



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 59351

(13) C2

(51) 7 A01N43/54

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**(54) СПОСІБ ПІДВИЩЕННЯ ЗАЛИШКОВОГО ПРИГНІЧЕННЯ КЛІЩІВ І ПРОДОВЖЕННЯ ЗАХИСТУ РОСЛИН ВІД ЗАРАЖЕННЯ КЛІЩАМИ**

1

2

(21) 98063034

(22) 11 06 1998

(24) 15 09 2003

(31) 08/874,116

(32) 12 06 1997

(33) US

(46) 15 09 2003, Бюл. № 9, 2003 р

(72) Вуд Уілльям Вейкфілд, US, Кучча Сальваторе

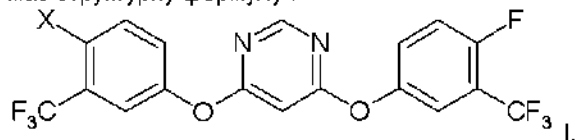
Джон, US, Трісі Майкл Френк, US

(73) Американ Ціанамід Компані, US

(56) WO, 9402470, 03 02 1994

RU, 2043990, 20 09 1995

(57) 1 Спосіб підвищення залишкового пригнічення кліщів, що включає застосування до листя рослин, сприйнятливих до зараження кліщами, акарицидно ефективної кількості несиметричної сполуки 4,6-біс(арипокси)піримідину, що має структурну формулу I



де X позначає Cl, нітро або ціано

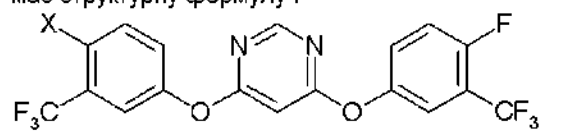
2 Спосіб згідно з п. 1, у якому сполукою I є 4-[(4-хлор- $\alpha, \alpha, \alpha$ -трифтор-м-толіл)окси]-6-[( $\alpha, \alpha, \alpha$ , 4-тетрафтор-м-толіл)окси]піримідин

3 Спосіб згідно з п. 1, у якому рослину вибирають із групи, що складається з citrusових рослин, насінневих плодових культур, кісточкових плодових культур, винних плодових культур, горіхових культур, польових культур, декоративних рослин, кави і чаю

4 Спосіб згідно з п. 1, у якому рослина є плодовою або декоративною рослиною, і сполуку застосовують до листя рослин у дозі від біля 1 г/г до 100 г/г

5 Спосіб згідно з п. 1, у якому рослина є польовою культурою, і сполуку застосовують до листя рослин у дозі від біля 0,01 кг/га до 1,0 кг/га

6 Спосіб продовження захисту рослини від зараження кліщами, що включає застосування до листя рослин акарицидно ефективної кількості несиметричної сполуки 4,6-біс(арипокси)піримідину, що має структурну формулу I



де X означає Cl, нітро або ціано

7 Спосіб згідно з п. 6, у якому сполукою I є 4-[(4-хлор- $\alpha, \alpha, \alpha$ -трифтор-м-толіл)окси]-6-[( $\alpha, \alpha, \alpha$ , 4-тетрафтор-м-толіл)окси]піримідин

8 Спосіб згідно з п. 7, у якому кліщі вибрані з групи, що складається з *Tetranychus urticae*, *Panonychus ulmi*, *Panonychus citri* і *Brevipalpus phoenicis*

9 Спосіб згідно з п. 6, у якому рослина є плодовою або декоративною рослиною, і сполуку застосовують до листя рослини в дозі від біля 1 г/г до 100 г/г

10 Спосіб згідно з п. 6, у якому рослина є польовою культурою, і сполуку застосовують до листя рослин у дозі від біля 0,01 кг/га до 1,0 кг/га

Кліщі викликають великі економічні втрати плодових рослин і сільськогосподарських культур. Зокрема, кліщі винищують citrusові і м'ясисті насінні плоди, харчуючись листами і плодами, що дозрівають.

Для боротьби з зараженнями кліщами рослини обробляють декілька разів під час сезону росту комерційними мтицидами (акарицидами). Незва-

жаючи на багатократне застосування комерційних акарицидів, доступних на цей час, усе ще має місце ушкодження рослин, що викликається зараженнями кліщами. Відповідно продовжуються дослідження в пошуку нових і більш ефективних акарицидних засобів, що не вимагають багатократного застосування для захисту рослин від заражень кліщами.

(13) C2

(11) 59351

(19) UA

Деякі сполуки піримідину, що корисні в якості акарицидних засобів, описуються в WO 94/02470. Однак дана публікація не розкриває ніякої залишкової акарицидної активності.

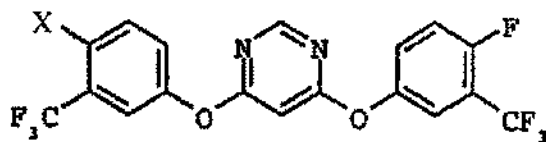
Тому метою даного винаходу є надання способу поліпшення або підвищення залишкового пригнічення кліщів.

Метою даного винаходу є також надання способу продовження захисту рослин від заражень кліщами.

Ці й інші цілі даного винаходу стануть більш очевидними з докладного опису, що приводиться нижче.

Даний винахід дає способи підвищення залишкового пригнічення кліщів і продовження захисту рослин від заражень кліщами шляхом застосування до листя рослин, сприйнятливих до зараження кліщами, акарицидно ефективною кількістю несиметричної сполуки 4,6-біс(арилокси)піримідину.

Цей винахід дає спосіб поліпшення залишкового пригнічення кліщів, що включає застосування до листя рослин, сприйнятливих до зараження кліщами, акарицидно ефективною кількістю несиметричної сполуки 4,6-біс(арилокси)піримідину, що має структурну формулу 1.



де X позначає C1, нітро або ціано

Даний винахід також надає спосіб продовження захисту рослини від зараження кліщами, що включає застосування до листя рослин акарицидно ефективною кількістю несиметричної сполуки 4,6-біс(арилокси)піримідину формули 1.

Несиметричні сполуки 4,6-біс(арилокси)піримідину даного винаходу і відповідні симетричні аналоги їх описані в WO 94/02470. Ця публікація розкриває тільки оцінки гостроти (не залишкової) дії митицидів. Несподівано було виявлено, що коли біологічно еквівалентні гострі дози (наприклад, величини LC99) сполук піримідину застосовують до рослин, несиметричні сполуки 4,6-біс(арилокси)піримідину даного винаходу стають значно більш ефективними для залишкового пригнічення кліщів, чим відповідні симетричні піримідинові аналоги.

Таким чином, сезонний захист від зараження кліщами успішно можна досягти шляхом єдиного застосування несиметричної сполуки 4,6-біс(арилокси)піримідину даного винаходу. Дуже сприятливим є те, що сезонний захист від одного застосування несиметричної сполуки 4,6-біс(арилокси)піримідину даного винаходу значно знижує навантаження на навколишнє середовище, зв'язане з використанням загальноприйнятих акарицидів, що вимагають багатократних застосувань для захисту рослин від заражень кліщами.

У кращому втіленні даного винаходу несиметрична сполука 4,6-біс(арилокси)піримідину є 4-[(4-хлор- $\alpha, \alpha, \alpha$ -трифтор-м-толіл)окси]-6-[ $\alpha, \alpha, \alpha$ -тетрафтор-м-толіл)окси]піримідином.

Сполуки формули 1 даного винаходу є особливо корисними для залишкового пригнічення тра-

воїдних кліщів, що включають, але не обмежуються ними, Tetranychidae, такі як Tetranychus urticae, Tetranychus pacificus, Tetranychus kanzawai, Panonychus ulmi, Panonychus citri і Oligonychus pratensis, Tarsonemidae, такі як Phytoneumus pallidus і Polyphagotarsonemus latus, Eriophyidae такі як Aculus schlechtendali, Phyllocoptrata oleivora і Eriophyes sheldoni, і Tenuipalpidae, такі як Brevipalpus phoenicis. Зокрема, несиметричні сполуки 4,6-біс(арилокси)піримідину даного винаходу особливо корисні для залишкового пригнічення Tetranychus urticae, Panonychus ulmi, Panonychus citri і Brevipalpus phoenicis.

Рослини, що захищаються від заражень кліщами на тривалі періоди сполуками формули 1 даного винаходу, включають, але не обмежуються ними, цитрусові рослини, такі як апельсин, грейпфрут, лимон і лайм, плодові культури з м'ясистими насіннєвими плодами, такі як яблуна, груша і кві, культури з кісточковими плодами, такі як авокадо, персик, вишня, інжир, маслина і манго, винні плодові культури, такі як виноград, суниця і малина, горіхові культури, такі як мигдаль, pekan, горіх, фісташка, кешью, ліщина, каштан, макадамія і бразильський горіх, польові культури, такі як бавовна, кукурудза, соєві боби, пшениця, гарбуз і кавун, декоративні рослини, такі як квітучі рослини і чагарники, кави і чай. Несиметричні сполуки 4,6-біс(арилокси)піримідину даного винаходу особливо корисні для захисту цитрусових рослин і насіннєвих плодових культур від заражень кліщами на тривалі періоди.

Щоб забезпечити тривале залишкове пригнічення кліщів, плодові і декоративні рослини звичайно обробляють рідкою, переважно водяною, дисперсією, що містить біля 1г/гп (грам на гектолітр) до 100г/гп, переважно 5г/гп до 25г/гп, несиметричної сполуки 4,6-біс(арилокси)піримідину формули 1. На практику дисперсію звичайно застосовують до плодових або декоративних рослин до стикання.

Несиметричні сполуки 4,6-біс(арилокси)піримідину даного винаходу також корисні для продовження залишкового пригнічення кліщів на польових культурах при нанесенні на культури в достатній кількості, щоб забезпечити дозу від біля 0,01кг/га до 1,0кг/га, переважно від біля 0,08кг/га до 0,3кг/га, активного інгредієнта.

Термін «листя», використовуваний тут, включає, але не обмежується цим, листи, бруньки, плоди, стеблі, пагони, гілки і/або квітки рослин. Термін «плодова рослина», використовуваний тут, включає, але не обмежується цим, цитрусові рослини, насіннєві плодові культури, кісточкові плоди, винні плодові і горіхові культури. Термін «декоративна рослина», використовуваний тут, включає, але не обмежується цим, рослини, що квітнуть і чагарники. Термін «польова культура», використовуваний тут, включає, але не обмежується цим, овочеві культури, такі як гарбуз і кавун, і просапні культури, такі як бавовна, кукурудза, соєві боби і пшениця.

Несиметричні сполуки 4,6-біс(арилокси)піримідину даного винаходу можуть бути приготовлені в готовій формі у виді концентратів, що емульгують, текучих концентратів або порошків, що змо-

чуються, розбавляються водою або іншим відповідним полярним розчинником, звичайно на місці використання, і потім застосовуються у виді розведених засобів для обприскування. Несиметричні 4,6-біс(арилокси)піримідини також можуть бути приготовлені у виді сухих спресованих гранул, гранульованих препаратів, дуетів, душових концентратів, суспензійних концентратів, мікроемульсій і тому подібного. Такі готові форми препаратів або композиції даного винаходу включають несиметричні сполуки 4,6-біс(арилокси)піримідину даного винаходу (або їхні сполучення) у суміші з одним або декількома агрономічно прийнятними інертними, твердими або рідкими носіями.

Щоб полегшити подальше розуміння винаходу, наступні приклади подані в основному з метою ілюстрування більш конкретних його подробиць. Об'єм винаходу не варто вважати обмеженим цими прикладами, і він охоплює повну суть того, що визначено в пунктах формули винаходу.

#### Приклад 1

Оцінка залишкової акарицидної активності проти двоплямистих павутинних кліщів в умовах теплиці.

Листи рослин лімської квасолі занурюють у 50% ацетонові дослідні розчини. Кожний дослідний розчин містить оцінювану сполуку в кількості, що відповідає 2-кратній величині LC99 для двоплямистого павутинного кліща. Використовувана

тут величина LC99 є концентрацією сполуки в част, на млн, що убиває 99 відсотків двоплямистих павутинних кліщів при оцінці гострої дози. Шляхом використання величин LC99 забезпечують біологічно еквівалентні гострі дози випробуваних сполук на початку оцінки. Потім рослинам дають висохнути, поміщують у піддони з донним зволоженням, поміщують у теплицю і витримують при освітленні протягом 14 годин у добу. Рослини потім підрозділяють на зразки на 0, 3 і 7 діб після обробки. У кожний період відбору зразків відповідні рослини видаляють із теплиці і заражають 50 - 60 двоплямистими павутинними кліщами на лист. Після трьох діб визначають чисельність дорослих кліщів і оцінюють смертність кліщів. Результати підсумовуються в Таблиці 1.

Оцінені сполуки ідентифіковані нижче. Дані в Таблиці 1 надані номером сполуки для сполук винаходу і літерним позначенням сполуки для сполук порівняння.

Як можна бачити з даних Таблиці 1, несиметричні сполуки 4,6-біс(арилокси)піримідину даного винаходу є на подив більш ефективними при залишковому пригніченні двоплямистих павутинних кліщів, чим відповідні симетричні аналоги. Це є особливо несподіваним результатом, тому що спочатку до рослин застосовували біологічно еквівалентні гострі дози.

Таблиця I

Залишкова активність піримідинів

Сполука	Доза 2X-LC99 (ч на млн)	% Смертності двоплямистих павутинних кліщів ( <i>Tetranychus urticae</i> ) доба після обробки		
		0	3	7
Сполука 1 винаходу	7	100	99	99
Сполука 2 винаходу	10	100	96	97
Симетрична сполука А	8	100	80	25
Симетрична сполука В	6	100	49	не оцінювалося

#### Приклад 2

Оцінка в умовах відкритого ґрунту залишкової акарицидної активності.

Залишкове пригнічення деяких видів травоїдних кліщів на плодівих і citrusових деревах оцінюють в умовах відкритого ґрунту шляхом застосування водяної суміші, що містить 5 або 15г/гп випробуваної сполуки, до листя рослин за допомогою брандспойту при об'ємі, що розпилюється, від біля 1000 до 2000л/га (тобто) - до стикання. Водяну суміш одержують шляхом додавання відповідної кількості емульгуючого концентрату випробуваної сполуки до води. У цій оцінці емульгуючий концентрат містить 9,7 мас /мас % випробуваної сполуки, 3,5 мас /мас % TOXIMUL® 3403F (суміш аніонних/неіонних детергентів, що поставляється від Stepan Company, Northfield, Illinois), 3,5 мас /мас % TOXIMUL® 3404F (суміш аніонних/неіонних детергентів, що поставляється від Stepan Company) і 83,3 мас /мас % AROMATIC® 200 (ароматичний вуглеводневий розчинник, що

поставляється EXXON Chemicals Americas, Houston, Texas). Після застосування рослини перевіряють приблизно щотижня на наявність живих кліщів. Потім оцінюють залишкову активність випробуваних сполук шляхом порівняння кількості кліщів на оброблених проти необроблених рослин. Результати підсумовують у Таблицях II-VI. У Таблицях II-VI сполуки ідентифікують по номері або літерному позначенню сполуки, яку Прикладі 1.

Як можна бачити з даних Таблиць II-VI, несиметрична сполука 4,6-біс(арилокси)піримідину даного винаходу (4-[(4-хлор- $\alpha,\alpha,\alpha$ -трифтор-м-толіл)окси]-6-[( $\alpha,\alpha,\alpha$ , 4-тетрафтор-м-толіл)окси]піримідин) забезпечує значно більш високий рівень залишкового пригнічення лепрозного кліща (викликаючого лепроз citrusових), червоного кліща і європейського червоного плодового кліща, чим симетричний піримідиновий аналог ((4,6-біс[ $\alpha,\alpha,\alpha$ , 4-тетрафтор-м-толіл) окси]піримідин).

Таблиця II

Оцінка застосування в умовах відкритого ґрунту піримідинів проти *Brevipalpus phoenicis* (лепрозний кліщ) на апельсині - Оцінка 1

Обробка	Доза (г/г)	Відсоток пригнічення кліщів Дні після обробки			
		7	28	50	63
Сполука 1 винаходу	15	94	100	90	100
	5	100	100	93	88
Симетрична сполука А	15	97	100	93	88
	5	94	100	69	68

Таблиця III

Оцінка застосування в умовах відкритого ґрунту піримідинів проти *Brevipalpus phoenicis* (лепрозний кліщ) на апельсині - Оцінка 2

Обробка	Доза (г/г)	Відсоток пригнічення кліщів Дні після обробки				
		7	30	70	90	120
Сполука 1 винаходу	15	100	98	98	94	99
	5	100	94	96	91	79
Симетрична сполука А	15	100	94	98	58	63
	5	100	95	89	58	64

Таблиця IV

Оцінка застосування в умовах відкритого ґрунту піримідинів проти *Brevipalpus phoenicis* (лепрозний кліщ) на апельсині - Оцінка 3

Обробка	Доза (г/г)	Відсоток пригнічення кліщів Дні після обробки				
		7	35	60	90	124
Сполука 1 винаходу	15	89	100	100	100	98
	5	95	100	98	98	80
Симетрична сполука А	15	97	100	100	98	71
	5	96	94	95	72	0

Таблиця V

Оцінка застосування в умовах відкритого ґрунту піримідинів проти *Panonychus citri* (червоний кліщик) на апельсині

Сполука	Доза (г/г)	Відсоток пригнічення кліщів Дні після обробки		
		7	21	30
Сполука 1 винаходу	15	99	97	94
Симетрична сполука А	15	88	85	69

Таблиця VI

Оцінка застосування в умовах відкритого ґрунту піримідинів проти *Panonychus ulmi* (червоний плодовий кліщ) на яблуні

Обробка	Доза (г/г)	Відсоток пригнічення кліщів Дні після обробки			
		2	14	21	36
Сполука 1 винаходу	15	97	99	97	94
	5	77	92	94	64
Симетрична сполука А	15	90	93	96	78
	5	77	70	86	28

сполука	Структурна формула	Хімічна назва
сполука 1 винаходу		4-[(4-хлор- $\alpha, \alpha, \alpha$ -трифтор-м-толil)окси]-6-[( $\alpha, \alpha, \alpha, 4$ -тетрафтор-м-толil)окси]піримідин
сполука 2 винаходу		4-[( $\alpha, \alpha, \alpha, 4$ -тетрафтор-м-толil)окси]-6-[( $\alpha, \alpha, \alpha$ -трифтор-4-нітро-м-толil)окси]піримідин
симетрична сполука А		4,6-біс[( $\alpha, \alpha, \alpha, 4$ -тетрафтор-м-толil)окси]піримідин
симетрична сполука В		4,6-біс-[(4-хлор- $\alpha, \alpha, \alpha$ -трифтор-м-толil)окси]піримідин