

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

196411
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 21 12 77
(21) (PV 8654-77)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 22 12 76
(753260) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 29 06 79

(45) Vydáno 15 03 83

(51) Int. Cl.³
A 01 N 37/22
A 01 N 43/40

(72)
Autor vynálezu

BOLLINGER FREDERIC GERALD,
D'AMICO JOHN JOSEPH, ST. LOUIS a
HANSEN DALE J., ST. CHARLES (Sp. st. a.)

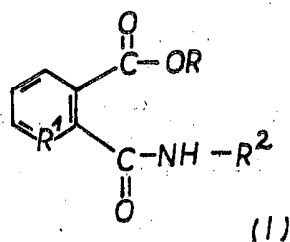
(73)
Majitel patentu

MONSANTO COMPANY, ST. LOUIS (Sp. st. a.)

(54) Regulátor růstu obilovin

1

Vynález se týká regulátorů růstu obilovin obsahujících jako účinnou látku nové kyseliny ftalamové nebo kyseliny nikotinové o-
becného vzorce I,



ve kterém

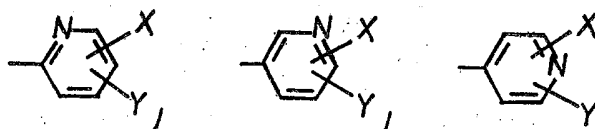
značí R atom vodíku nebo C₁₋₄ alkylovou skupinu,

R¹ atom uhlíku nebo dusíku,

R² pyridylovou nebo substituovanou pyridylovou skupinu, nebo, když R¹ představuje atom dusíku, R² značí pyridylovou, substituovanou fenylovou skupinu, anebo jejich zemědělsky vhodné soli.

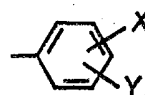
Pojem „substituovaná pyridylová skupina“ značí v popisu vynálezu radikály obecných vzorců

2



ve kterých se substituenty X a Y nezávisle na sobě volí ze skupiny zahrnující atomy vodíku nebo halogenů, skupinu CF₃, C₁₋₄ alkylové a C₁₋₄ alkoxylové skupiny, s podmínkou, že ani X ani Y nesmí značit atom chloru v poloze 4, je-li atom dusíku v poloze 3.

Pojem „substituovaná fenylová skupina“ značí v popisu vynálezu radikály obecného vzorce



ve kterém

X a Y mají shora uvedený význam.

Pojem „zemědělsky vhodné soli“ značí v popisu vynálezu soli s alkalickými kovy, soli se substituovanými aminy, jako s isopro-

pylaminem nebo s triethylaminem, a amonné soli.

Kyseliny ftalamové obecného vzorce I, ve kterém R^1 značí atom uhlíku, lze připravit tím způsobem, že se k suspensi ftalanhydridu v chloroformu přidá stechiometrický ekvivalent příslušného aminopyridinu, směs se míchá při teplotě místnosti a vyloučený produkt se odfiltruje a vysuší na vzduchu. Příprava nových kyselin ftalamových je blíže objasněna v následujících příkladech.

Příklad 1

K suspenzi 0,1 mol anhydridu kyseliny ftalové ve 100 ml chloroformu se přidá, v

Příklad Sloučenina

- | | |
|---|---|
| 2 | kyselina N-(6-methoxy-3-pyridyl)-ftalamová |
| 3 | kyselina N-(5-brom-2-pyridyl)-ftalamová |
| 4 | kyselina N-(4,6-dimethyl-2-pyridyl)-ftalamová |

Sodné soli nových kyselin ftalamových lze připravit tím způsobem, že se směs 0,1 mol příslušné kyseliny a 400 ml vody míchá jednu hodinu se stechiometrickým množstvím 50% vodného roztoku hydroxidu sodného. Uvedeným způsobem se připraví následující soli:

Příklad Sloučenina

- | | |
|---|---|
| 5 | sodná sůl kyseliny N-(5-chlor-2-pyridyl)-ftalamové, |
| 6 | sodná sůl kyseliny N-(2-chlor-3-pyridyl)-ftalamové. |

Amonné soli shora uvedených kyselin a jejich soli se substituovanými aminy lze připravit způsobem podle následujících příkladů.

Příklad 7

K suspensi 0,1 mol kyseliny N-(2-chlor-3-pyridyl)-ftalamové v 500 ml ethyletheru se za míchání, v jedné dávce, přidá 0,11 mol isopropylaminu. Směs se míchá 24 hodin při 25 až 30 °C, pak se vyloučená isopropylamoniová sůl kyseliny odfiltruje a vysuší na vzduchu; výtěžek 100 %, teplota tání 147 až 118 °C.

Elementární analyza:

vypočteno:

57,23 % C, 5,40 % H, 10,56 % Cl,
12,61 % N,

jedné dávce, 0,1 mol 3-amino-2-chlorpyridinu a reakční směs se míchá 24 hodin. Vyloučená kyselina N-(2-chlor-3-pyridyl)-ftalamová se odfiltruje a vysuší na vzduchu; bod tání 203 °C (výtěžek 87 %).

Elementární analyza:

vypočteno:

12,81 % Cl, 10,12 % N,

nalezeno:

19,94 % Cl, 10,37 % N.

Stejným způsobem jako v příkladu 1 se připraví následující sloučeniny:

Analýza

vypočteno/nalezeno

- | |
|--------------------------------|
| 61,80 % C, 4,44 % H, 10,30 % N |
| 61,94 % C, 4,42 % H, 10,26 % N |
| 8,72 % N, 24,88 % Br |
| 8,69 % N, 24,75 % Br |
| 66,65 % C, 5,22 % H, 10,36 % N |
| 66,53 % C, 5,28 % H, 10,35 % N |

nalezeno:

57,68 % C, 5,45 % H, 10,71 % Cl,
12,59 % N.

Příklad 8

Způsobem popsaným v příkladu 6 se připraví isopropylamoniová sůl kyseliny N-(5-brom-2-pyridyl)-ftalamové; teplota tání 145 až 146 °C, výtěžek 87 %.

Elementární analyza:

vypočteno:

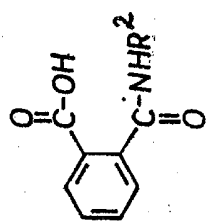
50,54 % C, 4,77 % H, 11,05 % N,

nalezeno:

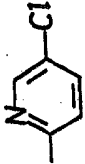
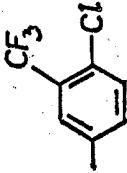
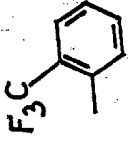
50,42 % C, 4,73 % H, 10,99 % N.

Nové nikotinové kyseliny obecného vzorce I, ve kterém R^1 značí atom dusíku, lze připravit tím způsobem, že se k suspensi 0,1 mol anhydridu kyseliny 2,3-pyridindikarboxylové ve 100 ml chloroformu přidá 0,1 mol příslušného substituovaného anilinu nebo aminochlorpyridinu a reakční směs se míchá 24 hodin při 25 až 30 °C. Vyloučený produkt se odfiltruje a vysuší na vzduchu při 25 až 30 °C. Tímto způsobem se připraví sloučeniny uvedené v příkladech 9—16 a shrnuté v níže uvedené tabulce I.

Tabulka I



Příklad	R ²	t. t. °C	Výtěžek (%)	% C		% H		% N	
				vyp.	nalez.	vyp.	nalez.	vyp.	nalez.
9		178—9 a)	95	59,60	59,62	4,67	4,69	9,27	9,31
10		111—2 b)	90	54,20	54,37	2,92	3,07	—	—
11		138—9 c)	73	48,79	48,69	2,34	2,31	8,13	8,18
12		174—5 b)	99	47,63	47,89	2,13	2,10	7,41	7,30

Příklad	R ²	t. t. °C	Výtěžek (%)	% C		% H		% N	
				vyp.	nalez.	vyp.	nalez.	vyp.	nalez.
13		150—1 ^{a)}	94	51,91	51,47	2,90	3,02	15,13	15,47
14		184—5 ^{d)}	96	48,79	48,68	2,34	2,25	8,13	8,04
15		163—4 ^{d)}	82	54,20	54,08	2,92	2,88	9,03	9,18
16		182—3 ^{c)}	95	54,20	54,07	2,92	2,89	—	—

a) Překrystalisováno z methylalkoholu

b) Překrystalisováno ze směsi heptanu s isopropylalkoholem

c) Překrystalisováno rozpuštěním v louhu sodném a okyselením roztoku kyselinou chlorovodíkovou

d) Překrystalisováno z isopropylalkoholu

Estery nových kyselin ftalamových, popřípadě nikotinových lze podle vynálezu připravit následujícím způsobem.

Příklad 17

K suspenzi 27,7 g (0,1 mol) kyseliny N-(2-chlor-3-pyridyl)ftalamové ve 300 ml methylalkoholu se za míchání, v jedné dávce, přidá 71 g (0,5 mol) etherátu fluoridu boritého $[(C_2H_5)_2O.BF_3]$. Dojde k exotermické reakci a teplota reakční směsi stoupne z 21 °C na 33 °C. Reakční směs se zahřívá za míchání 24 hodin k varu pod zpětným chladičem, pak se ochladí na -10 °C a při teplotě -10 stupňů Celsia až 0 °C se k ní pomalu přidá 1000 ml 10% vodného roztoku kyselého uhlíčitánu sodného. Směs se míchá 30 minut při 0 až 10 °C, pak se vyloučený produkt odfiltruje, promyje vodou do neutrální reakce a vysuší na vzduchu při 25 až 30 °C; získá se surový methylester kyseliny N-(2-chlor-3-pyridyl)ftalamové o t. t. 110 až 112 °C ve výtěžku 76 %. Po dvou krystalizacích ze směsi heptanu s isopropylalkoholem se získá čistý methylester o teplotě tání 122 až 124 °C.

Elementární analýza:

Pro $C_{14}H_{11}ClN_2O_3$

vypočteno:

57,84 % C, 3,81 % H, 12,20 % Cl,
9,64 % N,

nalezeno:

57,88 % C, 3,57 % H, 12,45 % Cl,
9,41 % N.

Autoři vynálezu našli, že sloučeniny obecného vzorce I způsobují změny ve vývoji reprodukčních orgánů kukuřičných rostlin, a to jak samčích (laty, kukuřičné „třapce“), tak samičích (kukuřičné „palice“).

Pod pojmem „změny ve vývoji reprodukčních orgánů“ kukuřičných rostlin jsou míněny modifikace normálního postupného vývoje zmíněných orgánů až do dospělosti. Uvedené modifikace se nejnázve pozorují jako inhibice růstu kukuřičných lat (třapců), inhibice růstu postranních větviček kukuřičných lat, změny v počtu, tvaru a poloze palic, změny v počtu zrn a rychlosti zrání zrn a podobně.

Podle autorů vynálezu se dá změny ve vývoji reprodukčních orgánů zdravých kukuřičných rostlin dosáhnout tím způsobem, že se na zmíněné kukuřičné rostliny aplikuje účinné, neletální množství kyselin obecného vzorce I před ranným stádiem vývoje zmíněných reprodukčních orgánů nebo během něho, a to jest ve stádiu diferenciaci zmíněných orgánů. Výsledkem aplikace těchto látek je zmenšení velikosti nebo eliminace kukuřičných lat (třapců), což umožní pěstitelům hybridních druhů kukuřičných rostlin snížit nebo odstranit práci potřeb-

nou k ručnímu odstraňování zmíněných kukuřičných lat. Kromě toho lze v důsledku aplikace účinného množství aktivní látky před ranným stádiem vývoje kukuřičných palic nebo během něho zvýšit výnos zrn na jednotku plochy pole.

Pojem „účinná látka“, užívaný v popisu vynálezu, značí kyseliny obecného vzorce I.

Shora popsaná účinnost látek 1–16 byla stanovována následujícím způsobem.

Příklad A

Kukuřičné rostliny druhu A-619 byly pěstovány a vyjednoceny tak, aby se získala jednotná kultura. Všechny slabé nebo ve vývoji opožděné rostliny byly před chemickým ošetřením odstraněny. Postřikový roztok byl připraven tak, že 50 mg, popřípadě 100 mg účinné látky bylo rozpuštěno ve směsi 7,5 ml acetonu se 7,5 ml vody a k roztoku bylo přidáno 0,25 % Tweenu 20 jakožto povrchově aktivní látky. Kukuřičné rostliny v ranném stádiu diferenciaci reprodukčních orgánů byly postřikány uvedeným roztokem postřikovačem značky Devillbiss 153, v dávce 10 mg na rostlinu nebo 20 mg na rostlinu.

Výsledky byly zjišťovány porovnáním ošetřených rostlin s kontrolní skupinou rostlin, které nebyly chemicky ošetřeny. Bylo nalezeno, že testované sloučeniny obecného vzorce I působí změny ve vývoji reprodukčních orgánů kukuřičných rostlin, které se projevují tím, že tvorba postranních kukuřičných lat je potlačena minimálně o 25 % ve srovnání s kontrolními rostlinami.

Shora uvedeným způsobem bylo nalezeno, že sloučeniny 1, 2, 5, 6 a 9–11 inhibují vývoj postranních kukuřičných lat od 50 % do 74 %. Sloučeniny 3, 7, 8 a 12–16 inhibují vývoj zmíněných postranních samčích lat od 25 % do 49 %. Uvedené sloučeniny inhibují dále vývoj samčích květů, jak vyplývá z tabulky II.

Tabulka II

Sloučenina	cm květů
kontrola	224
1	67
3	132
4	75

Příklad B

V tomto testu byla na kukuřičné rostliny aplikována kyselina N-(2-chlor-3-pyridyl)ftalamová ve formě postřiku, který byl připraven způsobem popsáním v příkladu A. Bylo zjištěno, že látka způsobovala změny ve výšce kukuřičných palic, zvyšovala rychlost zrání a vyvolávala částečnou sterilitu samčích květů. Dosažené výsledky jsou shrnuty v tabulce III.

Tabulka III

Ošetření rostlin v dávce kg/hektar			Výška palice [cm]	Sterilita samčích květů [v. %]
den 9 ^{a)}	den 12 ^{a)}	den 15 ^{a)}		
0	0	0	48	0
1,12	1,12	0	73	80
1,12	0	1,12	54	88
1,12	0,56	0	57	75
1,12	0	0,56	52	89
0,56	1,12	0	60	68
0,56	0	1,12	48	95
0,56	0,56	0	55	74
0,56	0	0,56	48	88

^{a)} Počítáno od vzejití rostlin.

Ze shora uvedených testů vyplývá, že nejvhodnější doba aplikace kyselin ftalamových obecného vzorce I je před roným stádiem diferenciace reprodukčních orgánů kukuřičných rostlin nebo během něho. Ke zmíněné diferenciaci reprodukčního orgánu dochází v různé době vývoje, v závislosti na druhu kukuřičných rostlin a na různých faktorech okolního prostředí. Tak například diferenciace samčích reprodukčních orgánů kukuřice druhu Gaspe začíná během tvorby jádra palic, zatímco diferenciace reprodukčních orgánů kukuřice druhu A-619 začíná během prvních 8—12 dnů po vzejití rostlin. Odborníci snadno zjistí, kdy dochází k diferenciaci reprodukčních orgánů. Jako příklad a pouze pro bližší objasnění lze uvést, že u většiny druhů kukuřice pěstovaných v krajinách středního západu USA je třeba aplikovat postřik v době od 3 do 25 dnů po vzejití rostlin. Druhy přenice pěstované v cizích zemích vyžadují ošetření v době od 1 do 40 dnů po vzejití rostlin. Z následujícího příkladu vy-

plývá, že u kukuřice druhu A-619 se sloučeniny obecného vzorce I aplikují výhodně v době mezi 7. až 12. dnem po vzejití rostlin.

Příklad C

Kukuřice druhu A-619 byla pěstována na parcelkách v počtu 64 000 rostlin na jeden hektar. Rostliny byly ošetřeny postřikem v dávkách od 0,56 do 1,68 kg na hektar; postřikový roztok se skládal ze sloučeniny číslo 6, z 50 % acetonu, 0,25 % Tweenu 20 a z potřebného množství vody, aby se dal aplikovat v množství 320 litrů na hektar. Některé postřiky byly aplikovány v časných stádiích vývoje, před nebo ve dvacátý den po vzejití rostlin. Ostatní postřiky byly aplikovány v pozdějších obdobích, po dvanáctém dnu od vzejití rostlin. Po sklizni rostlin byl srovnán výnos zrní z ošetřených rostlin s výnosem zrní z neošetřených kontrolních rostlin. Výsledky testu jsou uvedeny v tabulce IV.

Tabulka IV

Kontrolní výnosy		Výnosy v gramech na parcelu	
		Časná aplikace	Pozdní aplikace
	1300		
	2060		
	1940	2940	
	1650	1540	
	1740	1680	
	1700	1740	1720
	1910	2170	1660
	1810	2430	1390
	1850	2230	1480
	1770	1730	1130
průměr	1773	2057	1476

Při praktickém provádění regulování růstu rostlin se dá účinné sloučeniny použít buď samotné nebo v kombinaci s kapalnými nebo pevnými pomocnými látkami. Při přípravě směsí regulujících růst rostlin se účinná sloučenina obecného vzorce I smísí s vhodnou pomocnou látkou, zahrnující ředidla, plnidla, nosiče a kondicionační činidla, a směs se upraví do formy jemně rozpráskovaných pevných poprašků, granulí, pelet, smáčivých poprašků poprašků, roztoků, vodných disperzí nebo vodných emulzí. Jako pomocných látek pro účinnou látku lze použít jemně rozptýlené pevné látky, rozpouštědla organického původu, vody smáčecího činidla, dispergačního činidla nebo emulgačního činidla nebo jakékoliv vhodné kombinace zmíněných látek.

Jako jemně rozptýlených pevných nosičů a plnidel se pro přípravu směsí regulujících růst rostlin podle vynálezu dá použít talku, různých druhů hlinek, pemzy, silikage-lu, infusoriové hlínky, křemene, valchářské hlínky, síry, rozemletého korku, dřevité moučky, moučky z ořechových skořepin, kříd-y, tabákové moučky, práškového uhlí a podobných. Jako typických kapalných ředidel se dá použít Stoddardova roztoku, acetonu, alkoholů, glykolů, ethylaceátu, benzenu a podobných. Směsí regulujících růst rostlin podle vynálezu, zvláště kapaliny a smáčivé poprašky, obsahují obvykle jedno nebo více povrchově aktivních činidel v množství dostačujícím k tomu, aby učinilo danou směs snadno dispergovatelnou ve vodě nebo v oleji. Pod pojmem „povrchově aktivní činidlo“ jsou v tomto popisu zahrnuta smáčedla, dispergační činidla a emulgátory. Zmíněná povrchově aktivní činidla jsou odborníkům dobře známá a podrobné příklady těchto činidel jsou uvedeny na příklad v USA patentovém spisu č. 2 547 724, sloupec 3 a 4.

Účinné sloučeniny se obvykle aplikují ve formě směsí obsahujících jednu nebo více pomocných látek, které při aplikaci pomáhají k rovnoměrnému rozdělení účinné látky. Kapalně a jemně rozpráskované pevné směsí obsahující účinnou látku se dají aplikovat pomocí běžných pracovních technik, například pomocí rozstřikovačů, rozprašovačů, rámových a ručních postřikovačů a porašovačů. Směsí regulujících růst rostlin lze rovněž aplikovat ve formě poprašků nebo postřiků z letadel.

Regulátory růstu rostlin podle vynálezu obsahují obvykle asi 1–99 hmotnostních dílů účinné látky, asi 1–50 hmotnostních dílů povrchově aktivního činidla a asi 4–94 hmotnostních dílů rozpouštědel, přičemž všechny hmotnostní díly jsou vztaženy na celkovou hmotu směsi.

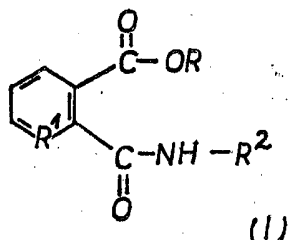
Při volbě vhodné aplikační dávky účinné látky je třeba mít na zřeteli, že přesná dávka závisí rovněž na způsobu aplikace, na druhu rostliny, na půdních podmínkách a na dalších jiných, odborníkům dobře známých faktorech. Výhodná aplikační dávka je asi 0,056 až 5,6 kg na hektar, ale v závislosti na shora uvedených faktorech lze použít i vyšších dávek než 56 kg na hektar.

Podle vynálezu se nepředpokládá používání uvedených směsí ve fytotoxických dávkách, které mají účinek herbicidní. Dále je třeba uvést, že lze použít jedné nebo více aplikací regulátoru růstu rostlin k dosažení žádaného účinku.

Ačkoliv byl vynález popsán s ohledem na jeho specifické modifikace, nelze tyto detaily chápat jako omezení jeho rozsahu a je zřejmé, že se mohou provádět různé změny a modifikace a používat ekvivalentních postupů, aniž se narušuje smysl a rozsah vynálezu, a všechny takové ekvivalentní úpravy jsou zahrnuty v rozsahu vynálezu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Regulátor růstu obilovin, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje 1 až 99 hmotnostních dílů kyseliny ftalamové nebo kyseliny nikotinové obecného vzorce I,

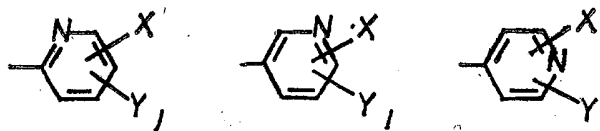


v němž značí

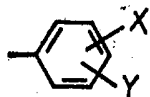
R atom vodíku nebo C₁–4alkylovou skupinu,

R¹ atom uhlíku nebo dusíku,

R² pyridylovou skupinu, popřípadě substituovanou pyridylovou skupinu obecných vzorců



ve kterých substituenty X a Y jsou nezávisle na sobě vybrány ze skupiny zahrnující atom vodíku nebo halogenu, trifluormethyl, C₁–4alkyl a C₁–4alkoxyl, s podmínkou, že ani X ani Y nesmí značit atom chloru v poloze 4, je-li atom dusíku v poloze 3, nebo když R¹ znamená atom dusíku, R² značí pyridylovou skupinu, popřípadě substituovanou, jak uvedeno shora, nebo substituovanou fenylovou skupinu obecného vzorce



ve kterém

X a Y mají shora uvedený význam,
nebo jejich zemědělsky vhodné soli, přičemž

zbývající hmotnostní díly směsi jsou tvořeny alespoň jedním vhodným nosičem, ředidlem a/nebo pomocnou látkou.

2. Regulátor růstu obilovin podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje kyselinu N-(2-chlor-3-pyridyl)-ftalamovou.

3. Regulátor růstu obilovin podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sodnou sůl kyseliny N-(2-chlor-3-pyridyl)ftalamové.