(19) HU

MAGYAR NÉPKÖZTÁRSASÁG

ORSZÁGOS TALÁLMÁNYI HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

SZOLGÁLATI TALÁLMÁNY

(11) (13)

196 887 B

Nemzetközi osztályjelzet:
(51) Int. Cl.$_4$:
A 01 N 33/12;
A 01 N 33/14

(21) 2225/85 (22) A bejelentés napja: 85. 06. 05.

(41) (42) Közzététel napja: 87. 04. 28.
(45) A leírás megjelent: 89. 12. 01.

Országos Találmányi Hivatal Szabadalmi Tár. TULAJDONA

Feltaláló(k): (72)
Dr. Karsai József, 20%, Velence, dr. Sebestyén Endre, 20%, Agárd, Gaál Sándor, 20%, Szigethalom, Gárdi Iván, 20%, Budapest, Siki Károly, 12%, Velence, Kiss György, 8%, Budapest, HU

Szabadalmas: (73)
MÉM Növényvédelmi és Agrokémiai Központ, Budapest, HU

(54) HATÓANYAGKÉNT BENZIL-TRIALKIL-AMMÓNIUM-SZÁRMAZÉKOT TARTALMAZÓ NÖVÉNYI NÖVEKEDÉSSZABÁLYOZÓ KÉSZÍTMÉNY

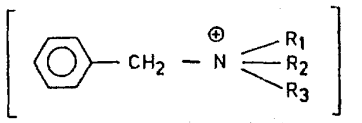
(57) KIVONAT

A készítmény termesztett növények, főként kalászos gabonák, pillangósok, napraforgó, kukorica és gyapot növekedését szabályozza, és hatóanyagként 0,1–90 tömeg% mennyiségben valamely (I) általános képletű benzil-trialkil-ammónium-származékot – amely képletben

R^1, R^2 és R^3 azonos 1–6 szénatomot tartalmazó alkilcsoportot jelent,

Y jelentése valamely nem fitotoxikus anion, előnyösen halogénatom

tartalmaz.



(I)

A találmány benzil-trialkil-ammónium-sókat tartalmazó növényi növekedésszabályozó készítményre vonatkozik.

A találmány szerinti készítményekben lévő benzil-trialkil-ammónium-sók az (I) általános képlettel jellemezhetők, amely képletben

R^1, R^2, R^3 azonos 1 – 6 szénatomos alkilcsoport,

Y nem fitotoxikus anion – előnyösen halogénatom lehet.

Az (I) általános képletű vegyületek ismert módon állíthatók elő az A reakcióvázlat szerint.

A megfelelő benzilhalogenidek (előnyösen klór, vagy bróm) és megfelelő szubsztituált-trialkil-aminok reagáltatásával oldószer jelenlétében 20 – 150 °C-on.

A különböző benzil-trialkil-ammónium sók előállításával már a múlt század második felében elkezdtek foglalkozni.

Elsőként a benzil-trietil-ammónium-klorid és jodid előállítását 1877-ben Ladenburg és Struve írják le, ők trietil-amint és benzilkloridot zárt csőben 100 °C hőmérsékleten melegítenek. (Berichte der Deutch. Chem. Ges. *10*. 312. old.). Később 1891-ben Collie és Schryver benzil-trimetil-ammónium-kloridot úgy állítanak elő, hogy trimetil-amint és benzil-kloridot abszolút etanolban forralnak. (J. Chem. Soc. *57*. 778. old.)

Ezután egyre több benzil-trialkil-ammónium sót állítottak elő. A kvaterner halogén sókat kétféle módszerrel állítják elő a szerzők; vagy trialkil-amint reagáltatnak benzil-halogeniddel, vagy benzil-dialkil-amint alkil-halogeniddel.

A következőkben megadjuk néhány, általunk is vizsgált benzil-trialkil-ammónium halogenid első publikációját.

Hildebrandt a benzil-trimetil-ammónium-bromidot trimetil-amin és benzil-bromid reakciójával állítja elő, míg a benzil-trimetil-ammónium-jodidot benzil-dimetil-amin és metil-jodid reakciójával állítja elő (Beiträge zur Chemischen Physiologie und Pathologie, *9*. 477. old.).

A trietil-benzil-ammónium-bromidot később Flager és Maruel benzil-dietil-amin és etil-bromid reakciójával állítja elő benzolban, 100 °C hőmérsékleten [J. Am. Chem. Soc. *48*. (1923). 2697. old.].

Kantor és Hauser benzil-bromid és tripropil-amin reakciójával benzil-tripropil-ammónium-bromidot, míg benzil-bromid és tributil-amin reakciójával benzil-tributil-ammónium-bromidot állít elő [J. Am. Chem. Soc. *73*. (1951) 4122. old.].

Marvel, Scott és Amstutz tributil-amint és benzil-kloridot forralva benzolban állít elő benzil-tributil-ammónium-kloridot ([J. Am. Chem. Soc. *51*. (1929) 3640. old.].

Benzil-triallil-ammónium-bromidot állít elő Butler és Bunch diallil-benzil-amin és allil-bromid keverékét aceto-fenonban melegítve [J. Am. Chem. Soc. *71*. (1949) 3120. old.].

Emde és Schellbach metil-allil-benzil-amin és propil-klorid keverékét vízfürdőn melegítve metil-propil-allil-benzil-ammónium-kloridot állít elő (Archiv der Pharmazie, *249*. 117. old.).

Hazard, Corteggiani és Renard benzil-dietil-amin és metil-jodid reakciójával metil-dietil-benzil-ammónium-jodidot készít [Compt. Rend. Acad. Sci. *227*. (1948) 1180 old.].

Kuhn, Jerchel és Westphal metil-dibutil-amint és benzil-kloridot 110 °C hőmérsékleten melegítve metil-dibutil-benzil-ammónium-kloridot, metil-dihexil-aminból és benzil-kloridból hasonlóan metil-dihexil-benzil-ammónium-kloridot állítanak elő [Ber. Deutsch. Chem. Ges. *73*. (1940) 1095. old.]

Dimetil-oktil-benzil-ammónium-kloridot Westphal és Jerchel dimetil-benzil-amin és oktil-klorid etanolban történő melegítésével [Ber. Deutsch. Chem. Ges. *73*. (1940) 1002. old.]; míg Tanaka dimetil-oktil-amin és benzilklorid reakciójával állít elő [J. Pharm. Soc. Japan. *63*. (1943) 585. old.].

Ingold és Patel dimetil-neopentil-amin és benzil-bromid reakciójával dimetil-neopentil-benzil-ammónium-bromidok (J. Chem. Soc. *1933*. 67. old.); Weizmann, Bergmann és Haskelberg dimetil-benzil-amin és 2-etil-hexil-jodid nitrobenzol oldószerben való melegítésével dimetil (2-etil-hexil)-benzil-ammónium-jodidot (Chem. and Ind. *1937*. 582. old.), míg King és Work nonil-benzil-amin és etil-jodid reakciójával dietil-nonil-benzil-ammónium-jodidot állított elő (J. Chem. Soc. *1942*. 401. old.).

A benzil-trialkil-ammónium sók anionja nemcsak halogén ion lehet.

Schlegel ekvivalens mólnyi benzil-trimetil-ammónium-kloridot és perklórsavat vizes oldatból kristályosítva benzil-trimetil-ammónium-perklorátot nyert [Ber. Deutsch. Chem. Ges. *64*. (1931) 1739. old.]; ugyanebben a cikkében benzil-trimetil-ammónium-benzolszulfonát előállítását is leírja dimetil-benzil-amin és metil-benzol-szulfonát éterben történő reakciójával.

Az (I) általános képletű vegyületekkel rokon, de szubsztituált benzil- vagy fenil-trialkil-ammónium-sók növekedésszabályzó hatása ismert.

Ilyen például a dietil-metil-(2-fenilalkil)-ammónium-jodid (U.S. Pat. No 3 539 632). A tetraizopentil-ammónium-bromid és -klorid védelmet a 3 580 716 sz. U.S. szabadalmi leírat biztosítja. A (rövidebb szénláncú alkil-karboxi-benzil) trialkilammónium csoportot a 3 923 495 számú, míg a tributil-2,4-diklórbenzil-ammónium-kloridot a 3 218 356 sz. U.S. szabadalmi leírat védi. Különböző tetraalkilammónium-sókat véd a 2 740 744 az. U.S. szabadalmi leírat is.

Szubsztituált benzil trialkil ammónium halogenideket írnak le a 2 772 310 sz U.S. szabadalmi leírásban, míg a 3 277 118 sz. U.S. szabadalmi leírás pedig különböző kvaterner ammónium fluoridok védelmét biztosítja.

Növekedésszabályozó hatást írtak le a di- és trimetil (cikloalkil- vagy alkenil)-ammónium-sók esetében is a 3 884 670 sz. U.S. szabadalmi leiratban. Hasonló kémiai szerkezetű és biológiai hatású vegyületek védelmét biztosítja a 2 415 981 sz. NSZK szabadalom is. Szintén növekedésszabályzó hatással bíró 3-trifluorometil-benziltrialkilammónium-sókat ír le a 4 343 647 sz. U.S. szabadalom.

A fenti szabadalmi közlemények mellett a szakirodalomból is ismert a különböző szubsztituált benzil-trialkilammónium- és foszfónium sók növekedésszabályzó hatása [Preston és Link (1958) Plant Physiol. 33. melléklet Downing, Felton és Melton (1964) Abst. Am. Soc. Horticul. Sci. 25 – 28 Aug, p. 471. Amherst, Massachusetts. Chamberlain és Wain (1976) Annals of Applied Biology 82, 589 – 596.].

Egy szubsztituált benziltrialkilammónium-só, a 4-klór-benziltributilammónium bromid növekedésszabályzó hatását vizsgálva Farrahi-Aschtiani, Taylor és Wain (1977) Ann. appl. Biol. 85, 277–286. és Lucas, Milbourn és Taylor (1977) Journal of Horticultural Sci. 52, 239–244. megállapítják, hogy a vizsgált vegyület csökkentette a bab internódiumainak hosszát, a transpirációt és növelte a termést.

Mind az idézett szakirodalmi hivatkozások, mind pedig a felsorolt szabadalmak közös jellemzője, hogy a szubsztituált benzil-trialkil-ammónium-sókat olyan vegyületekként írják le, amelyek csökkentik a növény magasságát és a levélfelületet, serkentik a virágzást, hatásukra a levélben feldúsul a klorofill, csökken a transpiráció, és mindezek eredőjeként növekedhet a termés.

Hátrányuk a szubsztituált benzil-trialkil-ammónium-sóknak azonban az, hogy használatuk rendkívül kockázatos. A növények osztogenézisének csak igen rövid szakaszában permetezhetők ki, és igen szűk az a dózistartomány, amelyen belül a növények nem károsodnak.

Így az előzőekben ismertetett kedvező fiziológiai hatásuk ellenére sem tudtak a mezőgazdasági gyakorlatban széles körűen elterjedni.

Ismerve a szubsztituált benzil-trialkil-ammóniumsóknak a növényekre gyakorolt kedvező és kedvezőtlen hatását, üvegházi és szántóföldi vizsgálatokat állítottunk be olyan szubsztituálatlan benzil-trialkil-ammónium-sókkal, amelyek kémiailag ismertek, de növényi növekedést szabályzó felhasználásuk ismereteink szerint ezidáig nem történt meg. Azt a meglepő eredményt kaptuk, hogy a szubsztituálatlan benzil-trialkil-ammónium-sókkal kezelt növények magassága nő, a levelek nagysága nem csökken, sőt növekedik. A levelek klorofill koncentrációja nem változik. Hasonló a két vizsgált vegyületcsoport hatása abban, hogy mindkettő serkenti a virágzást.

Míg ez a szubsztituált benzil-trialkil-ammóniumsók esetében csak abban nyilvánul meg, hogy a növények virágzása korábban kezdődik, a szubsztituálatlan benzil-trialkil-ammónium-sók hatására több virág is képződik a növényeken. Lényeges különbséget találtunk a találmány szerinti vegyületek javára akkor is, amikor a növényeket az ontogenezis különböző szakaszaiban permeteztük a vizsgált készítmények különböző dózisaival. Megállapítottuk, hogy a termesztett növények (pl. szója, őszi búza, napraforgó) minden fenológiai stádiumban toleránsabb a találmány szerinti szubsztituálatlan benzil-trialkil-ammónium-sókkal szemben. A növények nem reagáltak terméscsökkenéssel, vagy fitotoxikus tünetekkel akkor sem a találmány szerinti vegyületekkel történő permetezésekre, ha azokat túladagoltuk, vagy az optimális hatás kifejtéséhez legkedvezőbb fenológiai stádiumon túl juttattuk ki. A szubsztituált benzil-trialkil-ammónium-sók esetében ilyen mértékű toleranciát, amely egy vegyület biztonságos alkalmazhatóságának feltétele, nem tapasztaltunk.

A találmány szerinti (I) általános képletű vegyületek mint növekedésszabályzók önmagukban, vagy egyéb növekedésszabályzó hatású peszticidekkel összekeverve egymenetben, vagy külön-külön is használhatók, elsősorban a C_3-as növények esetében azok levélfelületére permetezve a vegetatív és/vagy generatív fejlődési szakaszukban.

Az (I) általános képletű vegyületeket a növények a talajból is felvehetik. Az beépülve a gyökérbe, vagy a föld alatti gyökér-, illetve származásokba fejti ki növekedésszabályozó hatását.

Az (I) általános képletű vegyületek mennyiségét elsősorban a növény faja, fajtája, fejlettségi állapota, kondíciója, és minden olyan tényező befolyásolja, amely a növényre hatással van, illetve amelyek szakember számára közismertek, vagy szakismerete alapján könnyen megismerhetők.

Az (I) általános képletű vegyületek legelőnyösebben a növények vegetatív és/vagy generatív fejlődési szakaszában alkalmazhatók 50–5000 g/ha, előnyösen 100–1000 g/ha mennyiségben a levélzetre permetezve.

Kedvező eredményre számíthatunk akkor is, ha a találmány szerinti vegyületeket a talajba sekélyen bedolgozzuk. A megfelelő hatás eléréséhez szükséges, hogy a felszínközeli hajszálgyökérzónában az aktív hatóanyag-koncentráció 0,5–50 tömegegységnyi legyen 1 000 000 tömegegységnyi talajra számolva.

Nem hagyható figyelmen kívül a találmány szerinti vegyületek hatása akkor sem, ha azokat a vetőmagvak csávázására használjuk fel. Előnyösen alkalmazhatók a találmány szerinti készítmények vetőmagcsávázásra, ha 100 kg vetőmaghoz 0,0005 g aktív hatóanyagot adunk. A találmány szerinti vegyületek vetőmagcsávázásra használt dózist 2,0 g aktív hatóanyag/100 kg vetőmagértékre emelve egyes növények esetében fitotoxikus tünetek figyelhetők meg, amelyek azonban a későbbi fejlődési szakaszokban megszűnnek.

A találmány szerinti készítményekben az (I) általános képletű vegyületek koncentrációja 0,1–90 tömeg%, előnyösen 0,1–50 tömeg%, célszerűen 10–20 tömeg%.

A találmány szerinti készítményekből szükség szerint hígítással állíthatók elő a közvetlenül felhasználható termékek. A találmány szerinti készítménynek tekintjük a felhasználás előtt közvetlenül a tartályban, vagy a permetező készülékben összekevert – növekedésszabályzó és a termés mennyiségét és minőségét kedvezően befolyásoló készítményekből előállított, és kívánt esetben hígított készítményeket is.

A találmány szerinti készítmények lehetnek a mezőgazdasági gyakorlatban szokásos szilárd, vagy folyékony készítmények, amelynek előállítását és alkalmazását a hatóanyag(ok) fizikai és kémiai tulajdonságai lehetővé teszik. A készítmények a hatóanyagokat a mezőgazdaságilag elfogadható szilárd vagy folyékony hordozóanyaggal, valamint szükséges esetben felületaktív anyaggal együtt tartalmazzák.

A készítmények tartalmazhatnak olyan adalékanyagokat is, melyek a hatás kifejtését kedvezően befolyásolják, pl. a hatóanyagok bomlását csökkentik, vagy az alkalmazását megkönnyítik. Ilyen adalékok pl. a védőkolloidok, sűrítőanyagok, tapadást elősegítő anyagok, ragasztóanyagok, stabilizátorok, vagy adszorpciós képességű szilárd hordozók.

Hordozóanyagként bármely mezőgazdaságilag elfogadható természetes, vagy mesterséges eredetű szerves vagy szervetlen anyag alkalmazható.

Szilárd hordozóanyagként agyagásvány, talkum kréta, gipsz, cukor, só, szóda, műtrágya, mesterséges vagy természetes szilikát, kovasav, dolomit, kaolin, növényi vagy algaőrlemény, keményítő stb. alkalmazható. Folyékony hordozóanyagként víz, alkoholok, észterek, ketonok, ásványolaj-frakciók, aromás, alifás, vagy ciklikus szénhidrogének, halogénezett szénhidrogének, dimetilszulfoxid stb. használható.

A felületaktív anyag, emulgeálószer, diszpergálószer vagy nedvesítőszer lehet, amely ionos és/vagy nem ionos jellegű.

Példaképpen megemlítjük a ligninszulfonsav sóit, a fenolszulfonsav és a naftalinszulfonsav sóit, etilénoxid, zsíralkoholok és zsírsavak, vagy zsírsavamidok polikondenzációs termékeit, aril-alkil szulfonátokat, szubsztituált fenolokat, így alkil-fenolokat, aril-fenolokat. A találmány szerinti szilárd készítmények porok, porozószerek vagy granulátumok lehetnek.

A folyékony készítmények, azaz folyékony alakban alkalmazott készítmények, oldatok emulgeálható koncentrátumok, emulziók, tömény szuszpenziók, nedvesíthető porok, permetporok, vagy paszták lehetnek.

A találmány szerinti készítmények más növényvédőszerekkel, így gyomirtószerekkel, kártevőirtó szerekkel, gomba- és baktériumölő szerekkel, növényi növekedésszabályzókkal, a termés mennyiségét és minőségét kedvezően befolyásoló egyéb készítményekkel együtt is alkalmazhatók.

Általában minden olyan növényvédőszer alkalmas az együttes felhasználáshoz, amely a szubsztituálatlan benziltrialkil-ammónium-sókkal kémiailag összeférhető, és egymás biológiai hatását nem rontják.

Az egyes hatóanyagok alkalmazott mennyisége olyan, hogy a leghatásosabb, kívánt reguláló hatást érjük el.

A készítmények kijuttatása adott esetben megfelelően hígított formában, szokásos módszerekkel és eszközökkel valósítható meg; pl. permetezéssel, porlasztással, kiszórással, porozással.

A találmány részleteit a következő kiviteli példák során mutatjuk be.

Az 1. táblázatban szereplő vegyületeket ismert eljárással állítottuk elő. A jellemző előállítási utakat példákkal mutatjuk be.

A benzil-trialkil-ammónium-halogenidek közül a klorid- és bromidsókat trialkil-amin és a megfelelő benzil-halogenid reagáltatásával nyertük. A vegyületek olvadáspontja megfelelt az irodalmi adatoknak.

1. példa

Benzil-tributil-ammónium-klorid előállítása

92,68 g (0,5 mol) tributil-amin és 63,29 g (0,5 mol) benzil-klorid keveréket 250 ml acetonitrilben 10 órán keresztül forraltuk. A reakció végén (vékonyréteg-kromatográfiás vizsgálat szerint a benzil-klorid teljesen eltűnt) az oldószert vákuumban, forgó filmbepárlóban ledesztilláltuk, a kapott fehér, szilárd terméket kevés dietil-éterrel mostuk, majd vákuum szárítószekrényben szárítottuk. Ily módon 148 g fehér, mikrokristályos anyagot nyertünk (94,9% hozam), melynek olvadáspontja 154–155 °C volt.

2. példa

Benzil-tripropil-ammónium-bromid előállítása

71,5 g (0,5 mol) tri-propil-amin és 85,5 g (0,5 mol) benzil-bromid keverékét 200 ml kloroformban 6 órán keresztül forraltuk. A reakció végén az oldószert vákuumban, forgó filmbepárlóban ledesztilláltuk. Ily módon 153 g fehér, mikrokristályos anyaghoz jutottunk, melynek olvadáspontja 187–188 °C volt.

Fenti példákhoz hasonlóan állítottuk elő az 1. táblázatban szereplő többi ammónium-klorid és -bromid vegyületeket.

A kvaterner ammónium-jodid vegyületeket benzil-dialkil-amin és alkil-jodid reakciójával állítottuk elő.

3. példa

Benzil-trimetil-ammónium-jodid előállítása

27 g (0,2 mol) benzil-dimetil-amint oldottunk 200 ml absolut etanolban, hozzáadtunk 28,38 g (0,2 mol) metil-jodidot, és a reakciókeveréket 5 órán keresztül forraltuk.

A reakció végén az alkoholt vákuumban forgó filmbepárlóban ledesztilláltuk. Ily módon 53,2 g sárgásfehér anyagot nyertünk (96% hozam).

Kevés anyagot absolut etanolból átkristályosítottunk, vákuum-szárítószekrényben szárítva fehér, kristályos terméket nyertünk, olvadáspontja 179–180 °C volt (bomlik).

Hasonló módon állítottuk elő az 1. táblázatban leírt többi kvarter ammónium-jodidot.

4. példa

Benzil-trimetil-ammónium-benzol-szulfonát előállítása

27 g (0,2 mol) benzil-dimetil-amint és 34,4 g (0,2 mol) metil-benzolszulfonátot 250 ml éterben 3 napon át forralás közben kevertettük. A reakció végén az éter nagy részét vákuumban, forgó filmbepárlóban ledesztilláltuk, a kivált fehér kristályos anyagot kiszűrtük, és vákuum-szárítószekrényben szárítottuk. 54 g (88% hozam) fehér kristályos anyagot kaptunk.

Az anyag egy részét acetonból átkristályosítottuk, a kapott termék olvadáspontja 135–137 °C volt.

Az általunk előállított, I. általános képletű vegyületeket az 1. sz. táblázat tartalmazza.

5. példa

Vízzel keverhető koncentrátum

25 tömeg%	I. ált. képlet szerinti hatóanyag, *tri-n-propil-benzil-ammónium-klorid*
5 tömeg%	polioxietilén(20)szorbit-monolaurát (Tween 20)
70 tömeg%	víz
100 tömeg%	

6. példa

Emulgálható koncentrátum

8 tömeg% (I) ált. képlet szerinti hatóanyag, *trimetil-benzil-ammónium-klorid*
5 tömeg% emulgálószer, pl. - (4 - (1,1,3,3 - tetrametil - butil) - fenil) -, - hidroxi - poli - (oxi - 1,2 - etándiol) (Triton X-100)
27 tömeg% dimetilformamid
60 tömeg% metilénklorid
100 tömeg%

7. példa

Nedvesíthető porkészítmény

90 tömeg% (I) ált. képlet szerinti hatóanyag, *tri-n-butil-ammónium-klorid*
3 tömeg% diszpergálószer, pl. magnézium-lauril-szulfát
3 tömeg% emulgálószer, pl. nátrium-oleil-metil-taurid (Arkopon T)
4 tömeg% kolloid szintetikus szilikát
100 tömeg%

8. példa

Porozószer

5 tömeg% (I) ált. képlet szerinti hatóanyag; *dimetil-neopentil-benzil-ammónium-bromid*
5 tömeg% kolloid szintetikus szilikát
90 tömeg% talkum
100 tömeg%

9. példa

Granulátum

0,1 tömeg% (I) általános képlet szerinti hatóanyag, *tri-n-butil-benzil-ammónium-klorid*
99,9 tömeg% attapulgit típusú anyag
100 tömeg%

10. példa

A tri-n-butil-benzil-ammónium-klorid gyökéren keresztüli hatásának vizsgálata

12 cm átmérőjű műanyag cserepekbe 200 g légszáraz csernozjom barna erdőtalajt töltöttünk.

A talajt 50 ml tri-n-butil-benzil-ammónium-klorid vizes oldatával öntöztük be.

Az oldat koncentrációja az alábbiak szerint változott:

1. 0 mg/l tri - n - butil - benzil - ammónium - klorid,
2. 0,625 mg/l tri - n - butil - benzil - ammónium - klorid (0,031 25 mg hatóanyag/cserép),
3. 1,250 mg/l tri - n - butil - benzil - ammónium - klorid (0,062 5 mg hatóanyag/cserép),
4. 2,500 0 mg/l tri - n - butil - benzil - ammónium - klorid (0,125 0 mg hatóanyag/cserép),
5. 5,000 mg/l tri - n - butil - benzil - ammónium - klorid (0,250 0 mg hatóanyag/cserép),
6. 10,000 mg/l tri - n - butil - benzil - ammónium - klorid (0,500 0 mg hatóanyag/cserép),
7. 20,000 mg/l tri - n - butil - benzil - amónium - klorid (1,000 mg hatóanyag/cserép).

Sor-szám	R^1	R^2	R^3	Anion	Vegyület neve	Olvadáspont °C
1.	CH_3	CH_3	CH_3	Cl^-	Benzil-trimetil-ammónium-klorid	236 – 239 °C
2.	CH_3	CH_3	CH_3	Br^-	Benzil-trimetil-amónium-bromid	231 – 233
3.	CH_3	CH_3	CH_3	J^-	Benzil-trimetil-ammónium-jodid	179 – 180
4.	CH_3	CH_3	CH_3	ClO_4^-	Benzil-trimetil-ammónium-perklorát	125 – 127
5.	CH_3	CH_3	CH_3	$C_6H_5SO_3^-$	Benzil-trimetil-ammónium-benzol szulfonát	135 – 137
6.	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	Cl^-	Benzil-trietil-ammónium-klorid	183 – 185
7.	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	Br^-	Benzil-trietil-ammónium-bromid	194 – 195
8.	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	J^-	Benzil-trietil-ammónium-jodid	168 – 170
9.	$_nC_3H_7$	$_nC_3H_7$	$_nC_3H_7$	Cl^-	Benzil-tripropil-ammónium-klorid	195 – 196
10.	$_nC_3H_7$	$_nC_3H_7$	$_nC_3H_7$	Br^-	Benzil-tripropil-ammónium-bromid	187 – 188
11.	$_nC_4H_9$	$_nC_4H_9$	$_nC_4H_9$	Cl^-	Benzil-tributil-ammónium-klorid	154 – 155
12.	$_nC_4H_9$	$_nC_4H_9$	$_nC_4H_9$	Br^-	Benzil-tributil-ammónium-bromid	173 – 175

5

A cserepekbe 5-5 db napraforgó (Helianthus annus) vetettünk, majd a talajt 70%-os vízkapacitásig töltöttük fel.

A cserepeket klímakamrába helyeztük, ahol a megvilágítás hossza 16 óra, a relatív páratartalom 75%, a nappali hőmérséklet 23 °C, az éjszakai pedig 16 °C volt. Két héttel a vetés után a növényeket kimostuk a talajból. Ezt követően a gyökereket 1/4-szeres hígítású Hougland-tápoldatban áztattuk, hogy a gyökéren maradt talajszemcséket véglegesen eltávolítsuk. A növényeket a mosás után 20 ml-es kémcsövekbe helyeztük, amelybe előzőleg 15 ml Hougland-tápoldatot öntöttünk.

A kémcsövek nyílását lágy poliuretán habbal zártuk le a párolgás megakadályozása és a növények támasztása céljából.

A kémcsöveket homokba helyeztük és azokat 48 óráig árnyékolt üvegházban tartottuk. Meghatároztuk a növénymagasságot és a tápoldatfogyást.

2. táblázat

A tri-n-butil-benzil-ammónium-klorid gyökéren keresztüli hatása a magasságra és a tápoldatfelvételre

Kezelések sorszáma	Növénymagasság 16 nappal a kezelés után		Tápoldatfogyás	
	cm	%	Ml	%
1.	8,57	100	6,24	100
2.	9,63	112	6,59	106
3.	10,28	120	7,13	114
4.	9,16	107	6,32	101
5.	8,03	94	5,27	84
6.	6,24	73	4,59	74
7.	4,39	51	3,62	58

Megállapítható, hogy a tri-n-butil-benzil-ammónium-klorid gyökéren keresztüli hatással is bír.

A vegyület 625 – 2500 mg/l koncentrációban, illetve 0,003 125 – 0,125 0 mg hatóanyag/cserép dózisban növelte a magasságot, a magasság, illetve a tömeg növekedésével párhuzamban növekedett a tápoldatfelvétel is.

Növelve a koncentrációt mind a magasság, mind pedig a tápoldatfelvétel csökkent.

11. példa

A tri-n-butil-benzil-ammónium-klorid hatásának vizsgálata csávázószerként

Pi 3901 hibridkukorica vetőmagvakat csáváztunk az alábbi módon formált tri-n-butil-benzil-ammónium-kloriddal:

10 tömeg% tri - n - butil - benzil - ammónium - klorid,
5 tömeg% polioxietilén (20) szorbitán monolaurát (Tween 20)
85 tömeg% etanol.

A kezelések az alábbiak voltak:

1. Kezeletlen kontroll,
2. tri - n - butil - benzil - ammónium - klorid 20 mg/100 kg vetőmag,
3. tri - n - butil - benzil - ammónium - klorid 200 mg/100 kg vetőmag,
4. tri - n - butil - benzil - ammónium - klorid 2000 mg/100 kg vetőmag,
5. tri - n - butil - benzil - ammónium - klorid 20 g/100 kg vetőmag,
6. tri - n - butil - benzil - ammónium - klorid 200 g/100 kg vetőmag.

A készítményt úgy hígítottuk, hogy minden esetben 2 l oldat kerüljön 100 kg vetőmagra. Minden kezeléshez 500-500 g vetőmagot csáváztunk le a fentiekben megadott hatóanyag-mennyiséget tartalmazó csávázólé arányosan csökkentett dózisával.

Szárítás után 25 – 25 db szemet nedves homokkal töltött 100 mm-es átmérőjű Petri-csészébe helyeztünk, és a berakástól számított 6. napon megszámoltuk a kicsírázott szemek arányát. A vizsgálatot 4 ismétlésben végeztük.

3. táblázat

A tri-n-butil-benzil-ammónium-klorid hatása a kukorica csírázására

Kezelések sorszáma	Csírázási % a 6. napon a kontroll %-ában
1.	100
2.	100
3.	125
4.	125
5.	145
6.	0

A kukorica csírázását 200 mg – 20 g/100 kg dózisban a tri-n-butil-benzil-ammónium-klorid 25 – 45%-kal serkentette. 200 g/100 kg értékre emelve a dózist már teljes csírázásgátlást mértünk.

12. példa

A tri-n-alkil-benzil-ammónium-klorid posztemergens hatásának vizsgálata szójában üvegházi körülmények között

12 cm átmérőjű műanyagcserepekbe légszáraz csernozjom barna erdőtalajt töltöttünk. A cserepekbe 5-5 db Ewans-fajtájú szóját vetettünk, amelyet kelés után 2-2 db-ra ritkítottunk úgy, hogy a megközelítően azonos fejlettségű növények maradtak meg.

A növényeket eltérő fenológiai fázisokban különféle tri-n-alkil-benzil-ammónium-klorid sókkal kezeltük.

A fenológiai stádiumok az alábbiak voltak:

- 1x3-leveles állapot,
- 2x3-leveles állapot,
- bimbózás-virágzás kezdete.

A vizsgált vegyületek az alábbiak voltak:
- tri-n-metil-benzil-ammónium-klorid (M),
- tri-n-etil-benzil-ammónium-klorid (E),
- tri-n-propil-benzil-ammónium-klorid (P),
- tri-n-butil-benzil-ammónium-klorid (B).

A hatóanyagokat az alábbi módon formáltuk:

10 tömeg% tri - n - alkil - benzil - ammónium - klorid,
5 tömeg% polioxietilén (20) sorbitán monolaurát (Tween 20),
85 tömeg% etanol.

A vizsgálat során az állománymagasságot, hüvelyszámot és a nyers hüvelytömeget értékeltük.

4. táblázat

A tri-n-etil-, propil-, butil-benzil-ammónium-klorid hatása a vizsgált minőségi mutatókra az 1-szer 3-leveles kori kezelés alapján

Kezelés h.a. g/ha		Állomány-magasság	Hüvely-szám	Hüvely-tömeg
		a kontroll %-ában kifejezve		
E	50	101,7	117	125
E	100	106,3	115	125
E	200	101,0	112	112
E	400	100,3	121	121
P	50	98,4	82	78
P	100	97,5	109	95
P	200	104,0	111	110
P	400	100,0	113	116
B	50	94,6	91	95
B	100	86,3	111	100
B	200	88,2	121	111
B	400	82,4	85	75

Értékelés: a kezelést követő 34. napon.

5. táblázat

A tri-n-etil-, propil-, butil-benzil-ammónium-klorid hatása a vizsgált minőségi mutatókra a 2-szer 3-leveles kori kezelés alapján

Kezelés h.a. g/ha		Állomány-magasság	Hüvely-szám	Hüvely-tömeg
		a kontroll %-ában kifejezve		
E	62,5	100,9	99,0	88
E	125	102,6	107,3	113,2
E	250	99,7	99,1	92,5
E	500	99,7	99,3	94,3
P	62,5	103,1	109,3	125,2
P	125	104,8	107,4	118,9
P	250	103,7	116,3	106,9
P	500	106,6	109,7	104,4
B	62,5	96,2	89,5	81,1
B	125	100,0	115,3	109,6
B	250	106,2	119,3	123,8
B	500	100,0	101,5	98,6

Értékelés a kezelést követő 30. napon.

6. táblázat

A tri-n-metil-, etil-, propil-, butil-benzil-ammónium-klorid hatása a vizsgált mennyiségi mutatókra bimbózás-virágzás kezdetén kipermetezve

Kezelés h.a. g/ha		Állomány-magasság	Hüvely-szám	Hüvely-tömeg
		a kontroll %-ában kifejezve		
M	100	95,9	102,0	111,6
M	400	99,5	106,9	118,5
E	100	99,5	109,8	105,5
E	400	96,8	98,0	98,6
P	100	99,5	102,5	109,1
P	400	102,3	95,4	95,1
B	100	100,5	105,6	108,4
B	400	103,2	109,5	110,6

Értékelés a kezelést követő 23. napon történt.
A permetlé mennyisége minden vizsgálat esetén 500 l/ha volt.

A különféle tri-n-alkil-benzil-ammónium-klorid-sók üvegházi körülmények között az 1-szer 3-leveles kori tri-n-butil-benzil-ammónium-klorid kivételével nem csökkentették, inkább kisebb mértékben növelték a szója magasságát.
A magasságnövekedéshez rendszerint a hüvelyszám növekedése társult, sőt a nyers hüvelytömeg is növekedett.

7

A különböző tri-n-alkil-benzil-ammónium-klorid származékok közül a tri-n-butil-benzil-ammónium-klorid hatását szántóföldön kisparcellás körülmények között is vizsgáltuk szójában.

Vizsgálati körülmények:
Talajtípus: réti csernozjom.
Elővetemény: őszi árpa.
Műtrágyázás: N 65 kg/ha (ammónium-nitrát),
P_2O_5 110 kg/ha,
K_2O 178 kg/ha.
Gyomirtás: 2,6 - dinitro - N,N - dipropil - 4 - trifluor - metil - anilin 1040 g/ha + N - (p - bróm - fenil) - N' - metil - N' - metoxi - karbamid 1000 g/ha.
Fajta: Pioneer 1667.
Tőszám: 320 000 tő/ha.
Parcellaméret: 2 × 10 m.
Permetlé-mennyiség: 220 l/ha.
Kezelési időpont: bimbózás kezdete.
Kezelések:
1. kezeletlen kontroll,
2. tri-n-butil-benzil-ammónium-klorid 125 g/ha,
3. tri-n-butil-benzil-ammónium-klorid 250 g/ha,
4. tri-n-butil-benzil-ammónium-klorid 500 g/ha.

A tri-n-butil-benzil-ammónium-klorid 7 – 17%-kal növelte a szója termését 125 – 500 g/ha dózisban kipermetezve. A nagyobb növekedést (16 – 17%) a kisebb dózisnak (125 – 250 g/ha) esetén mértük.

13. példa

A tri-n-butil-benzil-ammónium-klorid hatása borsóban (Pisum satinum).

A vizsgálatot szántóföldön, kisparcellás körülmények között végeztük.

Vizsgálati körülmények:
Talajtípus: réti csernozjom.
Elővetemény: cukorrépa.
Műtrágyázás: N 80 kg/ha (ammónium-nitrát),
P_2O_5 150 kg/ha,
K_2O 150 kg/ha.

Gyomirtás: 2,6 - dinitro - N,N - dipropil - 4 - trifluor - metil - anilin 780 g/ha.
Fajta: smaragd.
Tőszám: 580 000 tő/ha.
Parcellaméret: 2 × 10 m.
Permetlé-mennyiség: 220 l/ha.
Ismétlés: 4.
Kezelési időpont: virágzás kezdete.
A permetlevet a 12. sz. példában leírt módon formált 10 tömeg% hatóanyagot tartalmazó készítményből készítettük el.
Kezelések:
1. kontroll,
2. tri-n-butil-benzil-ammónium-klorid 250 g/ha,
3. tri-n-butil-benzil-ammónium-klorid 500 g/ha,
4. tri-n-butil-benzil-ammónium-klorid 1000 g/ha,
5. tri-n-butil-benzil-ammónium-klorid 2000 g/ha,
6. tri-n-butil-benzil-ammónium-klorid 4000 g/ha.

7. táblázat

A tri-n-butil-benzil-ammónium-klorid hatása a szója termésére bimbózáskor kipermetezve

Kezelések g.h.a./ha	Termés t/ha (légszárazsúly)					Változás a kontroll %-ában
	1. ism.	2. ism.	3. ism.	4. ism.	Átlag	
1	4,15	4,20	4,40	4,25	4,25	100
2	5,01	4,90	4,90	4,85	4,95	116
3	5,00	5,03	4,90	4,96	4,97	117
4	4,53	4,65	4,50	4,53	4,55	107

8. táblázat

A tri-n-butil-benzil-ammónium-klorid hatása a borsó termésére, virágzás kezdetén kipermetezve

Kezelések g.h.a./ha	Termés t/ha (légszárazsúly)					Változás a kontroll %-ában
	1. ism.	2. ism.	3. ism.	4. ism.	Átlag	
1	4,64	4,36	4,58	4,26	4,46	100
2	5,14	5,36	5,07	4,95	5,13	115
3	5,41	5,29	5,60	5,30	5,40	121
4	4,53	4,29	4,61	4,07	4,37	98
5	4,01	3,78	4,00	3,85	3,91	87
6	3,29	3,46	3,35	3,09	3,29	74

Borsóban használva a tri-n-butil-benzil-ammónium-kloridot megállapítható, hogy 5000 g/ha dózisig virágzás kezdetén kipermetezve 15–21%-kal növeli a termést. Tovább növelve a kipermetezett mennyiséget, a vegyület terméscsökkenést okoz.

14. példa

A tri-n-butil-benzil-ammónium-klorid (B) és a tri-n-propil-benzil-ammónium-klorid (P) hatásának vizsgálata gyapotban (Gossypium hirsitum)

A vizsgálatot üvegházban, Acala fajtával végeztük. A kezeléseket a gyapot bimbózásának kezdetén és virágzás kezdetén végeztük. Egy-egy kezelést 12-12 db növény reprezentált.

A kezelések az alábbiak voltak:

Bimbózás kezdete:

1. kezeletlen kontroll,
2. B. 62,5 g h.a./ha,
3. B. 125 g h.a./ha,
4. B. 250 g h.a./ha.

Virágzás kezdete:

1. kezeletlen kontroll,
2. B. 62,5 g h.a./ha,
3. B. 125 g h.a./ha,
4. B. 250 g h.a./ha,
5. P. 62,5 g h.a./ha,
6. P. 125 g h.a./ha,
7. P. 250 g h.a./ha.

A lémennyiség 250 l/ha volt. A permetlé elkészítéséhez a 12. példában leírt módon formált készítményeket használtuk fel, amelyek 10 tömeg% hatóanyagot tartalmaztak.

Az értékelést az első kezelést követő 40., illetve a 2. kezelést követő 20. napon végeztük.

9. táblázat

A tri-n-butil-benzil-ammónium-klorid (B) és a tri-n-propil-benzil-ammónium-klorid (P) hatása a gyapot virág- és gubóképződésére

Fenofázis	Kezelés jele	Virág db/növény	Gubó db/növény	Össz. db	Eltérés a kontroll %-ában
Bimbózás kezdete	1	3	6	9	100
	2	3	4	7	78
	3	5	10	15	167
	4	4	6	10	111
Virágzás kezdete	1	6	3	9	100
	2	4	3	7	78
	3	5	5	10	111
	4	4	7	11	122
	5	2	5	7	78
	6	6	8	14	155
	7	6	10	16	178

A vizsgálat eredménye úgy értékelhető, hogy mindkét vegyület aktív befolyást gyakorol a gyapot termésképzésére.

15. példa

A vizsgálatok során összehasonlítottuk a tri-n-butil-benzil-ammónium-klorid és a DOWCO 391 kódszám alatt ismert 3 - trifluor - metil - benzil - tri - n - butil - ammónium - klorid hatását szójában, üvegházi körülmények között. A vizsgálat beállítása megegyezett a 12. példában leírtakkal, azzal az eltéréssel, hogy a vegyületeket csak bimbózás-virágzás kezdetén permeteztük ki.

A vegyületeket a 12. példában leírt készítmény formájában használtuk, és az értékelés az ott leírtak szerint történt.

10. táblázat

A tri-n-butil-benzil-ammónium-klorid (B) és a 3-trifluor-metil-benzil-tri-n-butil-ammónium-klorid (DOWCO 391) hatása a vizsgált mennyiségi mutatókra

Kezelés h.a. g/ha		Állomány-magasság	Hüvelyszám	Hüvelytömeg
		a kontroll %-ában kifejezve		
B	100	100,5	105,6	108,4
B	400	103,2	109,5	110,6
DOWCO 391	100	92,4	102,5	101,7
DOWCO 391	400	84,6	95,3	91,6

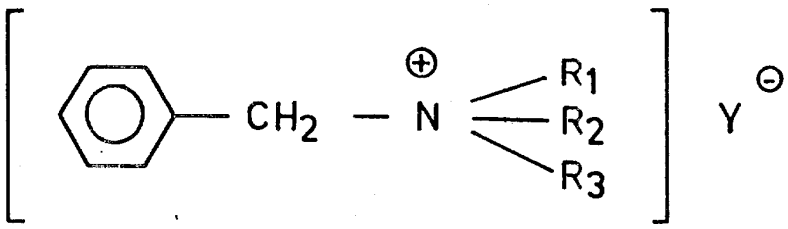
Összehasonlítva a találmány szerin vegyületet az ismert, de a gyakorlatban nem használt DOWCO 391-gyel, megállapítható, hogy a találmány szerinti vegyület hatékonysága meghaladja a standard kontrollét.

Szabadalmi igénypont

Készítmény termesztett növények, főként kalászos gabonák, pillangósok, napraforgó, kukorica és gyapot növekedésének szabályozására, amely mezőgazdaságilag elfogadható inert szilárd vagy folyékony hordozóanyagot, oldószert, előnyösen vizet, dimetil-formamidot, metilén-kloridot, illetve talkumot, attapulgitot, szintetikus kolloid szilícium-dioxidot, valamint adott esetben felületaktív anyagot, előnyösen polioxietilén-szorbit-monolaurátot (tetrametil-butil-fenil)-hidroxi-(poli-oxi-1,2-etándiol)-t, nátrium-oleil-metil-tauridot, és/vagy diszpergáló anyagot, előnyösen magnézium-lauril-szulfátot tartalmaz, *azzal jellemezve*, hogy a készítmény hatóanyagként 0,1 – 90 tömeg% mennyiségben (I) általános képletű benzil-trialkil-ammónium-sót – a képletben R^1, R^2 és R^3 azonos 1 – 6 szénatomot tartalmazó alkilcsoportot jelent, és Y jelentése valamely nem fitotoxikus anion, előnyösen halogénatom – tartalmaz.

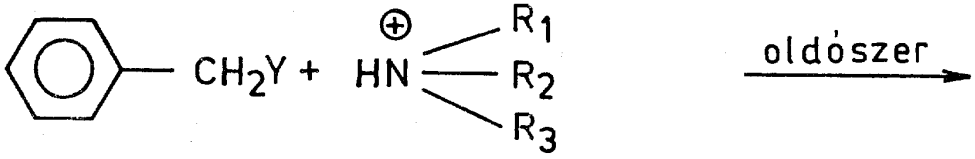
1 db rajz

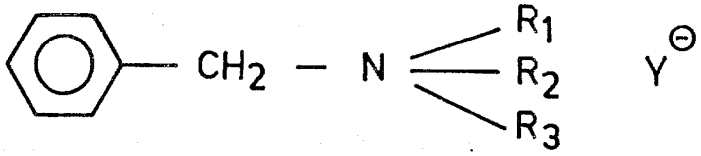
Nemzetközi osztályozás: A 01 N 33/12;
A 01 N 33/14



(I)

A. reakcióvázlat





B. reakcióvázlat

