокси, алкілтіо, алкілсульфініл і алкілсульфоніл;

R^1 означає атом водню;

R^2 означає фенільну або циклоалкілну групу, що необов'язково містить 1, 2 або 3 замісника із групи, що включає алкіл, алкеніл, алкініл, алкокси, алкенілокси, алкінілокси, циклоалкіл, циклоалкеніл, циклоалкілокси, циклоалкенілокси, феніл і галоген, причому аліфатичні або циклоаліфатичні залишки можуть частково або повністю галогенуватися і/або циклоаліфатичні залишки може бути заміщено від однієї до трьох алкільними групами, причому фенільна група може мати від одного до п'яти атомів галогену і/або від одного до трьох замісників, нарізно вибраних із групи, що включає алкіл, галогеналкіл, алкокси, галогеналкокси, алкілтіо і галогеналкілтіо, а амідну фенільну групу може бути сконденсовано з насиченим 5-членним кільцем, яке необов'язково заміщено однією або кількома алкільними групами і/або може мати гетероатом із групи, до якої належать O, S і феназахін, що діє як акарицид.

Ці суміші вважаються одними з найефективніших проти Botrytis.

Мета даного винаходу - це розроблення інших сумішей, які б мали високу ефективність у боротьбі з фітопатогенними грибами, зокрема, за тими чи іншими показаннями.

Було встановлено, що цієї мети можна досягти, якщо одержати суміші, яка містить у функції активної речовини амідну сполуку вищенаведеної формули I і включає як інші фунгіцидно активні компоненти фунгіцидно активні речовини з класу бензimidазолів або з попередніх стадій формули II, де відбувається їхнє вивільнення.

Суміші за даним винаходом діють синергічно і тому є високоефективними у боротьбі з фітопатогенними грибами, зокрема, з такими, як справжня борошниста роса на овочевих культурах і виноградній лозі.

У рамках цього винаходу галоген означає фтор, хлор, бром і йод, зокрема, фтор, хлор і бром.

Під терміном "алкіл" слід розуміти нерозгалужені або розгалужені алкільні групи. Бажано, щоб такими групами були нерозгалужені або розгалужені C_1 - C_{12} алкільні, зокрема, C_1 - C_6 алкільні групи. Прикладами алкільних груп є алкіл, зокрема, такий, як метил, етил, пропіл, 1-метилетил, бутил, 1-метилпропіл, 2-метилпропіл, 1,1-диметилетил, н-пентил, 1-метилбутил, 2-метилбутил, 3-метилбутил, 1,2-диметилпропіл, 1,1-диметилпропіл, 2,2-диметилпропіл, 1-етилпропіл, н-гексил, 1-метилпентил, 2-метилпентил, 3-метилпентил, 4-метилпентил, 1,2-диметилбутил, 1,3-диметилбутил, 2,3-диметилбутил, 1,1-диметилбутил, 2,2-диметилбутил, 3,3-диметилбутил, 1,1,2-триметилпропіл, 1,2,2-триметилпропіл, 1-етилбутил, 2-етилбутил, 1-етил-2-метилпропіл, н-гептил, 1-метилгексил, 1-етилпентил, 2-етилпентил, 1-пропілбутил, октил, децил, додецил.

Галогеналкіл означає вищенаведену алкілну групу, яку частково або повністю галогеновано одним або кількома атомами галогену, зокрема, фтором і хлором. Цей процес бажано здійснювати від 1 до 3 атомами галогену, причому найбажаніше використовувати дифторметилу або трифторметилу групу.

Усе вищенаведене щодо алкільної і галогеналкільної груп дійсно відповідним чином і для алкільної та галогеналкільної групи в алкокси, галогеналкокси, алкілтіо, галогеналкілтіо, алкілсульфініл і алкілсульфоніл.

Алкенільна група включає нерозгалужені або розгалужені алкенільні групи. Бажано, щоб це були розгалужені або нерозгалужені C_3 - C_{12} алкенільні групи. Як приклади алкенільних груп можна навести 2-пропеніл, 2-бутеніл, 3-бутеніл, 1-метил-2-пропеніл, 2-метил-2-пропеніл, 2-пентеніл, 3-пентеніл, 4-пентеніл, 1-метил-2-бутеніл, 2-метил-2-бутеніл, 3-метил-2-бутеніл, 1-метил-3-бутеніл, 2-метил-3-бутеніл, 3-метил-3-бутеніл, 1,1-диметил-2-пропеніл, 1,2-диметил-2-пропеніл, 1-етил-2-пропеніл, 2-гексеніл, 3-гексеніл, 4-гексеніл, 5-гексеніл, 1-метил-2-пентеніл, 2-метил-2-пентеніл, 3-метил-2-пентеніл, 4-метил-2-пентеніл, 1-метил-3-пентеніл, 2-метил-3-пентеніл, 3-метил-3-пентеніл, 4-метил-3-пентеніл, 1-метил-4-пентеніл, 2-метил-4-пентеніл, 3-метил-4-пентеніл, 4-метил-4-пентеніл, 1,1-диметил-2-бутеніл, 1,1-диметил-3-бутеніл, 1,2-диметил-2-бутеніл, 1,2-диметил-3-бутеніл, 1,3-диметил-2-бутеніл, 1,3-диметил-3-бутеніл, 2,2-диметил-3-бутеніл, 2,3-диметил-2-бутеніл, 2,3-диметил-3-бутеніл, 1-етил-2-бутеніл, 1-етил-3-бутеніл, 2-етил-2-бутеніл, 2-етил-3-бутеніл, 1,1,2-триметил-2-пропеніл, 1-етил-1-метил-2-пропеніл і 1-етил-2-метил-2-пропеніл, зокрема, 2-пропеніл, 2-бутеніл, 3-метил-2-бутеніл і 3-метил-2-пентеніл.

Алкенільна група може частково або повністю галогенуватися одним або кількома атомами галогену, зокрема, фтором і хлором. Бажано, щоб вона мала від 1 до 3 атомів галогену.

Алкінільна група включає нерозгалужені або розгалужені алкінільні групи. Бажано, щоб це були розгалужені або нерозгалужені C_3 - C_{12} алкінільні групи, зокрема, C_3 - C_6 алкінільні групи. Як приклади алкінільних груп можна навести 2-пропініл, 2-бутиніл, 3-бутиніл, 1-метил-2-пропініл, 2-пентиніл, 3-пентиніл, 4-пентиніл, 1-метил-3-бутиніл, 2-метил-3-бутиніл, 1-метил-2-бутиніл, 1,1-диметил-2-пропініл, 1-етил-2-пропініл, 2-гексиніл, 3-гексиніл, 4-гексиніл, 5-гексиніл, 1-метил-2-пентиніл, 1-метил-3-пентиніл, 1-метил-4-пентиніл,

2-метил-3-пентиніл, 2-метил-4-пентиніл, 3-метил-4-пентиніл, 4-метил-2-пентиніл, 1,2-диметил-2-бутиніл, 1,1-диметил-3-бутиніл, 1,2-диметил-3-бутиніл, 2,2-диметил-3-бутиніл, 1-етил-2-бутиніл, 1-етил-3-бутиніл, 2-етил-3-бутиніл і 1-етил-1-метил-2-пропініл.

Усе вищенаведене щодо алкенільних груп і їхніх галогензаміщених та алкінільної групи дійсно відповідний чином для алкенілокси й алкінілокси.

В оптимальному варіанті циклоалкільною групою буде C_3 - C_6 циклоалкільна група, наприклад, циклопропіл, циклобутил, цикlopентил або циклогексил. Якщо циклоалкільну групу заміщено, бажано, щоб у неї входило від 1 до 3 C_1 - C_4 алкільних залишків у функції замісників.

У бажаному варіанті циклоалкеніл означає C_4 - C_6 циклоалкенільну групу, таку, як циклобутеніл, цикlopентеніл або циклогексеніл. Якщо циклоалкенільну групу заміщено, бажано, щоб у неї, входило від 1 до 3 C_1 - C_4 алкільних залишків у функції замісників.

В оптимальному варіанті циклоалкоксигрупою буде C_5 - C_6 циклоалкоксигрупа, така, як цикlopентилокси або циклогексилокси. Якщо циклоалкоксигрупу заміщено, бажано, щоб у неї входило від 1 до 3 C_1 - C_4 алкільних залишків у функції замісників.

У бажаному варіанті циклоалкенілоксигрупою буде C_5 - C_6 циклоалкенілоксигрупа, наприклад, цикlopентилокси або циклогексилокси. Якщо циклоалкенілоксигрупу заміщено, бажано, щоб у неї входило від 1 до 3 C_1 - C_4 алкільних залишків у функції замісників.

В оптимальному варіанті арил означає феніл.

Якщо А означає фенільну групу, то вона може мати один, два або три з вищенаведених замісників у будь-якому положенні. Бажано, щоб ці замісники було нарізно вибрано з групи, що включає алкіл, диформетил, триформетил і галоген, зокрема, хлор, бром і йод. В оптимальному варіанті фенільна група має замісник у 2-положенні.

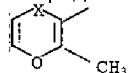
Якщо А означає п'ятичленний гетероцикл, тоді мова йде, зокрема, про фурильний, тіазолільний, піразолільний, імідазолільний, оксазолільний, тієнільний, триазолільний або тіадіазолільний залишок або про їхню відповідну дигідро- чи тетрагідропохідну. Оптимальними є тіазолільний або піразолільний залишок.

Якщо А означає шестичленний гетероцикл, тоді мова йде, зокрема, про піридинільний залишок або сполуку формули:



де залишки Х і Y означають О, S або NR^{23} , причому R^{23} означає Н або алкіл, а інший із залишків Х і Y означає CH_2 , S, SO, SO_2 або NR^{23} . Закреслена лінія означає, у разі потреби, можливість утворення подвійного зв'язку.

В оптимальному варіанті шестичленним ароматичним гетероциклом буде піридинільний залишок, зокрема, 3-піридинільний залишок або залишок формули

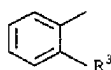


(A3)

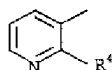
де Х означає CH_2 , S, SO або SO_2 .

Вищезгадані гетероциклічні залишки можуть мати 1, 2 або 3 з наведених замісників, причому бажано, щоб ці замісники нарізно було вибрано з групи, що включає алкіл, галоген, диформетил або триформетил.

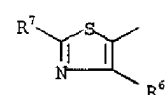
В оптимальному варіанті А означає залишок формул:



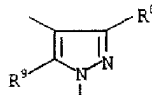
(A1)



(A2)



(A5)



(A7) CH_3

де R^3 , R^4 , R^6 , R^7 , R^8 і R^9 означають нарізно водень, алкіл, зокрема, метил, галоген, зокрема, хлор, CHF_2 або CF_3 .

У бажаному варіанті радикал R^1 у формулі I означає атом водню.

Радикал R^2 у формулі I в оптимальному варіанті означає фенільний залишок. R^2 несе принаймні один замісник, зокрема, в 2-положенні. Бажано, щоб замісник (або замісники) належав до групи, що включає алкіл, циклоалкіл, циклоалкеніл, галоген або феніл.

Замісники радикала R^2 можуть бути у свою чергу заміщеними. Аліфатичні та циклоаліфатичні замісники можуть при цьому частково або повністю галогенуватися, зокрема, фторуватися або хлоруватися. У бажаному варіанті вони мають 1, 2 або 3 атоми фтору або хлору. Якщо замісником залишку R^2 є фенільна група, краще, коли її буде заміщено рід 1 до 3 атомами галогену, зокрема, атомами хлору і/або залишком з алкілу й алкокси.

В оптимальному варіанті фенільна група галогенується одним атомом галогену в п-положенні, тобто

оптимальним замісником залишок R^2 є п-галогензаміщений фенільний залишок. Залишок R^2 може також бути сконденсовано з насиченим п'ятичленим кільцем, причому це кільце у свою чергу може мати від 1 до 3 алкільних замісників.

Тоді R^2 означає, наприклад, інданіл, тіаінданіл і оксаінданіл. У бажаному варіанті це будуть інданіл і 2-оксаінданіл, які, зокрема, зв'язуються в 4-положенні з атомом азоту.

У бажаному варіанті здійснення даного винаходу засіб за винаходом містить у функції амідної сполуки сполуку формули I, де А має такі значення: феніл, піридил, дигідропіраніл, дигідрооксатіїніл, дигідрооксатіїнілоксид, дигідрооксатіїнілдіоксид, фурил, тіазоліл, піразоліл або оксазоліл, причому ці групи можуть мати 1, 2 або 3 замісника, які нарізно вибрано з групи, що включає алкіл, галоген, дифторметил і трифторметил.

У ще одному з бажаних варіантів здійснення даного винаходу А означає піридин-3-іл, необов'язково заміщений у 2-положенні галогеном, метилом, дифторметилом, трифторметилом, метокси, метилтіо, метилсульфінілом або метилсульфонілом;

феніл, необов'язково заміщений у 2-положенні метилом, трифторметилом, хлором, бромом або йодом;

2-метил-5,6-дигідропіран-3-іл;

2-метил-5,6-дигідро-1,4-оксатіїн-3-іл або його 4-оксид чи 4,4-діоксид;

2-метилфуран-3-іл, необов'язково заміщений у 4- і/або 5-положенні метилом;

тіазол-5-іл, необов'язково заміщений у 2- і/або 4-положенні метилом, хлором, дифторметилом або трифторметилом;

тіазол-4-іл, необов'язково заміщений у 2- і/або 5-положенні метилом, хлором, дифторметилом або трифторметилом;

1-метилпіразол-4-іл, необов'язково заміщений у 3- і/або 5-положенні метилом, хлором, дифторметилом або трифторметилом; або

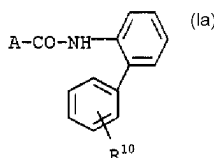
оксазол-5-іл, необов'язково заміщений у 2- і/або 4-положенні метилом чи хлором.

В іншому бажаному варіанті здійснення даного винаходу засоби за винаходом містять у функції амідної сполуки сполуку формули I, де R^2 означає фенільну групу, необов'язково заміщену 1, 2 або 3 з вищенаведених замісників.

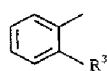
У наступному бажаному варіанті засоби за даним винаходом містять у функції амідної сполуки сполуку формули I, де R^2 означає фенільну групу, яка у 2-положенні має такі замісники: C_3 - C_6 алкіл, C_5 - C_6 циклоалкеніл, C_5 - C_6 циклоалкілокси, циклоалкенілокси, причому ці групи може бути заміщено 1, 2 або 3 C_1 - C_4 алкільними групами,

феніл, заміщений від 1 до 5 атомами галогену і/або від 1 до 3 групами, що нарізно вибрано з групи, яка включає C_1 - C_4 алкіл, C_1 - C_4 галогеналкіл, C_1 - C_4 алкокси, C_1 - C_4 галогеналкокси, C_1 - C_4 алкілтіо і C_1 - C_4 -галогеналкілтіо, інданіл або оксаінданіл, необов'язково заміщений 1, 2 або 3 C_1 - C_4 алкільними групами.

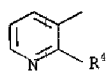
У ще одному з бажаних варіантів засіб за даним винаходом містить у функції амідної сполуки сполуку формули Ia,



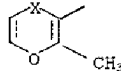
де А означає сполуки



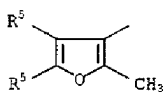
(A1)



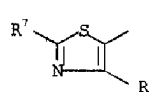
(A2)



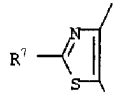
(A3)



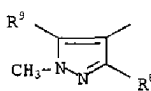
(A4)



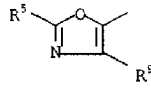
(A5)



(A6)



(A7)



(A8)

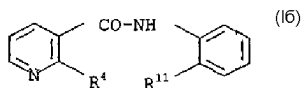
причому

Х означає метилен, сірку, сульфініл або сульфоніл (SO_2),

R^3 означає метил, дифторметил, трифторметил, хлор, бром або йод,

R⁴ означає трифторметил або хлор,
R⁵ означає водень або метил,
R⁶ означає метил, дифторметил, трифторметил або хлор,
R⁷ означає водень, метил або хлор,
R⁸ означає метил, дифторметил або трифторметил,
R⁹ означає водень, метил, дифторметил, трифторметил,
R¹⁰ означає C₁-C₄алкіл, C₁-C₄алкокси, C₁-C₄алкілтіо або галоген.

У наступному бажаному варіанті засіб за даним винаходом містить у функції амідної сполуки сполуку Іб



де

R⁴ означає галоген і

R¹¹ означає феніл, заміщений галогеном

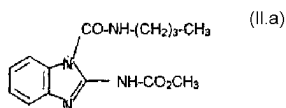
Застосовні амідні сполуки формули І описано в ЕР-А-545099 і ЕР-А-589301, на які в повному обсязі дається відповідне посилання.

Про методи одержання амідних сполук формули І відомо, наприклад, із ЕР-А-545099 або ЕР-А-589301 або його можна здійснювати аналогічними способами.

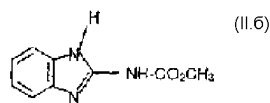
Під активними речовинами формули ІІ слід розуміти бензimidазоли або попередні стадії, на яких відбувається їхнє вивільнення.

Зокрема, як бензimidазоли або попередні стадії, де відбувається їхнє вивільнення, бажано застосовувати такі сполуки ІІ.а - ІІ.е:

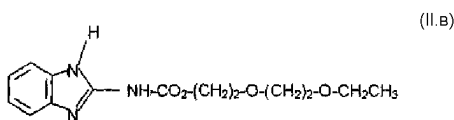
ІІ.а: метил-1-(бутилкарбамоїл)бензimidазол-2-ілкарбамат



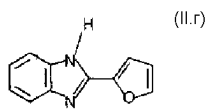
ІІ.б: метилбензimidазол-2-ілкарбамат



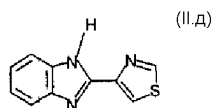
ІІ.в: 2-(2-етоксіетокси)етилбензimidазол-2-ілкарбамат



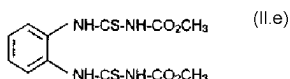
ІІ.г: 2-(2'-фурил)бензimidазол



ІІ.д: 2-(1,3-тіазол-4-іл)бензimidазол



ІІ.е: диметил-4,4'-(о-фенілен)-біс-(3-тіоалофанат)



Про сполуки II.а - II.е добре відомо:

II.а (загальновідома назва: беноміп, Benomy): US-A 3631176, CAS RN [17804-35-2];

II.б (загальновідома назва: карбендазім, Carbendazim): US-A 3657443, CAS RN [10605-21-7];

II.в (загальновідома назва: дебакарб, Debacarb): CAS RN [62732-91-6];

II.г (загальновідома назва: фуберидазол, Fuberidazol): CAS RN [3878-19-1];

II.д (загальновідома назва: тіабендазол, Thiabendazol): US-A 3017415, CAS RN [148-79-8], і

II.е (загальновідома назва: тіофанатметил, Thiophanat-methyl): DE-A 1930540, CAS RN [23564-05-8].

Щоб забезпечити синергічну дію, досить зовсім невеликої частки амідної сполуки формули I. Бажано застосовувати амідну сполуку формули I і бензімідазол у масовому співвідношенні від 20:1 до 1:20, зокрема, від 10:1 до 1:10.

Сполуки формули II завдяки основному характеру атомів азоту, що в них містяться, здатні утворювати з неорганічними або органічними кислотами або з іонами металів солі або аддукти.

Прикладами неорганічних кислот є галогенводневі кислоти, такі, як фтороводнева, хлороводнева, бромводнева або фтороводнева кислоти, сірчана кислота, фосфорна кислота й азотна кислота.

Як органічні кислоти придатні, наприклад, мурашина кислота, вугільна кислота й алканові кислоти, такі, як оцтова, трифтороцтова, трихлороцтова і пропіонова кислоти, а також гліколева кислота, тіоціанова кислота, молочна кислота, бурштинова кислота, лимонна кислота, бензойна кислота, корична кислота, щавлева кислота, алкілсульфокислоти (сульфокислоти з нерозгалуженими або розгалуженими алкіловими радикалами з 1-20 атомами вуглецю), арилсульфокислоти або арилдисульфокислоти (ароматичні радикали, такі, як феніл і нафтил, що несуть одну або дві групи сульфокислот), алкілфосфонові кислоти (фосфонові кислоти з нерозгалуженими або розгалуженими алкільними радикалами з 1-20 атомами вуглецю), арилфосфонові кислоти або арилдифосфонові кислоти (ароматичні радикали, такі, як феніл і нафтил, що несуть один або два радикали фосфонові кислоти), причому алкільні або арильні залишки можуть нести інші замісники, наприклад, п-толуолсульфокислоту, саліцилову кислоту, п-аміносаліцилову кислоту, 2-феноксibenзойну кислоту, 2-ацетоксibenзойну кислоту і т.д.

Як іони металів придатні, зокрема, іони елементів із першої по восьму підгрупи, насамперед, хром, марганець, залізо, кобальт, нікель, мідь, цинк і поряд із другою головною групою, насамперед, кальцієм і магнієм, елементи третьої і четвертої головних груп, зокрема, алюміній, олово і свинець. Метали можуть мати різноманітну, власну їм валентність.

Під час приготування сумішей бажано застосовувати чисті активні речовини I і II, до яких можна домішувати інші активні речовини, що діють проти фітопатогенних грибів або інших шкідників, таких, як комахи, павукоподібні чи нематоди, або гербіцидні чи рістактивуючі речовини або добрива.

Суміші зі сполук I і II або сполуки I і II, що застосовуються одночасно, спільно або нарізно, характеризуються високою активністю проти цілого ряду фітопатогенних грибів, зокрема, з класу аскоміцетів, базидіоміцетів, фікоміцетів і дейтероміцетів. Вони здатні діяти системно і тому їх можна застосовувати також як листяні і ґрунтові фунгіциди.

Особливе значення вони мають при боротьбі з безліччю грибів на різноманітних культурних рослинах, таких, як бавовник, овочеві культури (наприклад, огіркові, бобові, томати, картопля і гарбузові культури), ячмінь, дернина, овес, бананові, кава, кукурудза, фруктові, рис, жито, соя, пшениця, виноградні лози, декоративні рослини, цукровий очерет, а також цілий ряд насіння.

Зокрема, вони придатні для (боротьби з такими фітопатогенними грибами; *Erysiphe graminis* (справжня борошниста роса) на зернових культурах, *Erysiphe cichoracearum* і *Sphaerotheca fuliginea* на гарбузових культурах, *Podosphaera leucotricha* на яблуневих, *Uncinula necator* на виноградній лозі, види *Rhizoctonia* на зернових культурах, види *Rhizoctonia* на бавовнику, рисі і дернині, види *Ustilago* на зернових і цукровому очереті, *Venturia inaequalis* (парша) на яблуневих, види *Helminthosporium* на зернових, *Septoria nodorum* на пшениці, *Botrytis cinerea* (сіра гниль) на полуниці, овочевих, декоративних рослинах і виноградній лозі, *Cercospora arachidicola* на арахісі, *Pseudocercospora herpotrichoides* на пшениці і ячмені, *Pyricularia oryzae* на рисі, *Phytophthora infestans* на картоплі і помідорах, *Plasmopara viticola* на виноградній лозі, види *Pseudoperonospora* на хмелі й огірках, види *Alternaria* на овочевих і фруктових культурах, види *Mycosphaerella* на бананах, а також види *Fusarium* і *Vorticillium*).

Суміші за даним винаходом найкраще застосовувати для боротьби зі справжньою борошнистою россою на виноградних лозах, зернових культурах і декоративних рослинах.

Сполуки I і II можуть використовуватися одночасно, спільно чи нарізно, або послідовно, причому послідовність під час нарізного застосування у цілому не впливає на ефективність обробки.

Норми витрати сумішей за даним винаходом становлять, насамперед, на сільськогосподарських культурах, залежно від бажаного ефекту, від 0,01 до 8кг/га, бажано 0,1-5кг/га, в оптимальному варіанті 0,5-3,0кг/га.

При цьому норми витрати сполук I становлять від 0,01 до 2,5кг/га, бажано 0,05-2,5кг/га, зокрема, 0,1-1,0кг/га,

Норми витрати сполук II становлять відповідно від 0,01 до 10кг/га, бажано 0,05-5кг/га, в оптимальному варіанті 0,05-2,0кг/га.

Під час оброблення посівного зерна норми витрати суміші знаходяться в діапазоні від 0,001 до 250г/кг, бажано 0,01-100г/кг, зокрема, 0,01-50г/кг.

При боротьбі з фітопатогенними грибами на рослинах спільне або нарізне оброблення сполуками I і II або сумішами зі сполук I і II здійснюють шляхом обприскування або обпилення насіння, рослин чи ґрунту перед або після посіву рослин або перед чи після появи сходів.

Фунгіцидні синергічні суміші за даним винаходом або сполуки I і II можуть виготовлятися, наприклад, у

формі готових для обприскування розчинів, порошків чи суспензій або у формі висококонцентрованих водних, масляних чи яких-небудь інших суспензій, дисперсій, емульсій, масляних дисперсій, паст, препаратів для обпилювання, препаратів для обпудрювання або гранулятів і можуть застосовуватися шляхом обприскування, дрібнокрапельного обприскування, обпилювання, обпудрювання або поливу. Технологія оброблення і використовувані форми залежать від мети застосування, але в усіх випадках необхідно забезпечити максимально тонкий і рівномірний розподіл сумішей за даним винаходом.

Препаративні форми одержують методами, про які вже відомо, шляхом, наприклад, розведення активної речовини в розчинниках і/або наповнювачах, за бажанням із застосуванням емульгаторів і диспергаторів, причому, коли як розріджувач застосовується вода, у функції допоміжних розчинників можуть додаватися й інші органічні розчинники. Як допоміжні агенти в основному застосовуються такі розчинники, як ароматичні сполуки (наприклад, ксилол), хлоровані ароматичні сполуки (наприклад, хлорбензоли), парафіни (наприклад, фракції нафти), спирти (наприклад, метанол, бутанол), кетони (наприклад, циклогексанон), аміни (наприклад, етаноламін, диметилформамід) і вода; такі наповнювачі, як натуральне борошно гірських порід (наприклад, каоліни, глина, тальк, крейда) і синтетичне борошно гірських порід (наприклад, високодисперсні кремнієві кислоти, силікати); такі емульгатори, як неіоногенні й аніонні емульгатори (наприклад, поліокріетиленовий ефір спиртів жирного ряду, алкілсульфонати й арилсульфонати) і такі диспергатори, як відпрацьовані лігнінсульфіт і метилцелюлоза.

Як поверхнево-активні речовини придатні лужні, лужноземельні, амонієві солі ароматичних сульфокислот, наприклад, лінгнінсульфокислоти, фенолсульфокислоти, нафталінсульфокислоти, дибутилнафталінсульфокислоти, а також кислот жирного ряду, алкілсульфонатів і алкіларилсульфонатів, алкілсульфатів, лаурилефірсульфатів і сульфатів спиртів жирного ряду, а також солі сульфатованих гекса-, гепта- й октадеканолей або глікольєфірів спирту жирного ряду, продукти конденсації сульфонованого нафталіну або його похідних із формальдегідом, продукти конденсації нафталіну або нафталінсульфокислот із фенолом або формальдегідом, поліоксіетиленоктилфенольний ефір, етоксильований ізооктил-, октил- або нонілфенол, алкілфенол або трибутилфенілполігліколевий ефір, алкіларилполієфірні спирти, ізотридециловий спирт, конденсати окису етилену спирту жирного ряду, етоксильована рицинова олія, поліоксіетиленалкіловий ефір або поліоксипропілен, поліглікольєфірний ацетат лаурилових спиртів, складний ефір сорбіту, лігнінсульфітні відпрацьовані луги або метилцелюлоза.

Порошок або препарат для розпилювання й обпудрювання можна одержати шляхом змішування або спільного подрібнення сполук I і II або сумішей зі сполук I і II із твердим наповнювачем.

Гранулят (наприклад, із покриттям, просочений або гомогенний) зазвичай одержують шляхом сполучання активної(-них) речовини(-вин) із твердим наповнювачем.

Як наповнювачі або тверді носії застосовуються, наприклад, мінеральні землі, такі, як силікагель, кремнієві кислоти, силікати, тальк, каолін, вапняк, вапно, крейда, болюс, лес, глина, доломіт, діатомова земля, сульфат кальцію, сульфат магнію, оксид магнію, подрібнені пластмаси, а також такі добрива, як сульфати амонію, фосфати амонію, нітрати амонію, сечовини і рослинні продукти, такі, як борошно зернових культур, борошно деревної кори, деревне борошно і борошно горіхової шкаралупи, целюлозний порошок або інші тверді наповнювачі.

Як правило, готові препаративні форми містять 0,1-95мас.%, бажано 0,5-90мас.% сполук I чи II або суміші зі сполук I і II. Активні речовини застосовують при цьому з чистотою від 90% до 100%, бажано від 95% до 100% (за спектром ЯМР або РХВТ).

Застосування сполук I або II, сумішей або відповідних препаративних форм здійснюється шляхом оброблення фітопатогенних грибів, площі, на якій вони зростають (біотопу), або рослин, насіння, ґрунту, поверхонь, матеріалів або приміщень, що підлягають захисту від цих грибів, фунгіцидно ефективною кількістю суміші або сполуками I і II нарізно.

Оброблення можна здійснювати до або після ураження фітопатогенними грибами.

Як приклади препаративних форм з умістом активних речовин можна навести такі:

I. розчин із 90мас. часток активних речовин і 10мас. часток N-метилпіролідону, готовий для застосування у формі дрібних крапель;

II. суміш із 20мас. часток активних речовин, 80мас. часток ксилолу, 10мас. часток продукту приєднання від 8 до 10 молей етиленоксиду до 1 моля N-моноетаноламиду масляної кислоти, 5мас. часток кальцієвої солі додецилбензолсульфокислоти 5мас. часток продукту приєднання 40 молей етиленхлориду до 1 моля рицинової олії; шляхом тонкого розподілення у воді одержують дисперсію;

III. водна дисперсія з 20мас. часток активних речовин, 40мас. часток циклогексанону, 30мас. часток ізобутанолу, 20мас. часток продукту приєднання 40 молей етиленоксиду до 1 моля рицинової олії;

IV. водна дисперсія з 20мас. часток активних речовин, 25мас. часток циклогексанону, 65мас. часток фракції мінерального масла з точкою кипіння від 210 до 280°C і 10мас. часток продукту приєднання 40 молей етиленхлориду до 1 моля рицинової олії;

V. подрібнена в молотковому млині суміш із 80мас. часток активних речовин, 3мас. часток натрієвої солі діізобутилнафталін-1-сульфокислоти, 10мас. часток натрієвої солі лігнінсульфокислоти із сульфитного відпрацьованого лугу і 7мас. часток порошкоподібного силікагелю; шляхом тонкого розподілення суміші у воді одержують розчин для обприскування;

VI. ретельно перемішана суміш із 3мас. часток активних речовин і 97мас. часток тонкого каоліну; цей засіб для розпилювання містить 3мас.% активної речовини;

VII. ретельно перемішана суміш із 30мас. часток активних речовин, 92мас. часток порошкоподібного

силікагелю і 8мас. часток парафінового масла, що нап里斯кують на поверхню цього силікагелю; така препаративна форма підвищує здатність активної речовини до адгезії;

VIII. стабільна водна дисперсія з 40мас. часток активних речовин, 10мас. часток натрієвої солі конденсату фенолсульфокислоти, сечовини формальдегіду, 2мас. часток силікагелю і 48мас. часток води, що можна ще розвести;

IX. стабільна масляна дисперсія з 20мас. часток активних речовин, 2мас. часток кальцієвої солі додецилбензолсульфокислоти, 8мас. часток полігліколевого ефіру спирту жирного ряду, 20мас. часток натрієвої солі конденсату фенолсульфокислоти, сечовини, формальдегіду і 88мас. часток парафінового мінерального масла.

Приклад застосування

Синергічну ефективність сумішей за даним винаходом було підтверджено у ході таких експериментів:

Активну речовину підготовляють у формі 10%-вої емульсії з 63мас.% циклогексанону і 27мас.% емульгатора і відповідно до бажаної концентрації розбавляють водою.

Оцінку здійснюють шляхом визначення уражених поверхонь листя у відсотках. Ці процентні значення перераховують на ефективність. Ефективність (W) визначають за формулою Аббота;

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

в якій

α відповідає ураженню грибами роброблених рослин у % і

β відповідає ураженню грибами необроблених (контрольних) рослин у %

Якщо спостерігається нульова ефективність, ураження оброблених рослин збігається з таким необроблених; якщо ефективність досягає 100 %, оброблені рослини практично не уражено.

Теоретичну ефективність сумішей активної речовини визначають за формулою Кольбі [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] і порівнюють із встановленою ефективністю.

формула Кольбі: $E = x + y - xy / 100$

E теоретична ефективність, виражена у % від необроблених контрольних рослин, із застосуванням суміші з активних речовин А і Б із концентраціями а і б.

x ефективність, виражена у % від необроблених контрольних рослин, із застосуванням активної речовини А з концентрацією а.

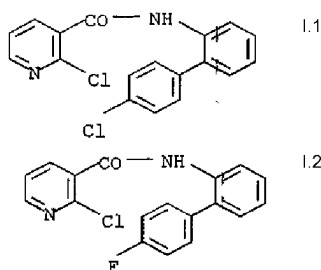
y ефективність, виражена в % від необроблених контрольних рослин, із застосуванням активної речовини Б із концентрацією б.

Приклад застосування 1

Ефективність захисту від *Botrytis cinerea* на стручках однолітнього стручкового перцю

Шматочки однолітнього стручкового перцю обприскують до утворення крапель водною композицією активної речовини, приготовленої з вихідного розчину, що складається з 10% активної речовини, 63% циклогексанону й 27% емульгатора. Через 2 години після підсихання нанесеного шару шматочки стручків інокують суспензією спор *Botrytis cinerea*, що містить $1,7 \times 10^6$ спор на 1мл 2%-го розчину біосолоду. Досліджуванні рослини інкубують у вологій камері за температури 18°C протягом 4 днів. Наприкінці здійснюють візуальну оцінку ступеню ураження грибами шматочків перцю.

Як сполуки формули I застосовують такі компоненти:



Результати експериментів наведено у таблицях 1 і 2.

Таблиця 1			
Прикл.	Активна речовина (вміст у част./млн)	Концентрація активної речовини в розчині для обприскування в част./млн	Ефективність у % від контрольних рослин
1V	контрольні рослини	(100% поразка)	0
2V	сполука I.1	4	0
3V	сполука I.2	4	40
4V	сполука II.a	4	10
5V	сполука II.e	4	10

Таблиця 2

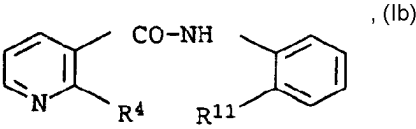
Прикл.	Суміші за даним винаходом (вміст у част./млн)	Установлена ефективність	Теоретична ефективність*)
6	4част./млн I.1 + 4част./млн II.a	30	10

7	4част./млн I.1 + 4част./млн II.е	25	10
8	4част./млн I.2 + 4част./млн II.е	60	46
*) розраховано за формулою Кольбі			

З результатів експериментів стає очевидним, що ефективність, встановлена для всіх співвідношень сумішей, перевищує розраховану за формулою Кольбі.

Формула винаходу

1. Фунгіцидна суміш, яка містить у функції активних компонентів
а) амідну сполуку формули Ib



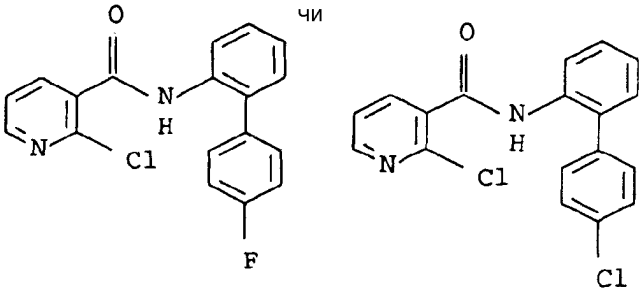
де

R⁴ означає галоген і

R¹¹ означає фенол, заміщений галогеном,

б) фунгіцидно активний інгредієнт класу бензімідазолів або попередників, які вивільняють їх (II), у синергічно ефективній кількості.

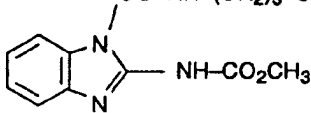
2. Фунгіцидна суміш за п. 1, яка містить у функції амідної сполуки сполуку нижченаведеної формули:



3. Фунгіцидна суміш за п. 1, у якій бензімідазоли або попередники, що вивільняють їх (II), вибрані з групи сполук:

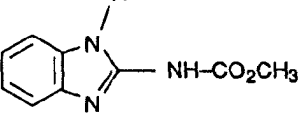
II.a: метил 1-(бутилкарбамоїл)бензімідазол-2-ілкарбамат

, (II.a)



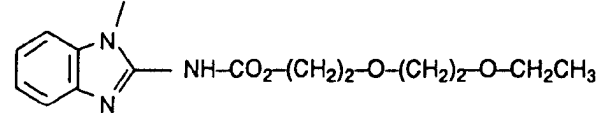
II.b: метилбензімідазол-2-ілкарбамат

, (II.b)



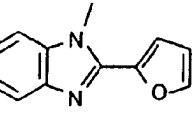
II.c: 2-(2-етоксіетокси)етилбензімідазол-2-ілкарбамат

, (II.c)

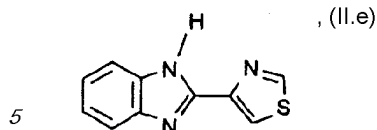


II.d: 2-(2'-фурил)бензімідазол

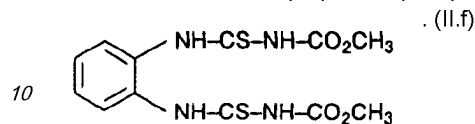
, (II.d)



II.e: 2-(1,3-тіазол-4-іл)бензімідазол



II.f: диметил 4,4'-(о-фенілен)-біс(3-тіоалофанат)



4. Фунгіцидна суміш за будь-яким з пп. 1-3, яка складається з двох частин, при цьому одна частина містить амідну сполуку у твердому або рідкому носії, а друга - бензімідазол або попередник, який його вивільнює (II), у твердому або рідкому носії.

5. Спосіб боротьби із шкідливими грибами шляхом оброблення грибів, простору їхнього виростання або матеріалів, рослин, насіння, ґрунту, ділянок або площ, які підлягають захисту від ураження цими грибами, фунгіцидною сумішшю за будь-яким з пп. 1-4, де застосування активних інгредієнтів амідної сполуки I і бензімідазолу або попередників, які вивільняють його (II), може бути одночасним, тобто їх можна застосовувати спільно чи окремо, або послідовним.

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2003, N 12, 15.12.2003. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.