

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

54831

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 45 I, 5/00

Zgłoszono: 20.XII.1965 (P 112 124)

Pierwszeństwo: 22.XII.1964 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP A 01 n

1 5/00

Opublikowano: 15.III.1968

UKD
632.934.3 : 631.544

Współtwórcy wynalazku: dr Johann Jung, dr Karl-Heinz Koenig

Właściciel patentu: Badische Anilin- Soda — Fabrik A. G., Ludwigsha-
fen am Rhein (Niemiecka Republika Federalna)

Środek do regulacji wzrostu roślin

1

Wiadomo, że w celu wpływania na wzrost roślin stosuje się chlorek chlorocholiny (CCC). Działanie tego związku jednakże nie jest całkowicie zadowalające.

Stwierdzono, że związki o wzorze 1, w którym R, R₁, R₂, R₃ oznaczają wodór lub rodnik metylowy albo etylowy, przy czym podstawniki R do R₃ są jednakowe lub różne, a Z oznacza nasycony lub nienasycony alifatyczny rodnik o dwóch do czterech atomach węgla, ewentualnie podstawiony chlorem, bromem grupą karboksylową, karboksyalkilową lub hydroksylową, natomiast X oznacza anion kwasu nieorganicznego lub organicznego — powodują u licznych roślin, a zwłaszcza u zbóż, na przykład u pszenicy, żyta, jęczmienia i owsa, jednak także u dwuliściennych (na przykład u słoneczników, u pomidorów) oraz u różnych roślin ozdobnych, takich jak wilczomlec i chryzantemy — redukcję wzrostu. Rośliny, na które działa się tymi związkami, wykazują odpowiednio do tego zmniejszony wzrost, ponadto można zauważyć także ciemniejsze zabarwienie liści.

Działanie tych związków sprowadza się do aktywności kationu tak, że wybór anionu jest dowolny. Nie należy jednakże używać anionów kwasów o właściwościach fitotoksycznych, jeśli dąży się tylko do wpływania na wzrost roślin, a nie do zniszczenia roślin. Odpowiednimi do tego celu kwasami są na przykład: kwas solny, kwas bromo-

2

wodorowy, kwas siarkowy, kwas węglowy, kwas azotowy, kwas fosforowy, kwas octowy, kwas propionowy, kwas benzoowy, wodorosiarczany metylowy lub etylowy, kwas 2-etylo-kapronowy, kwas akrylowy, kwas maleinowy, kwas bursztynowy, kwas adypinowy, kwas mrówkowy, kwas chlorooctowy, kwas p-toluenosulfonowy, kwas benzenosulfonowy.

Związki te można dostarczać roślinom zarówno poprzez glebę, jak i poprzez liście drogą ich spryskiwania. Można je jednak również korzystnie stosować w mieszaninach ze zwykłymi środkami nawozowymi i ze środkami ochronnymi roślin, jak i z innymi nośnikami. W celu zwiększenia ich aktywności można także dodawać do nich środki zwilżające. Oprócz działania poprzez glebę i liście, można także bejcować nimi nasiona. Ze względu na stosunkowo wysoką tolerancję przez rośliny, ilość stosowanego środka może się zmieniać w szerokich granicach, na przykład do 15 kg ciała czynnego na hektar. W ogólności należy jednakże uważać za wystarczające dawki 0,5 — 5 kg/ha.

Wytwarzanie nowych związków może nastąpić według różnych sposobów, na przykład częściowo lub całkowicie alkilowaną hydrazynę poddaje się reakcji alkilowania z wielkim nadmiarem halogenku alkilu. W częściowo zalkilowanych pochodnych hydrazyny nowy ewentualnie podstawiony rodnik alkilowy podstawia się przy tym atomie

azotu, przy którym jest już większość grup alkilowych, na przykład według schematu 1.

Inna możliwość polega na przyłączeniu tlenków alkilenów do pochodnych hydrazyny lub alkilohydrazyny, na przykład według schematu 2.

Sole halogenoalkilohydrazoniowe pozwalają z kolei na wytwarzanie inaczej podstawionych soli hydrazoniowych, na przykład przez wyeliminowanie chlorowodoru lub przez alifatyczne podstawienie nukleofilowe. Czwartorzędowe sole hydrazoniowe są często silnie hygroskopijne.

Poniżej opisano przykładowo wytwarzanie jednego ze związków stanowiącego substancję czynną środka według wynalazku.

Przykład I. Do 1300 części wagowych 1,2-dwuchloroetanu wkrapla się w temperaturze 70–80°C przy dobrym mieszaniu 90 części wagowych N,N-dwumetylohydrazyny. Reakcja jest egzotermiczna. Mieszaninę pozostawia się do przereagowania na 1–2 godzin, po czym odsąca krystaliczny produkt. Otrzymuje się chlorek N,N-dwumetylo-β-chloroetylo-/hydrazoniowy, który po przekrystalizowaniu z mieszaniny alkohol/octan etylu wykazuje temperaturę topnienia 116–117°C. Użyty w nadmiarze 1,2-dwuchloroetan można po ukończeniu reakcji i po oddzieleniu chlorku hydrazoniowego ponownie użyć do reakcji.

Pozostałe związki stosowane jako substancja czynna można wytwarzać w odpowiedni sposób.

Jako substancję czynną można na przykład stosować związki według wzoru 1 z następującymi podstawnikami:

W poniższych przykładach wykazano działanie

skano je wodnym roztworem ciała czynnego w ilości odpowiadającej 6 kg/ha. Zmiany w długości roślin występujące po 6 tygodniach widoczne są z poniższych pomiarów, przy czym wysokość roślin względną wyrażono w % w odniesieniu do wysokości rośliny nie poddanej obróbce.

Rodzaj obróbki	Wysokość roślin	
	w cm	względna w %
Bez obróbki	17,2	100
Obróbka przy użyciu CCC 6 kg/ha	17,4	102
Obróbka przy użyciu CMH 6 kg/ha	14,5	84

Przykład III. Rośliny owsa (odmiana Flämingstrene) wyhodowano w tych samych warunkach jak to opisano w przykładzie II. W dniu siewu powyższych roślin wprowadzono do gleby substancję czynną w postaci wodnego roztworu. Po 6 tygodniach można było stwierdzić następujące działanie:

Rodzaj obróbki	Wysokość roślin	
	w cm	względna w %
Bez obróbki	30,2	100
Obróbka przy użyciu CCC 12 kg/ha	29,1	94
Obróbka przy użyciu CMH 12 kg/ha	26,5	86

R	R ₁	R ₂	R ₃	Z	X	Temperatura topnienia w °C
H	H	metyl	metyl	propargil	chlor	127 — 129
H	H	metyl	metyl	β-bromoetyl	chlor	133 — 134
H	H	metyl	metyl	metyloallil	chlor	107 — 108
H	H	metyl	metyl	β-chloroetyl	chlor	116 — 117
metyl	metyl	H	H	β-chloroetyl	chlor	około 130 — 138
H	H	etyl	etyl	β-chloroetyl	chlor	120 — 123
H	H	metyl	metyl	etyl	chlor	216 — 217
H	H	metyl	metyl	allil	chlor	52 — 53
H	H	metyl	metyl	delta-chlorobutyl	chlor	185 — 188
H	H	metyl	metyl	β-metylenokarboksy-metyl	brom	90 — 92
H	H	metyl	metyl	izopropyl	brom	246 — 247
H	H	metyl	metyl	β-metoksyetyl	brom	89 — 90
H	H	metyl	metyl	chlorometyl	chlor	116 — 117
H	H	metyl	metyl	allil	brom	109 — 111
H	H	metyl	metyl	2-chloroallil	chlor	49 — 50

chlorku N-(chloroetylo-N,N-dwumetylohydrazoniowego CMH) na różne rośliny.

Przykład II. W naczyniach szklanych o średnicy 11,5 cm wyhodowano na gliniastej glebie piaszczystej, przy użyciu odpowiednich substancji odżywczych rośliny żyta (żyto jare, odmiana Petkurs). Gdy osiągnęły około 7 cm wzrostu, spry-

Przykład IV. W tych samych warunkach jak to opisano w przykładzie III podziało na jęczmień jary (odmiana Breuns Wiza) CMH w ilości 12 kg/ha i taką samą ilością CCC każdorazowo w postaci roztworów wodnych. Działanie zastosowanych środków po upływie 6,5 tygodnia widoczne jest w poniższych danych:

Rodzaj obróbki	Wysokość roślin	
	w cm	względna w %
Bez obróbki	31,1	100
Obróbka przy użyciu CCC 12 kg/ha	27,8	89
Obróbka przy użyciu CMH 12 kg/ha	27,5	82

Przykład V. W identycznych warunkach jak w przykładzie II wyhodowano rośliny pszenicy (odmiana Heines Koga). Zastosowano obróbkę zarówno poprzez glebę w dniu wysiania roślin jak i drogą spryskania liści na rośliny o wysokości około 7 cm. Wynik uzyskany po upływie 7,5 względnie 6,5 tygodnia po obróbce podano w poniższej tabelce:

Rodzaj obróbki gleby	Wysokość roślin	
	w cm	względna w %
Bez obróbki	20,6	100
Obróbka przy użyciu CCC 3 kg/ha	18,9	92
Obróbka przy użyciu CCC 12 kg/ha	15,3	74
Obróbka przy użyciu CMH 3 kg/ha	16,9	82
Obróbka przy użyciu CMH 12 kg/ha	14,8	72

Rodzaj obróbki przez spryskiwanie	Wysokość roślin	
	w cm	względna w %
Bez obróbki	20,6	100
Obróbka przy użyciu CCC 6 kg/ha	17,2	84
Obróbka przy użyciu CCC 9 kg/ha	17,6	85
Obróbka przy użyciu CMH 6 kg/ha	16,7	81
Obróbka przy użyciu CMH 9 kg/ha	16,7	81

Przykład VI. W badaniu wegetacyjnym wykonanym w naczyniach Mitscherlich'a przeprowadzono porównanie aktywności różnych ciał czynnych.

Gleba: gliniasty piasek, pH=7,0 o ilości dających się odszlamować części : 19,7% i pojemności sorpcyjnej (wartość T): 7,66 mval/100 g gleby

Nawożenie: 1 g N w postaci azotan amonu, 1 g P₂O₅ w postaci fosforanu 2-potasowego, 1,33 g K₂O w postaci fosforanu 2-potasowego.

Do badania użyto pszenicy jarej odmiany opal.

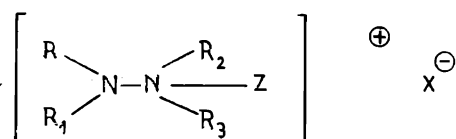
Do uprzednio przygotowanych naczyń zasiano po 31 ziaren pszenicy (później wyosobniono na 14 roślin). Bezpośrednio po zasianiu dostarczono przeznaczonych do badania substancji w ilościach każdorazowo 9,42 mg/na naczynie Mitscherlich'a, co odpowiadało 3 kg/ha. W ciągu trwania doświadczenia utrzymywano dostawę wody na poziomie 60% maksymalnej pojemności wodnej gleby. Podjęte na dojrzałych roślinach pomiary długości źdźbła wykazały dla poszczególnych związków następujące wartości:

Związek badany	Długość źdźbła	
	bezwzględna w cm	względna w %
Próba kontrolna (bez obróbki)	90,8	100
CCC chlorek β-chloroetylo-trójmetryloamoniowy	83,3	91,7
CMH chlorek N-(β-chloroetylo)-N,N-dwumetylohydrazoniowy	70,7	77,9
Bromek N,N-dwumetylo-N-(β-bromoetylo)-hydrazoniowy	71,7	79,0
Chlorek N,N-dwumetylo-N-allilohydrazoniowy	77,0	84,8
Bromek N,N-dwumetylo-N-izopropylhydrazoniowy	72,3	79,6

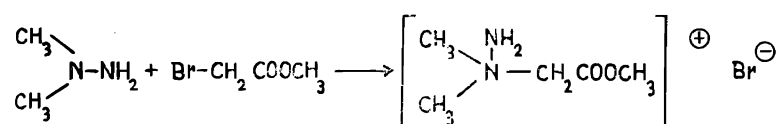
Jak to można z powyższych danych wywnioskować pochodne hydrazoniowe zbadane w powyższym doświadczeniu wykazały wyraźnie lepsze działanie od działania CCC. W dalszych badaniach można było stwierdzić, że również biologicznie czynne jak wyżej wymienione pochodne hydrazyny są następujące związki : chlorek N,N-dwumetylo-N-izopropylhydrazoniowy, chlorek N,N-dwumetylo-N-β-metyloallilo-hydrazoniowy, chlorek N,N-dwumetylo-propargilohydrazoniowy i bromek N,N-dwumetylo-N-etylohydrazoniowy.

Zastrzeżenia patentowe

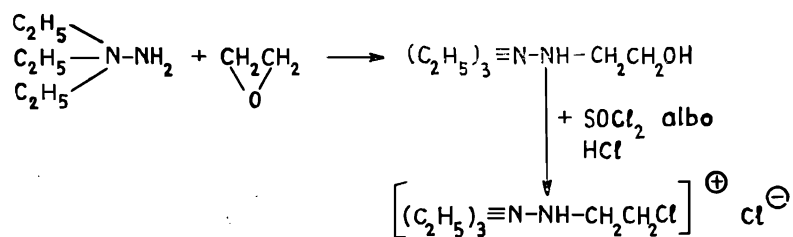
- Środek do regulacji wzrostu roślin, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R, R₁, R₂, R₃ oznaczają wodór lub rodnik metylowy albo etylowy, przy czym podstawniki R do R₃ są jednakowe lub różne, a Z oznacza nasycony lub nienasycony alifatyczny rodnik o dwóch do czterech atomach węgla, ewentualnie podstawiony chlorem, bromem, grupą karboksylową, karboksylkową lub hydroksylową, natomiast X oznacza anion kwasu organicznego lub nieorganicznego.
- Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera substancję czynną w mieszaninie ze środkami nawozowymi lub ze środkami ochrony roślin.
- Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera chlorek N,N-dwumetylo(β-chloroetylo)-hydrazoniowy.



Wzór 1



Schemat 1



Schemat 2