



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

199742
(11) (B2)

[51] Int. Cl.³
A 01 N 43/64

(22) Přihlášeno 22 08 78
(21) (PV 5484-78)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 27 08 77
(P 27 38 725.3)
Německá spolková republika
(40) Zveřejněno 31 10 79
(45) Vydáno 15 07 83

(72)
Autor vynálezu

RENTZEA COSTIN dr., HEIDELBERG, JUNG JOHANN dr.,
LIMBURGERHOF, SAUTER HUBERT dr., LUDWIGSHAFEN,
HEILEN GERD dr., SPEYER a ZEEH BERND dr., LUDWIGSHAFEN (NSR)

(73)
Majitel patentu

BASF AKTIENGESSELLSCHAFT, LUDWIGSHAFEN (NSR)

(54) Prostředek k regulaci růstu rostlin

1

Vynález se týká prostředku k regulaci růstu rostlin, který obsahuje jako účinnou složku alespoň jeden nový cenný γ -azolylalkohol. Tyto nové γ -azolylalkoholy mají dobrý biologický účinek a mohou se proto používat k regulaci růstu rostlin.

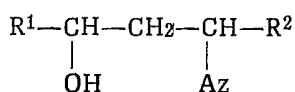
Je známo používat k ovlivňování růstu rostlin 2-chlorethyltrimethylamoniumchlorid (chlorcholinchlorid, CCC) [J. Biol. Chem., 235, 475 (1960)].

Regulátory růstu rostlin mohou způsobovat například snížení výšky vzrůstu, dále mohou vyvolávat klíčení nebo květenství, mohou zvyšovat odolnost vůči mrazu, nebo podporovat, popřípadě potlačovat tvorbu postranních výhonků.

Značný hospodářský význam má zejména zabránění „polehávání“ obilovin před sklizní pomocí regulátoru růstu.

Při používání známých prostředků běžných na trhu jako prostředků k regulaci růstu rostlin, například na různých druzích obilovin, pomocí kterých má být dosaženo sníženého růstu za účelem zamezení polehávání, není účinek často dostačující.

Nyní bylo zjištěno, že γ -azolylalkoholy obecného vzorce I



2

v němž

R¹ znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinu, která je popřípadě substituována halogenem,

R² znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, furylovou skupinu nebo fenylovou skupinu, přičemž fenylová skupina může být jednou nebo dvakrát substituována chlorem nebo methylem, a

Az znamená zbytek 1,2,4-triazolylový, vykazují velmi dobrou schopnost regulovat růst rostlin.

γ -azolylalkoholy podle vynálezu jsou velmi vhodné u četných rostlin k regulaci růstu, což se projevuje zejména ve snížení výšky vzrůstu. Tento účinek je lepší než u známých regulátorů růstu rostlin.

Účinek se projevuje především u obilovin, jako je například pšenice, žito, ječmen, rýže a oves, avšak také u dvojděložných rostlin (jako je například slunečnice, rajské jablíčko, vinná réva, bavlník, řepka) a u různých okrasných rostlin, jako jsou poinsetie a ibišek. Ošetřené rostliny pak vykazují nižší vzrůst. Kromě toho lze pozorovat tmavější zbarvení listu.

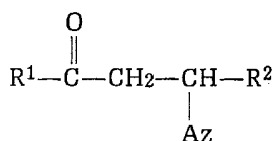
γ -azolylalkoholy podle vynálezu se mohou kulturním rostlinám přivádět jak prostřednictvím půdy, tj. přes kořeny, tak i postřikem prostřednictvím listu. V důsledku vyso-

ké snášitelnosti rostlinami může se aplikované množství silně měnit; obecně byly jako dostatečné dávky zjištěny dávky v rozmezí od 0,25 do 12 kg/ha.

V obecném vzorci I znamená symbol R^1 například methyl, isopropyl, n-butyl, sek.butyl, isobutyl, terc.butyl, fenyl, p-fluorfenyl, p-chlorfenyl nebo 2,4-dichlorfenyl.

Symbol R^2 znamená například terc.butyl, furyl, fenyl, p-tolyl, p-isopropylfenyl, p-chlorfenyl, m- a p-bromfenyl, 2,4-dichlorfenyl, 2,4-dibromfenyl.

Sloučeniny obecného vzorce I podle vynálezu jsou nové a mohou se vyrábět následujícím způsobem. Tyto sloučeniny se získají například tím, že se β -azolyketony obecného vzorce II



(II),

v němž

R^1 , R^2 a Az mají shora uvedený význam, redukuje.

Tato redukce se může provádět například:

a) komplexními hydridy, jako natriumborhydridem, v přítomnosti polárního rozpouštědla, jako například methanolu nebo lithiimalanatem v tetrahydrofuranu, při teplotách mezi 0 °C a 30 °C a následující hydrolýzou, například vodnými bázemi nebo kyselinami, nebo

b) vodíkem v přítomnosti katalyzátoru, jako platiny nebo Raney-niklu a v přítomnosti polárního rozpouštědla, jako methanolu, ethanolu, isopropanolu, při teplotě mezi 40 a 60 °C a tlaku mezi 0,1 až 10 MPa, nebo

c) isopropoxidem hlinitým v přítomnosti inertního rozpouštědla při teplotě mezi 40 a 120 °C a následující hydrolýzou, například

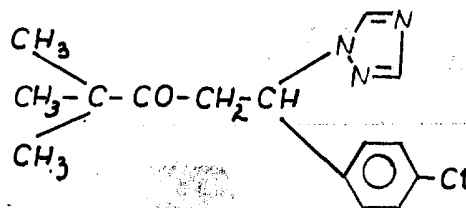
vodnou kyselinou chlorovodíkovou.

Takto získané sloučeniny vzorce I se izolují a popřípadě čistí obvyklými metodami.

Výchozí látky obecného vzorce II se mohou vyrábět následujícím způsobem:

Tak se β -(1,2,4-triazol-1-yl)-ketony vzorce II získají tím, že se příslušně substituované β -nenasycené ketony uvádějí v reakci s požadovanými azoly v přítomnosti rozpouštědla nebo ředidla při teplotách mezi 20 a 80 °C, nebo tím, že se nechají místo α,β -nenasycených ketonů reagovat odpovídající aldehydy a ketony v přítomnosti azolů a popřípadě v přítomnosti ředidla.

Předpis A



K roztoku 11 g (0,11 mol) 3,3-dimethylbutan-2-onu a 14 g (0,1 mol) p-chlorbenzaldehydu ve 120 ml ethanolu se přidá 10 ml 20% vodného roztoku hydroxidu sodného a směs se míchá 2 hodiny při 50 °C. Po přidání 13,8 g (0,2 mol) 1,2,4-triazolu se směs dále míchá dalších 8 hodin při teplotě 50 °C. Potom se rozpouštědlo oddestiluje a zbylý zbytek se rozdělí mezi 300 ml vody a 300 ml etheru.

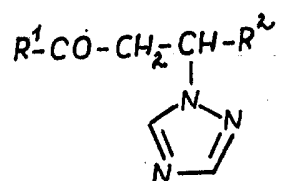
Etherický roztok se vysuší pomocí síranu vápenatého, zfiltruje se a do filtrátu se při teplotě 5 až 10 °C zavádí suchý plynný chlorovodík.

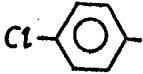
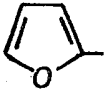
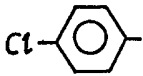
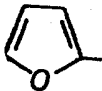
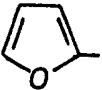
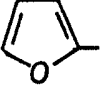
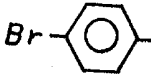
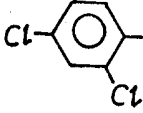
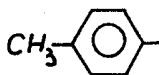
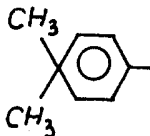
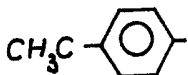
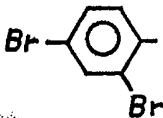
Získá se 24,3 g (74 % teorie) hydrochloridu 1-[1,2,4-triazol-1-yl]-1-(4'-chlorfenyl)-4,4-dimethylpentan-3-onu ve formě bílých krystalů o teplotě tání 139 až 141 °C.

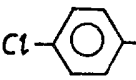
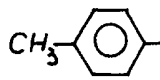
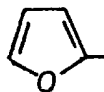
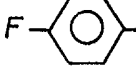
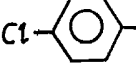
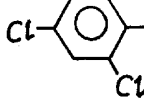
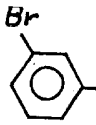
Jako výchozí látky se mohou používat například následující ketony:

199742

Tabulka 1

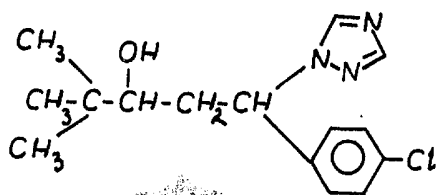


č.	R ¹	R ²	t. t. °C	t. t. (hydrochlorid) °C
1	(CH ₃) ₃ C—			139 až 141
2	CH ₃ —	(CH ₃) ₃ C—		
3	(CH ₃) ₂ CH—		53 až 55	
4	(CH ₃) ₂ CH—			118 až 120
5	sek.-C ₄ H ₉ —		41 až 43	
6	iso-C ₄ H ₉ —			163 až 166
7	(CH ₃) ₃ C—		69 až 71	
8	(CH ₃) ₃ C—			142 až 145
9	(CH ₃) ₃ C—			154 až 156
10	(CH ₃) ₃ C—			153 až 155
11	(CH ₃) ₃ C—			141 až 143
12	(CH ₃) ₃ C—			155 až 157
13	(CH ₃) ₃ C—			158 až 161
14	(CH ₃) ₃ C—		104 až 106	

č.	5		6	
	R ¹	R ²	t. t. °C	t. t. (hydrochlorid) °C
15			81 až 82	
16			126	
17		(CH ₃) ₃ C—	100 až 102	
18		(CH ₃) ₃ C—	113 až 115	
19		(CH ₃) ₃ C—	70 až 72	
20		(CH ₃) ₃ C—	114 až 116	
21	(CH ₃) ₃ C—	(CH ₃) ₃ C—	98 až 99	

Následující příklad se týká výroby γ -azolyalkoholů podle vynálezu.

Příklad 1



1a)

Do roztoku 29,1 g 1-[1,2,4-triazol-1-yl]-1-(4'-chlorfenyl)-4,4-dimethylpentan-3-onu ve 300 ml methanolu se za míchání a za chlazení ledem při teplotě 3 až 8 °C po částech přidá 5,9 g hydridu sodnoboritého. Po 8hodinovém míchání při teplotě místnosti se směs zahustí. Zbytek se míchá se 150 ml 4% roztoku hydroxidu sodného 1 hodinu a provede se extrakce 250 ml methylenchloridu. Organická vrstva se vysuší síranem sodným a zahustí se ve vakuu. Zbylý pevný, bezbarvý zbytek se promyje 40 ml petroletheru a odfiltruje se. Získá se 26,1 g (89 % teorie) 1-[1,2,4-triazol-1-yl]-1-(4'-chlorfe-

nyl)-4,4-dimethylpentan-3-olu o bodu tání 104 až 106 °C.

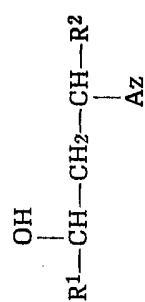
1b)

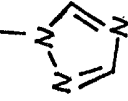
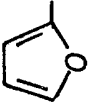
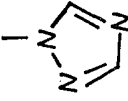
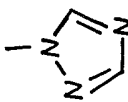
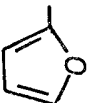
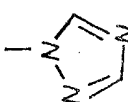
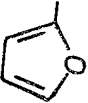
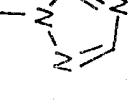
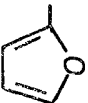
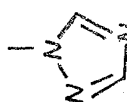
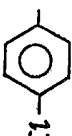
29,1 g 1-[1,2,4-triazol-1-yl]-1-(4'-chlorfenyl)-4,4-dimethylpentan-3-onu se rozpustí ve 100 ml bezvodého etheru. Tento roztok se pomalu přikape k suspenzi 5,7 g lithiimalanátu ve 200 ml bezvodého etheru. Směs se zahřívá 3 hodiny k varu pod zpětným chladičem a potom se za chlazení přikape 150 ml ledové vody. Potom se směs míchá ještě s 200 ml 20 % (% hmotnostní) vodného roztoku hydroxidu sodného a provádí se třikrát extrakce vždy 150 ml etheru. Organická fáze se vysuší síranem sodným a zahustí se ve vakuu. Částečně krystalická sraženina se rozmíchá s petroletherem a promyje se.

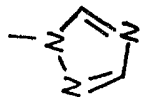
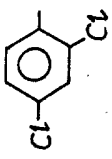
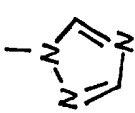
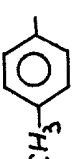
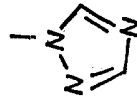
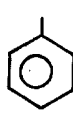
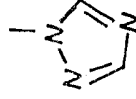
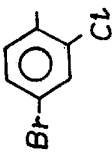
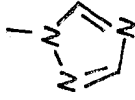
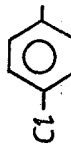
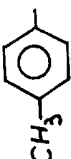
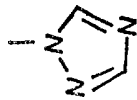
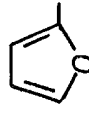
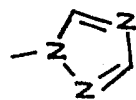
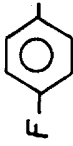
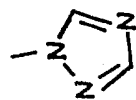
Získá se 24,9 g (85 % teorie) 1-[1,2,4-triazol-1-yl]-1-(4'-chlorfenyl)-4,4-dimethylpentan-3-olu o bodu tání 104 až 106 °C.

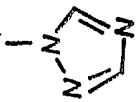
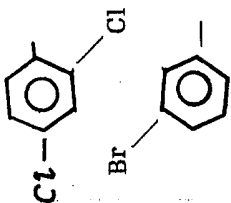
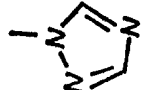
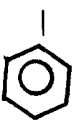
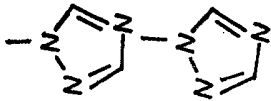
Odpovídajícím způsobem se mohou vyrobit sloučeniny uvedené v následující tabulce 2:

Tabulka 2



č.	R ¹	R ²	Az	t. t. °C	pásky IČ-spektra cm ⁻¹
2	CH ₃	(CH ₃) ₃ C—		pryskyřice	
3	(CH ₃) ₂ CH—			pryskyřice	745, 1015, 1140, 1280, 1505, 2970, 3110, 3450 (film)
4	(CH ₃) ₂ CH—			pryskyřice	675, 1010, 1088, 1270, 1490, 2875, 2950, 3300 (film)
5	sek.-C ₄ H ₉			pryskyřice	680, 745, 1015, 1135, 1280, 1503, 2890, 3280 (film)
6	iso-C ₄ H ₉			pryskyřice	748, 1007, 1135, 1274, 1505, 2920, 2960, 3280 (film)
7	(CH ₃) ₃ C—			pryskyřice	685, 750, 1075, 1280, 1506, 2890, 2970, 3380 (film)
8	(CH ₃) ₃ C—			pryskyřice	660, 915, 1012, 1075, 1090, 1490, 2955, 3400 (KBr)

č.	R ¹	R ²	Az	t. t. °C	pásky IČ-spektra cm ⁻¹
9	(CH ₃) ₃ C—			pryskyřice	750, 1015, 1090, 1395, 1490, 2875, 2960, 3400 (film)
10	(CH ₃) ₃ C—			120 až 122	
11	(CH ₃) ₃ C—			118 až 120	
12	(CH ₃) ₃ C—			pryskyřice	680, 790, 1080, 1135, 1510, 2885, 2960, 3400 (KBr)
13	(CH ₃) ₃ C—			pryskyřice	665, 700, 1010, 1140, 1265, 1505, 2885, 2960, 3370 (film)
14	(CH ₃) ₃ C—			154 až 156	
15				137 až 139	
16				pryskyřice	694, 738, 1005, 1130, 1268, 1433, 3330 (film)
17		(CH ₃) ₃ C—		pryskyřice	680, 840, 1135, 1220, 1510, 1609, 2960, 3350 (film)

č.	R ¹	R ²	Az	t. t. °C	pásky IČ-spektra cm ⁻¹
18		(CH ₃) ₃ C—		pryskyřice	834, 1012, 1090, 1140, 1490, 1510, 2975, 3110, 3300 (film)
19		(CH ₃) ₃ C—		130 až 132	
20		(CH ₃) ₃ C—		pryskyřice	700, 750, 1068, 1140, 1201, 1276, 1370, 1502, 2965, 3300 (film)
21	(CH ₃) ₃ C—	(CH ₃) ₃ C—		120	

Aplikace účinných látek podle vynálezu se provádí například formou přímo rozstřikovatelných roztoků, prášků, suspenzí, dále také vysokoprocenních vodných, olejovitých nebo jiných suspenzí nebo disperzí, emulzí, olejových disperzí, past, popraší, posypů, granulátů, a to rozstřikováním, zamlžováním, poprašováním, posypem nebo formou zálivky. Aplikací formy se zcela řídí účely použití. V každém případě mají zajistit pokud možno co nejmenší rozptýlení účinných látek podle vynálezu.

Pro přípravu přímo rozstřikovatelných roztoků, emulzí, past a olejových disperzí přicházejí v úvahu frakce minerálního oleje o středním až vysokém bodu varu, jako je kerosin nebo olej pro naftové motory, dále dehtové oleje atd., jakož i oleje rostlinného nebo živočišného původu, alifatické, cyklické a aromatické uhlovodíky, například toluen, xylen, parafin, tetrahydronaftalen, alkylované naftaleny nebo jejich deriváty, alkoholy (například methanol, butanol), aminy (například ethanolamin, dimethylformamid) a voda. Nosné látky jako přírodní kamenné moučky, například kaoliny, jíly, mastek, křída a syntetické kamenné moučky, například vysoce disperzní kyselina křemičitá a křemičitany, emulgátory jako neionogenní a anionické emulgátory, například polyoxyethylenethery mastných alkoholů, alkylsulfonáty a arylsulfonáty a dispergátory, jako lignin, sulfidové odpadní louhy a methylcelulóza.

Prostředky obsahují obecně mezi 0,1 a 95 hmotnostními % účinné látky, výhodně mezi 0,5 a 90 hmotnostními % účinné látky.

Prostředky podle vynálezu se mohou v těchto aplikacích formách vyskytovat také

společně s dalšími účinnými látkami, jako jsou například herbicidy, insekticidy, regulátory růstu rostlin a fungicidy nebo se mohou mísit také s hnojivy.

Pro dobu aplikace platí, že aplikace účinných látek podle vynálezu se provádí v příznivém časovém období, jehož přesné zjištění se řídí podle geografických, klimatických a vegetačních podmínek.

V následujících příkladech je demonstrován účinek látek podle vynálezu jako regulátorů růstu rostlin, aniž by tím byly vyloučeny možnosti dalších aplikací jako regulátorů růstu.

Příklad 2

Za účelem testování biologické účinnosti nových sloučenin byly prováděny pokusy ve skleníku. Přitom byly testované rostliny zasety do květináčů z plastické hmoty o průměru 12,5 cm za použití rašelinového substrátu, který byl dostatečně zásoben živnými látkami. Aplikace účinných látek se provádí formou vodného roztoku nebo disperze v různých aplikovaných množstvích do půdy v den zasetí semen rostlin. Látky byly přitom aplikovány postřikem přímo na povrch půdy. Během doby růstu v délce 18 dnů vykazovaly rostliny ošetřené prostředky podle vynálezu ve srovnání s neošetřenými kontrolními rostlinami zřetelně nižší vzrůst do výšky, což bylo možno potvrdit následujícím měřením výšky rostlin. Na každou řadu ošetřených rostlin bylo měřeno 100 rostlin.

Známa účinná látka, tj. 2-chlorethyltrimethylamoniumchlorid (A) vykazovala přitom horší účinek (výsledky viz tabulka 3 až 5).

Tabulka 3

Vliv na vzrůst do výšky u pšenice

účinná látka č.	aplikované množství kg/ha	výška rostlin	
		cm	relativní
kontrola (neošetřeno)	—	29,5	100
A	3,0	21,1	71,5
	12,0	19,3	65,4
7	3,0	25,5	86,4
	12,0	17,0	57,6
17	3,0	21,3	72,2
	12,0	16,0	54,2

Tabulka 4

Vliv na vzrůst do výšky u ječmene

účinná látka č.	aplikované množství kg/ha	výška rostlin	
		cm	relativní
kontrola (neošetřeno)	—	28,5	100
A	3,0	23,3	81,8
	12,0	21,5	75,4
11	3,0	23,5	82,5
	12,0	20,5	71,9
1	3,0	23,0	82,5
	12,0	20,0	70,2
17	3,0	25,7	90,0
	12,0	18,4	64,7

Tabulka 5

účinná látka č.	Vliv na růst řepky aplikované množství kg/ha	výška rostlin	
		cm	relativní
kontrola	—	16,0	100
A	3,0	16,0	100
	12,0	16,0	100
7	3,0	15,0	93,8
	12,0	10,5	65,6
1	3,0	15,0	93,8
	12,0	11,0	68,8
11	3,0	15,0	93,8
	12,0	11,5	71,9
13	3,0	15,0	93,8
	12,0	12,0	75,0
12	3,0	15,0	93,8
	12,0	12,0	75,0
17	3,0	14,7	92,0
	12,0	11,4	71,4

Příklad 3

90 hmotnostních dílů sloučeniny 3 se smísí s 10 hmotnostními díly N-methyl- α -pyrrolidonu a získá se roztok, který je vhodný k aplikaci ve formě minimálních kapek.

Příklad 4

20 hmotnostních dílů sloučeniny 4 se rozpustí ve směsi, která sestává z 80 hmotnostních dílů xylenu, 10 hmotnostních dílů adičního produktu 8 až 10 mol ethylenoxidu s 1 mol N-monoethanolamidu kyseliny olejové, 5 hmotnostních dílů vápenaté soli dodecylbenzensulfonové kyseliny a 5 hmotnostních dílů adičního produktu 40 mol ethylenoxidu s 1 mol ricinového oleje. Vylitím tohoto roztoku do 100 000 hmotnostních dílů vody s jemným rozptýlením se získá vodná disperze, která obsahuje 0,02 hmotnostního proc. účinné látky.

Příklad 5

20 hmotnostních dílů sloučeniny 3 se rozpustí ve směsi, která sestává ze 40 hmotnostních dílů cyklohexanolu, 30 hmotnostních dílů isobutanolu, 20 hmotnostních dílů adičního produktu, 7 mol ethylenoxidu s 1 mol isooktylfenolu a 10 hmotnostních dílů adičního produktu 40 mol ethylenoxidu s 1 mol ricinového oleje. Vylitím tohoto roztoku do 100 000 hmotnostních dílů vody a jemným rozptýlením se získá vodná disperze, která obsahuje 0,02 hmotnostního procenta účinné látky.

Příklad 6

20 hmotnostních dílů sloučeniny 4 se rozpustí ve směsi, která sestává z 25 hmotnostních dílů cyklohexanolu, 65 hmotnostních dílů frakce minerálního oleje o bodu varu 210 až 280 °C a 10 hmotnostních dílů adič-

ního produktu 40 mol ethylenoxidu s 1 mol ricinového oleje. Vylitím tohoto roztoku do 100 000 hmotnostních dílů vody a jemným rozptýlením se získá vodná disperze, která obsahuje 0,02 hmotnostního % účinné látky.

Příklad 7

20 hmotnostních dílů účinné látky 5 se dobře smísí se 3 hmotnostními díly sodné soli kyseliny diisobutyl-naftalen- α -sulfonové, 17 hmotnostními díly sodné soli kyseliny ligninsulfonové ze sulfitových odpadních louhů a ze 60 hmotnostních dílů práškovitého silikagelu a směs se rozemele v kladivovém mlýnu. Jemným rozptýlením této směsi ve 20 000 hmotnostních dílech vody se získá postřiková suspenze, která obsahuje 0,1 hmotnostního procenta účinné látky.

Příklad 8

3 hmotnostní díly sloučeniny 3 se důkladně smísí s 97 hmotnostními díly jemně dispergovaného kaolinu. Tímto způsobem se získá popraš, která obsahuje 3 hmotnostní procenta účinné látky.

Příklad 9

30 hmotnostních dílů sloučeniny 4 se důkladně smísí se směsí 92 hmotnostních dílů práškovitého silikagelu a 8 hmotnostních dílů parafinového oleje, který byl nastříkán na povrch tohoto silikagelu. Tímto způsobem se získá přípravek účinné látky s dobrou adhezí.

Příklad 10

40 hmotnostních dílů účinné látky 3 se důkladně smísí s 10 hmotnostními díly sodné soli kondenzačního produktu kyseliny fenolsulfonové, močoviny a formaldehydu, 2 díly silikagelu a 48 díly vody. Získá se sta-

bilní vodná disperze. Zředěním 100 000 hmotnostních dílů vody se získá vodná disperze, která obsahuje 0,04 hmotnostního % účinné látky.

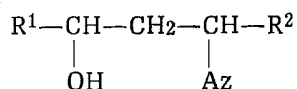
Příklad 11

20 dílů účinné látky 4 se důkladně smísí

se 2 díly vápenaté soli dodecylbenzensulfonové kyseliny, 8 díly polyglykoetheru mastného alkoholu, 2 díly sodné soli kondenzačního produktu fenolu, močoviny a formaldehydu a 68 díly parafinického minerálního oleje. Získá se stabilní olejová disperze.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Prostředek k regulaci růstu rostlin, vyznačující se tím, že vedle pevného nebo kapalného nosiče obsahuje jako účinnou složku alespoň jeden γ -azolylalkohol obecného vzorce I.



(I),

v němž

R^1 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinu, která je popřípadě substituována halogenem,

R^2 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, furylovou skupinu nebo fenylovou skupinu, přičemž fenylová skupina může být jednou nebo dvakrát substituována chlorem nebo methylem, a

Az znamená zbytek 1,2,4-triazolylový.