

PATENT-SCHRIFT 150 423

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 150 423 (44) 02.09.81 Int. Cl.³ 3(51) A 01 N 43/40
A 01 N 37/22
(21) WP A 01 N / 211 343 (22) 02.03.79

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, DD

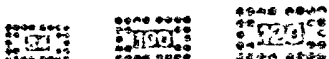
(72) Barth, Alfred, Prof. Dr. Dipl.-Chem., DD; Christova, Ludmilla, Dipl.-Landw., BG; Harmselmann, Elfriede, DD; Karanov, Emanuel, Dr. Dipl.-Landw., BG; Kochmann, Werner, Dr. Dipl.-Chem., DD; Pogoncheva, Ekaterina, Dipl.-Biol., BG

(73) siehe (72)

(74) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Patentabteilung,
4400 Bitterfeld

(54) Wachstumsregulatoren

(57) Als Aktivsubstanz enthalten sie N-Methylpiperidinacetanilid-halogenide der allgemeinen Formel, in der R = -H; o-, m- und p-CH₃; o-, m- und p-CH₃O-; o-, m- und p-Cl; o-, m- und p-NO₂-; und X = Cl-, Br- oder J- bedeuten. - Formel -



VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

Bitterfeld, 1. 3. 1979
1988

Wachstumsregulatoren

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung kann in der Landwirtschaft beziehungsweise im Gartenbau zur Regulierung des Pflanzenwachstums genutzt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Breit bekannt ist eine Reihe von organischen oder anorganischen Verbindungen, die als Mittel für die Regulierung des Wachstums und der Entwicklung von Pflanzen verwendet werden können. Diese synthetischen beziehungsweise xenobiotischen Substanzen verändern physiologische Prozesse der Pflanzen, indem sie die Ruheperiode, das Wachstum, das Blühen, die Fruchtbildung, den Fruchtfall, den Blattfall, die Reifung, die Produktivität, die Widerstandsfähigkeit gegenüber extremen Klimaeinflüssen unter anderem steuern oder regulieren. Bekanntlich gehören Wachstumsregulatoren mit praktischer Bedeutung zu folgenden Gruppen: Auxine, Gibberelline, Cytokinine, Abszissine, Ethylenbildner, Retardanten und andere, das heißt Substanzen mit hormonaler und/oder hormonähnlicher Wirkung, was mit der Synthese, der Verschiebung, der Vernichtung oder Änderung der Aktivität der Phytohormone und der Mehrzahl anderer Prozesse des Metabolismus der Pflanzen verbunden ist. Besonderes Interesse beanspruchen Retardanten des Wachstums, die in der Re-

gel die Wachstumsprozesse unterdrücken und die Entwicklung der reproduktiven Pflanzenorgane stimulieren. Die physiologischen Eigenschaften der Retardanten sind ganz unterschiedlich und hängen von der Natur des Retardanten, der Art der Pflanzen, der Entwicklungsphase der Pflanzen, in der eine Behandlung vorgenommen wird, der Temperatur, des Lichtes, der Feuchtigkeit der Atmosphäre und des Bodens, der Anwesenheit von Nährstoffen, des pH-Wertes des Bodens und von anderem ab. Retardanten unterdrücken das Keimen und Wachstum des Samens, verzögern die Teilung und das Wachstum der Zellen im subapikalen Meristem einiger Pflanzen, im Ergebnis dessen haben die Pflanzen kürzere Stengel/Halme und ein kompakteres Aussehen. In einer Reihe von Fällen sind jedoch stimulierende Effekte der Retardanten auf das Wachstum der Pflanzen festgestellt worden.

Die Retardanten stellen sehr starke Faktoren bei der Regulierung der Prozesse des Blühens der Pflanzen dar. Durch Unterdrückung des Stengelwachstums stimulieren Retardanten sehr häufig die Entwicklung der Blüten, was zur Beschleunigung des Blühens und/oder zur Erhöhung der Anzahl der Blüten führt. Es wurde auch festgestellt, daß Retardanten das Verhältnis zwischen weiblichen und männlichen Blüten verändern, indem die Anzahl der weiblichen Blüten bei einigen getrenntgeschlechtigen einhäusigen Pflanzen erhöht wird. Bei einigen Pflanzenarten beschleunigen Retardanten die Reifung der Früchte, bei anderen Arten erhöhen sie nach der Ernte die Dauer der Erhaltung der Früchte im frischen Zustand. Es wurde auch festgestellt, daß Retardanten eine Erhöhung der Anzahl der grünen Pigmente in den Blättern der Pflanzen bewirken, wenn die Behandlung in der Vegetationsperiode erfolgte, und Alterungsprozesse (Zerstörung von Proteinen, grünen Pigmenten, Aufrechterhaltung der funktionellen Aktivität u.a.) bei der Behandlung abgeschnittener Blätter und anderer Pflanzenorgane verzögern. Charakteristisch für Retardanten ist auch deren Einfluß auf die Widerstandsfähigkeit der Pflanzen gegenüber niedrigen Temperaturen, Trockenheit/Dürre, hohem Gehalt an Salzen im Boden, phytopathogenen Pilzen u. a.

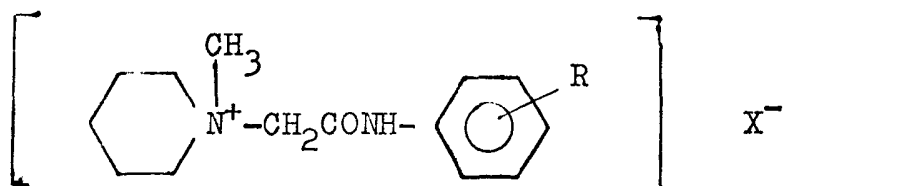
Ein Mangel der in der Praxis bekannten Retardanten ist in ihrer relativ niedrigen physiologischen Aktivität zu sehen, was die Anwendung hoher Konzentrationen für die Erzielung der gewünschten physiologischen Effekte erfordert. Einen weiteren Mangel der Retardanten stellt ihre relativ große Resistenz in den Pflanzen dar, was sie nicht ganz ungefährlich für die Gesundheit von Mensch und Tier macht.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, neue Mittel für die Regulierung von Prozessen des Wachstums, der Entwicklung und der Produktivität von Pflanzen zu entwickeln, die eine hohe physiologische Aktivität und eine niedrige Toxizität für Pflanzen, Tiere und Menschen besitzen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Wachstumsregulatoren neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Wirkstoff Derivate der N-Methylpiperidinacetanilidhalogenide der allgemeinen Formel



in der R = -H; o-, m- und p-CH₃-; o-, m- und p-CH₃O-;
o-, m- und p-Cl-; o-, m- und p-NO₂-;

und X = Cl-, Br- oder J-,

bedeuten, enthalten.

Konkreter wird die wachstumsregulierende Eigenschaft der Derivate der N-Methylpiperidinacetanilidhalogenide durch folgende Beispiele erläutert.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Für die Bestimmung der retardanten Aktivität der N-Methylpiperidinacetanilidderivate auf die Unterdrückung des Wachstums der hochwüchsigen Erbsensorte Alaska wurde die Methode von B.E.A. Knight, H.F. Taylor und R.L. Wain (Ann. Appl. Biol. 63 (1969), 211) benutzt. Alle Verbindungen wurden in den Konzentrationen 10^{-5} , 10^{-4} und 10^{-3} M geprüft. Die Mittelwerte aus drei Versuchen sind in Tabelle I dargestellt.

Aus den angeführten Werten ist ersichtlich, daß alle untersuchten Verbindungen eine hohe retardante Aktivität besitzen, wobei die Mehrzahl von ihnen gegenüber den gleichen Testobjekten wirksamer ist als Chlorcholinchlorid.

Beispiel 2

N-Methylpiperidinacetanilidderivate besitzen eine hohe Aktivität auf die Hemmung des Alterns von abgetrennten Blättern. Für die Bestimmung der Aktivität der Verbindungen in dieser Richtung wurden Scheiben aus abgetrennten Radieschenblättern (*Raphanus sativa*) nach der Methode von M. Bruce, J. Zwar und N. P. Kefford (Life Sci. 4 (1965) 416 - 425) verwendet. Die Scheiben aus den Radieschenblättern wurden in Petrischalen auf Filterpapier geklebt, das mit Lösungen der zu untersuchenden Verbindungen oder mit Wasser angefeuchtet war. Die so vorbereiteten Petrischalen wurden für 4 Tage in einen Thermostaten in die Dunkelheit gestellt und danach die Chlorophyllmenge bestimmt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle II angeführt.

Aus den Werten ist ersichtlich, daß alle untersuchten Verbindungen eine Aktivität auf die Hemmung der Zerstörung des Chlorophylls in abgetrennten Radieschenblättern besitzen.

Diese Werte begründen die Meinung, daß Derivate von N-Methylpiperidinacetanilidhalogeniden als Mittel für die Verlängerung des Zeitraums des Aufrechterhaltens von Blattgemüse und anderem im frischen Zustand verwendet werden können.

Beispiel 3

N-Methylpiperidinacetanilidderivate besitzen Aktivität auf die Verzögerung des Alterns abgetrennter Blätter von Vertretern einiger Getreidearten, insbesondere Gerste. Für die Bestimmung der Aktivität der Verbindung in dieser Richtung wurde die Methode von H. Kende (Sciense 45 (1964), 1066) unter Verwendung von Sektoren aus Gerstenblättern benutzt. Das Wesen der Methode ist analog der im Beispiel 2 beschriebenen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle III dargestellt.

Aus den Werten der Tabelle III ist ersichtlich, daß -Cl- und -NO₂-Derivate praktisch inaktiv sind, während -OCH₃- und -CH₃-Derivate eine sehr hohe Aktivität zeigen, insbesondere -CH₃-Derivate. So besitzt zum Beispiel N-Methylpiperidin-m-methylanilidjodid eine außergewöhnlich hohe Aktivität und verzögert die Zerstörung des Chlorophylls zu 186 % (Kontrolle = 100 %).

Beispiel 4

Bei Behandlung von Tomatenpflanzen mit Derivaten der N-Methylpiperidinacetanilidhalogenide können die Prozesse des Blühens und des Fruchtansatzes beschleunigt werden. Unter Gewächshausbedingungen wurden Versuche durchgeführt zur vergleichenden Untersuchung des Einflusses von Piperidinacet-p-methylanilidhydrochlorid, das eine hohe Aktivität in dieser Richtung besitzt und N-Methylpiperidinacet-p-methylanilidjodid beim Spritzen der Pflanzen in der Phase 2 bis 4 vorhandener Blätter mit wäßrigen Lösungen der Verbindungen in den Konzentrationen $5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-3} und $5 \cdot 10^{-3}$ M. Die Versuche wurden mit Tomaten der Sorte Ogosta angesetzt; die Ergebnisse sind in den Tabellen IV und V angeführt.

Aus den angeführten Werten ist ersichtlich, daß beide Verbindungen eine bedeutende Beschleunigung des Blühens und Fruchtansatzes der Pflanzen hervorrufen; dabei übertrifft N-Methylpiperidinacet-p-methylanilidjodid die Aktivität von Piperidinacet-p-methylanilidhydrochlorid. Während beispielsweise am 18. Februar mit Piperidinacet-p-methylanilidhydrochlorid in einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-3}$ behandelte Pflanzen zweimal

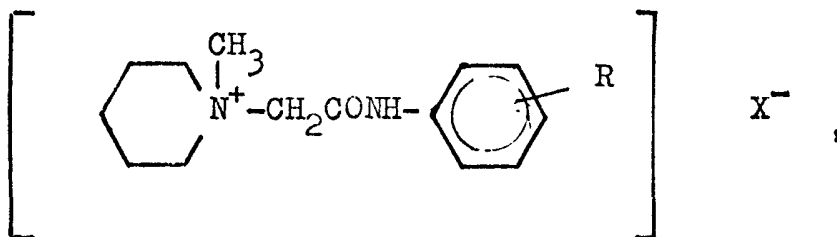
mehr entwickelte Blüten hatten als die Kontrolle, hatten mit N-Methylpiperidinacet-p-methylanilidiodid in der gleichen Konzentration gespritzte Pflanzen eine dreimal größere Anzahl von entwickelten Blüten. Ein analoges Bild wird erhalten bei der Gegenüberstellung der Werte für den Fruchtansatz.

Diese Werte weisen auf die Vorzüge von N-Methylpiperidinacetanilid-Derivaten bei einer eventuellen Anwendung als Mittel zur Beschleunigung des Blühens und des Fruchtansatzes hin.

Die erfindungsgemäßen Wachstumsregulatoren können in allen Phasen der ontogenetischen Entwicklung der Pflanze in Form von wäßrigen Lösungen, Stäuben, Aerosolen und anderen verwendet werden, sowohl für die Behandlung der intakten Pflanzen als auch für die Behandlung einzelner Organe, die sich zur Aufzucht der Pflanzen oder zur Behandlung von den Pflanzen abgetrennter Organe unter oder über einem Substrat befinden. Zur Herstellung von Lösungen, Stäuben, Aerosolen und anderen können entsprechende Spritzpulver unter anderem verwendet werden. Unabhängig von der Form der Anwendung der N-Methylpiperidinacetanilidderivate können ihnen verschiedene Pflanzenschutzmittelpräparate zugesetzt werden.

Patentanspruch

Wachstumsregulatoren, gekennzeichnet dadurch, daß sie neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Wirkstoff Derivate der N-Methylpiperidinacetanilidhalogenide der allgemeinen Formel

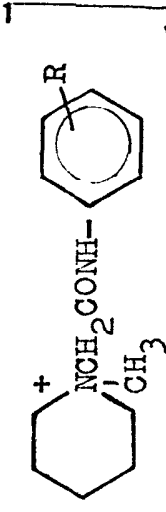


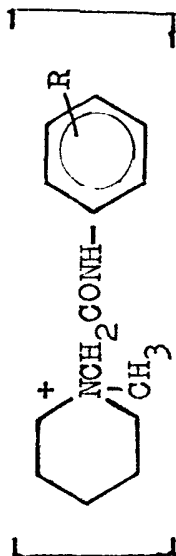
in der R = -H; o-, m- und p-CH₃-; o-, m- und p-CH₃O-;
o-, m- und p-Cl; o-, m- und p-NO₂;
und X = Cl-, Br- oder J-,
bedeuten,
enthalten.

Hierzu 9 Seiten Tabellen

Dr. Sch/E

Tabelle I: Retardantenaktivität einiger N-Methylpiperidin-acetanilide

		I ⁻ 10 ⁻² M		S t e n g e l			W u r z e l		Totale
Nr.	R			Länge des 2. Internodiums	Länge	Frisch- gewicht	Länge	Frisch- gewicht	Akti- vität
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
1	Kontrolle		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
2	-H	5	96,4	98,0	95,4	106,2	88,2	96,8	
3	"	4	106,4	90,6	92,8	97,9	97,1	97,0	
4	"	3	93,2	54,4	51,2	78,0	58,8	69,1	
5	2-CH ₃ -	5	105,8	101,6	100,0	100,0	108,0	103,1	
6	"	4	98,0	88,2	89,6	98,2	90,2	92,8	
7	"	3	85,0	44,1	46,6	80,6	58,8	63,0	
8	3-CH ₃ -	5	105,5	97,8	93,1	102,4	101,0	100,0	
9	"	4	108,5	90,0	81,7	91,6	84,7	91,3	
10	"	3	91,0	53,5	39,4	71,8	41,4	59,4	



1
2
1

1988

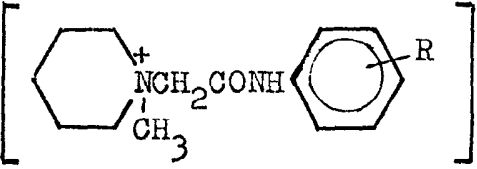
1	2	3	4	5	6	7	8	9
11	4-CH ₃ -	5	97,5	97,3	97,9	105,7	107,7	101,2
12	"	4	97,5	95,5	97,8	98,6	88,4	95,6
13	"	3	93,3	43,8	38,3	79,5	50,0	61,0
14	2-OCH ₃ -	5	99,3	100,9	94,9	104,8	84,7	96,9
15	"	4	96,0	90,2	92,3	107,8	82,0	93,6
16	"	3	82,2	45,1	48,6	84,6	56,0	63,3
17	3-OCH ₃ -	5	113,0	95,7	91,0	99,2	97,0	99,2
18	"	4	110,4	93,4	98,8	87,2	78,5	93,7
19	"	3	123,6	53,4	47,0	72,0	52,6	69,7
20	4-OCH ₃ -	5	102,0	99,8	103,0	105,2	117,6	105,5
21	"	4	102,4	95,8	93,1	97,4	82,8	94,3
22	"	3	91,1	50,5	45,0	78,4	54,2	63,8
23	3-Cl-	5	99,8	98,1	98,0	103,0	102,4	100,3
24	"	4	94,2	78,7	79,0	84,0	70,8	81,3
25	"	3	+	+	+	+	+	+

Fortsetzung Tabelle I

1	2	3	4	5	6	7	8	9
26	4-Cl-	5	120,7	102,6	103,0	95,4	109,5	106,2
27	"	4	97,2	83,2	80,9	88,1	58,4	81,6
28	"	3	+	+	+	+	+	+
29	2-NO ₂ -	5	100,4	99,0	97,0	106,3	76,8	95,9
30	"	4	121,7	92,0	87,2	94,3	76,8	94,4
31	"	3	105,3	52,5	45,8	77,0	58,8	67,9
32	3-NO ₂ -	5	100,8	102,2	104,2	101,9	101,4	102,1
33	"	4	102,5	95,0	94,6	91,8	67,1	90,2
34	"	3	104,2	62,0	57,9	79,4	54,0	71,4
35	4-NO ₂ -	5	86,5	93,2	92,0	99,5	99,5	94,1
36	"	4	114,4	96,6	90,4	98,0	71,2	94,1
37	"	3	95,6	62,0	53,8	76,2	56,4	68,8

- 10 -

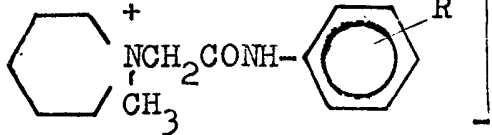
Tabelle II: Einfluß einiger Derivate des N-Methylpiperidin-
acetanilids auf die Verzögerung des Chlorophyll-
abbaus in Radieschen-Blattscheiben

 I^- Konzen- tration <u>10^{-PM}</u> %			
Nr.	R	p	
1	2	3	4
1	Kontrolle		100,0
2	-H	5	92,1
3	"	4	104,9
4	"	3	188,4
5	2-CH ₃ -	5	98,3
6	"	4	104,8
7	"	3	161,0
8	3-CH ₃ -	5	99,0
9	"	4	113,8
10	"	3	219,9
11	4-CH ₃ -	5	103,3
12	"	4	100,8
13	"	3	213,5
14	2-OCH ₃ -	5	123,9
15	"	4	107,0
16	"	3	136,4
17	3-OCH ₃ -	5	116,5
18	"	4	108,2
19	"	3	181,9

Fortsetzung Tabelle II

1	2	3	4
20	4-OCH ₃ -	5	121,0
21	"	4	122,7
22	"	3	168,3
23	3-Cl-	5	118,6
24	"	4	146,5
25	"	3	253,4
26	4-Cl-	5	100,2
27	"	4	151,7
28	"	3	273,9
29	2-NO ₂ -	5	119,9
30	"	4	132,1
31	"	3	221,2
32	3-NO ₂	5	112,6
33	"	4	138,0
34	"	3	230,8
35	4-NO ₂ -	5	103,9
36	"	4	160,2
37	"	3	253,0

Tabelle III: Einfluß einiger Derivate des N-Methylpiperidinacetanilids auf die Verzögerung des Chlorophyllabbaus in *Hordeum vulg.* - Blattscheiben

 I⁻ Konzentration 10^{-PM} %			
Nr.	R	p	
1	Kontrolle		100
2	-H	6	144
3	"	5	121
4	"	4	146
5	"	3	100
6	2-CH ₃ -	6	155
7	"	5	168
8	"	4	130
9	"	3	200
10	3-CH ₃ -	6	186
11	"	5	213
12	"	4	132
13	"	3	166
14	4-CH ₃ -	6	159
15	"	5	174
16	"	4	123
17	"	3	131
18	2-OCH ₃ -	6	111
19	"	5	125
20	"	4	136
21	"	3	148

Fortsetzung Tabelle III

1	2	3	4
22	3-OCH ₃ -	6	73
23	"	5	101
24	"	4	112
25	"	3	169
26	4-OCH ₃ -	6	125
27	"	5	142
28	"	4	119
29	"	3	113
30	2-Cl-	6	114
31	"	5	93
32	"	4	89
33	"	3	105
34	3-Cl-	6	103
35	"	5	83
36	"	4	102
37	"	3	104
38	4-Cl-	6	140
39	"	5	107
40	"	4	111
41	"	3	115
42	2-NO ₂ -	6	90
43	"	5	99
44	"	4	92
45	"	3	104
46	3-NO ₂ -	6	102
47	"	5	91
48	"	4	106
49	"	3	99
50	4-NO ₂ -	6	84
51	"	5	112
52	"	4	82
53	"	3	115

Tabelle IV: Einfluß von Piperidinoacet-p-methylanilid (PAPMA) und N-Methylpiperidinoacet-p-methylanilid (MPAPMA) auf die Blühdynamik von Tomaten der Sorte Ogosta (Anzahl der Pflanzen im Gewächshaus 1977. Angeführte Ergebnisse aus Untersuchungen an 10 Pflanzen)

Nr. Varianten		Anzahl der Blüten nach dem Datum									
		Februar					März				
		11	15	18	22	25	1	4	8	11	15
I-Blütenstand											
1	Kontrolle		7	10	28	32	19	12	6	4	2
2	PAPMA $5 \cdot 10^{-3}M$	5	15	22	31	29	14	6	2		
3	" $10^{-3}M$		11	20	30	29	20	10	7	2	2
4	" $5 \cdot 10^{-4}M$	3	12	22	32	27	14	10	7	4	2
5	MPAPMA $5 \cdot 10^{-3}M$	5	21	26	32	28	13	5			
6	" $10^{-3}M$	1	13	17	24	29	16	4	2	1	
7	" $5 \cdot 10^{-4}M$	1	11	15	20	27	16	6	3	2	1
II-Blütenstand											
1	Kontrolle			4	10	18	25	26	31	19	16
2	PAPMA $5 \cdot 10^{-3}M$		2	8	18	29	19	17	18	12	7
3	" $10^{-3}M$		1	6	12	28	31	24	26	16	14
4	" $5 \cdot 10^{-4}M$			7	15	29	27	28	23	14	12
5	MPAPMA $5 \cdot 10^{-3}M$		1	9	23	38	30	21	17	7	2
6	" $10^{-3}M$		2	8	9	21	24	19	20	13	9
7	" $5 \cdot 10^{-4}M$		1	5	13	23	24	26	23	18	9
III-Blütenstand											
1	Kontrolle						8	10	30	33	36
2	PAPMA $5 \cdot 10^{-3}M$					10	21	25	29	28	32
3	" $10^{-3}M$					3	12	17	32	32	34
4	" $5 \cdot 10^{-4}M$					4	16	19	31	33	29
5	MPAPMA $5 \cdot 10^{-3}M$					9	15	27	34	30	20
6	" $10^{-3}M$					6	10	21	30	30	28
7	" $5 \cdot 10^{-4}M$					4	13	18	32	32	30

Tabelle V: Einfluß von Piperidinoacet-p-methylanilid (PAPMA) und N-Methylpiperidinoacet-p-methylanilid (MPAPMA) auf den Ansatz der Früchte an Tomatenpflanzen der Sorte Ogosta. (Anzucht der Pflanzen im Gewächshaus 1977. Angeführte Ergebnisse aus Untersuchungen an 7 Pflanzen)

Nr. Varianten			Anzahl der Früchte am (Datum)						
			Februar			März			
			18	22	25	1	4	8	11 15
I-Blütenstand									
1	Kontrolle		1	1	15	33	52	63	67 70
2	PAPMA	$5 \cdot 10^{-3}M$	4	10	25	38	52	59	61 61
3	"	$10^{-3}M$	1	7	24	39	56	62	68 72
4	"	$5 \cdot 10^{-4}M$	1	7	28	47	60	68	73 76
5	MPAPMA	$5 \cdot 10^{-3}M$	5	15	35	51	60	65	65 65
6	"	$10^{-3}M$	4	8	21	38	50	54	56 57
7	"	$5 \cdot 10^{-4}M$	5	8	16	30	49	53	55 56
II-Blütenstand									
1	Kontrolle					12	23	41	61 71
2	PAPMA	$5 \cdot 10^{-3}M$		3	13	32	47	55	67 74
3	"	$10^{-3}M$		1	6	17	40	54	76 81
4	"	$5 \cdot 10^{-4}M$		2	8	25	38	58	74 79
5	MPAPMA	$5 \cdot 10^{-3}M$		1	9	23	50	65	75 83
6	"	$10^{-3}M$		1	10	13	40	53	66 73
7	"	$5 \cdot 10^{-4}M$		2	5	19	30	52	64 76
III-Blütenstand									
1	Kontrolle							6	25 36
2	PAPMA	$5 \cdot 10^{-3}M$				2	12	33	49 62
3	"	$10^{-3}M$				1	10	21	39 52
4	"	$5 \cdot 10^{-4}M$				3	9	22	39 57
5	MPAPMA	$5 \cdot 10^{-3}M$					13	32	51 69
6	"	$10^{-3}M$					9	20	39 50
7	"	$5 \cdot 10^{-4}M$					4	18	38 53