

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT

(11) 151002 B

(21) Patentansøgning nr.: 3853/78

(51) Int.Cl.⁴ A 01 N 43/653

(22) Indleveringsdag: 31 aug 1978

(41) Alm. tilgængelig: 02 mar 1979

(44) Fremlagt: 12 okt 1987

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 01 sep 1977 DE 2739352

(71) Ansøger: *BASF AKTIENGESELLSCHAFT; Carl-Bosch-Strasse 38; 6700 Ludwigshafen, DE

(72) Opfinder: Costin *Rentzea; DE, Johann *Jung; DE, Hubert *Sauter; DE, Gerd *Heilen; DE, Bernd *Zehe; DE

(74) Fuldmægtig: Patentbureauet Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Middel og fremgangsmåde til regulering af plantevækst

(56) Fremdragne publikationer

FR off.g.skrift nr. 2374848

DK 151002 B

Opfindelsen angår et middel til regulering af plantevækst, hvilket middel indeholder visse β -azoly-l-ketoner eller disses salte eller metalkomplekser, samt en fremgangsmåde til regulering af plantevækst.

- 5 Det er kendt at anvende nitrogenholdige forbindelser, såsom chlorcholin-chlorid (CCC) (J. Biol. Chem. 235, 475 (1960)) til regulering af plantevæksten.

10 Plantevækstregulerende midler kan f.eks. udløse en reduktion af længdevæksten eller et kim-, knop- eller blomstringsudbrud til et tidspunkt, på hvilket nytteplanterne normalt ikke udviser en sådan tendens.

15 Desuden kan sådanne aktive stoffer forøge frostresistensen, fremme eller hæmme dannelsen af sideskud eller forårsage en afbladning eller et frugtfald, hvorved f.eks. en lettelse af høsten muliggøres. Af stor økonomisk betydning er især forhindringen af, at kornplanter "går i leje" før høsten ved hjælp af vækstregulerende midler.

20 Ved anvendelse af det kendte, ovenfor angivne ammoniumsalt som middel til regulering af plantevækst, f.eks. ved kornsorter, hvor man skal opnå en hæmmet vækst for at forhindre, at kornet går i leje, er virkningen ofte ikke tilstrækkelig.

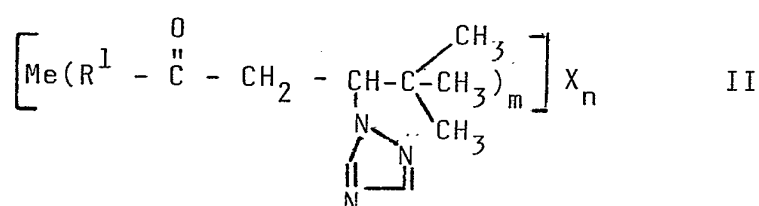
25 Det er opfindelsens formål at angive et middel til regulering af plantevækst, der udviser en bedre plantevæksthæmmende virkning end den plantevæksthæmmende virkning af de kendte midler til regulering af plantevækst.

30 Det har vist sig, at et middel til regulering af plantevæksten, der er ejendommeligt ved det i den kendetegnende del af krav 1 angivne, udviser en udmærket og forbedret plantevækstregulerende aktivitet og en fremragende planteforligelighed.

I overensstemmelse hermed er fremgangsmåden ifølge opfindelsen ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 2 angivne.

Salte er f.eks. hydrochlorider, bromider, sulfater, nitrater, phosphater, oxalater eller dodecylbenzensulfonater. Aktiviteten af saltene hidrører fra kationen, således at valget af anionen er vilkårligt.

Metalkomplekser er forbindelser med formlen



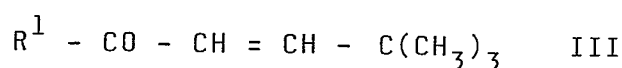
hvor

R^1 har den før angivne betydning, og Me er et metal, f.eks. kobber, zink, tin, mangan, jern, cobalt eller nikkel,

X er anionen af en uorganisk syre, og

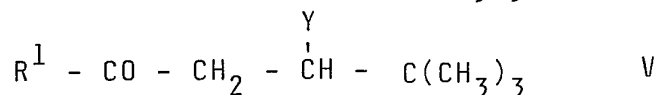
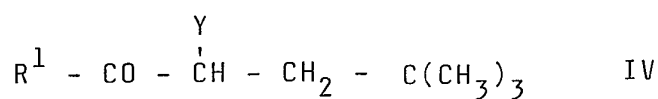
m og n betyder 1, 2, 3 eller 4.

Man kan fremstille β -azolyl-ketoner med formel I eller disse salte, når man omsætter α, β -umættede ketoner med formlen



hvor R^1 har den ovenfor angivne betydning, med 1,2,4-triazol, eventuelt i nærværelse af en basisk katalysator og eventuelt i nærværelse af et fortyndingsmiddel.

Denne fremstillingsmetode foretrækkes. Man kan også fremstille forbindelser med formel I, når man omsætter α -halogenketoner med formel IV eller β -halogenketoner med formel V



hvor

R^1 har den ovenfor angivne betydning, og

- 5 Y betyder halogen (Cl), med 1,2,4-triazol, eventuelt i nærværelse af et syrebindende middel og eventuelt i nærværelse af et fortyndingsmiddel. Omsætningen med en α -halogenketon gennemføres fortrinsvis i nærværelse af et syrebindende middel og foretages på den måde, at man primært fraspalter halogenbrinte, hvorved der opstår en α ,
 10 β -umættet keton, der sekundært omsættes til β -azolylketonen på den ovenfor angivne måde. På basis af de forbindelser med formel I, der er fremkommet i henhold til de ovenfor beskrevne metoder, kan man fremstille saltene
 15 med syrer.

Desuden kan man fremstille metalkomplekser med formel II, når man omsætter β -azolyl-ketoner med formel I med metallsaltene med formlen



- 20 hvor

Me, X og n har den ovenfor angivne betydning, og

a betyder 0, 1, 2, 3 eller 4, i nærværelse af et opløsningsmiddel.

- Omsætningen af α , β -umættede ketoner med 1,2,4-triazol i
 25 henhold til den før beskrevne metode gennemføres hensigtsmæssigt uden fortyndingsmiddel eller i et indifferent op-

løsningsmiddel, f.eks. methanol, ethanol, isopropanol, n-butanol, tetrahydrofuran, dioxan, toluen, xylen eller dimethylformamid ved temperaturer på ca. 0 til 100 °C, fortrinsvis 20 til 50 °C. Det er derved hensigtsmæssigt at tilsætte en alkalisk forbindelse, f.eks. natriumhydroxid, kaliumhydroxid, triethylamin eller N,N-dimethyl-cyclohexylamin i katalytisk mængde.

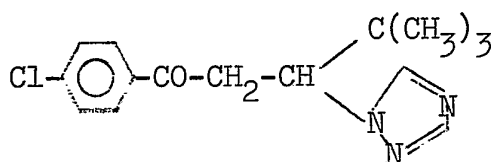
De som udgangsstoffer anvendte forbindelser III er kendt fra litteraturen og kan fremstilles af ketoner og aldehyder under anvendelse af sædvanlige metoder.

De til fremstilling af metalkomplekserne benyttede metalsalte er defineret alment ved formel VI. Her betyder Me fortrinsvis metallerne fra den I, II og IV til VIII sidegruppe af grundstoffernes periodiske system samt metallerne i II og IV hovedgruppe, især kobber, zink, tin, mangan, jern, cobalt eller nikkel.

Metalsaltene med formel VI er alment kendte, let tilgængelige forbindelser.

Til fremstilling af metalkomplekserne med formel II kommer alle med vand blandbare opløsningsmidler i betragtning. Hertil hører fortrinsvis methanol, ethanol, isopropanol, acetone, tetrahydrofuran og dioxan. Derved arbejder man i almindelighed ved temperaturer mellem 0 og 100 °C, fortrinsvis mellem 10 og 35 °C.

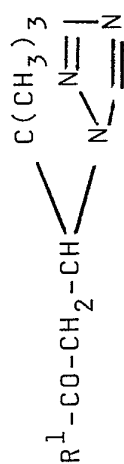
25 EKSEMPEL 1

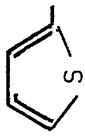
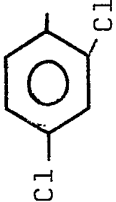


22,2 g 1-(4'-chlorphenyl)-4,4-dimethyl-penten-2-on-1,
11 g 1,2,4-triazol og 0,3 g kaliumhydroxid opløses i 200
ml ethanol og røres 6 timer ved 50 °C. Derpå afdestille-
5 res fortyndingsmidlet i vakuum, remanensen opløses i 250
ml methylenchlorid, og den organiske fase bliver vasket
to gange, hver gang med 100 ml vand. Den organiske fase
tøres derpå med natriumsulfat, frafiltreres og koncen-
treres. Remanensen holdes under omrøring med 75ml isooc-
10 tan, frasuges og tørres.

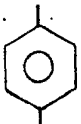
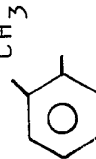
Man opnår 27,7 g (95% af den teoretiske mængde) 3-(1,2,4-
triazolyl-(1))-1-(4'-chlor-phenyl)-4,4-dimethyl-pentan-
1-on som hvide krystaller med smeltepunkt 113-115 °C. Det
tilsvarende hydrochlorid smelter ved 156-157 °C. På ana-
15 log måde fremstiller man de i den følgende tabel 1 anfør-
te forbindelser.

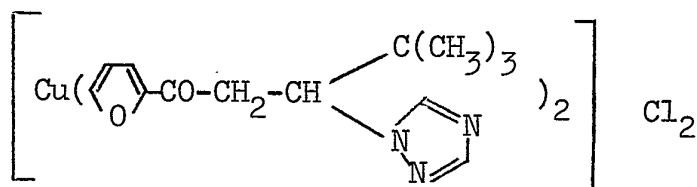
TABEL 1



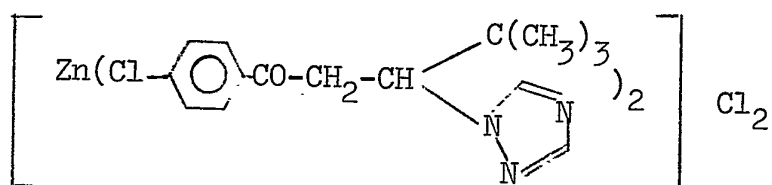
Eksempel nr.	R ¹	Smeltepunkt °C	Smeltepunkt °C (hydrochlorid)
2		104-106	
3		125-127	
4	C ₆ H ₅ -	160-162	206-208
5		70-72	112-114

TABEL 1

Eksempel nr.	R ¹	Smeltepunkt °C	Smeltepunkt °C (hydrochlorid)
6		128-130	142-143
7		81-83	
8		70-72	

EKSEMPEL 9

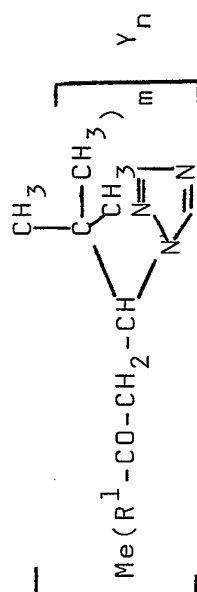
8,5 g kobberdichlorid ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) opløses i 100 ml ethanol og tildryppes under god omrøring langsomt til 24,7 g 3-(1,2,4-triazolyl(1))-1-(2'-furyl)-4,4-dimethyl-pentan-1-on opløst i 150 ml ethanol. Man rører videre i 3 timer ved stuetemperatur. De udfældede, turkisfarvede krystaller frafiltreres og eftervaskes med 25 ml iskold ethanol. Man opnår 30 g (95% af det teoretiske udbytte) bis-(3-(1,2,4-triazolyl(1))-1-(2'-furyl)-4,4-dimethyl-pentan-1-on)-kobber-(II)-chlorid med smeltepunkt 123-124 °C.

EKSEMPEL 10

6,8 g ZnCl_2 opløses i 50 ml ethanol og dryppes under omrøring langsomt til 29,1 g 3-(1,2,4-triazolyl(1))-1-(4'-chlorphenyl)-4,4-dimethyl-pentan-1-on opløst i 200 ml ethanol. Efter 2 timers omrøring ved stuetemperatur frasesuges de udfældede, farveløse krystaller, som eftervaskes med 25 ml iskold ethanol. Man opnår 26 g (80% af den teoretiske værdi) bis-(3-(1,2,4-triazolyl(1))-1-(4'-chlorphenyl)-4,4-dimethyl-pentan-1-on)-zink-(II)-chlorid med smeltepunkt 149-152 °C.

På tilsvarende måde kan man fremstille de i den følgende tabel 2 anførte metalkomplekser.

TABEL 2



Eksempel nr.	Me	R ¹	Y	n	m	Smeltepunkt °C
11	Cu		Cl	2'	2	208-210
12	Cu		Cl	2	2	215-218
13	Cu		Cl	2	2	155-157
14	Cu		Cl	2	2	213-215

De β -azolyktoner, der kan anvendes ifølge opfindelsen, egner sig ved talrige planter fremragende til regulering af væksten, hvilket især ytrer sig i en reduktion af længdevæksten. Virkningen og forligeligheden er bedre end ved
5 kendte vækstregulerende midler.

Forbindelserne med formel I og II kan også anvendes i forbindelse med andre plantebeskyttelsesmidler, dvs. sammen med herbicider, insekticider, men især også fungicider. Det har også i praksis vist sig fordelagtigt at foretage
10 en kombineret anvendelse med gødningsmidler, især sammenblanding med urinstof.

Den vækstregulerende virkning viser sig især ved korn, f.eks. hvede, rug, byg, ris og havre, men også ved dikotyle planter (f.eks. solsikker, tomater, vinranker, bomuld, raps) og forskellige pryplanter, såsom poinsettier og
15 hibiscus. De behandlede planter udviser en lavere vækst og alment en sammenklemt fremtoning end ubehandlede planter; desuden kan man iagttage en mørkere bladfarvning.

I henhold til den høje planteforligelighed kan den anvendte mængde variere stærkt; i almindelighed anvender man pr.
20 hektar jordoverflade mellem 0,05 og 12 kg aktivt stof, fortrinsvis mellem 0,1 og 4 kg.

Dispenseringen af de aktive stoffer foregår f.eks. i form af direkte forstøvelige opløsninger, pulvere, suspensioner, også højprocentige, vandige olieagtige eller andre
25 suspensioner eller dispersioner, emulsioner, olie-dispersioner, pastaer, pudringsmidler, udstrøningsmidler, granulater ved udsprøjtning, tågedannelse, forstøvning, udstrøning eller udhældning. Dispenseringsformerne retter
30 sig helt efter anvendelsesformålene; de skal i hvert fald sikre den fineste mulige fordeling af de aktive stoffer ifølge opfindelsen.

Til fremstilling af direkte udsprøjtelige opløsninger, emulsioner, pastaer og olie dispersioner kommer mineraloliefraktioner med middelhøjt til højt kogepunkt, såsom kerosin eller dieselolie, desuden kultjæreolier samt olier af vegetabilsk eller animalsk oprindelse, alifatiske, cykliske og aromatiske carbonhydrider, f.eks. 5 toluen, xylen, paraffin, tetrahydronaphthalen, alkylerede naphthalener eller disses derivater, alkoholer (f.eks. methanol, butanol), aminer (f.eks. ethanolamin, dimethylformamid) og vand; bærestoffer, såsom naturlige stenmel 10 (f.eks. kaoliner, lerarter, talkum, kridt) og syntetiske stenmel (f.eks. højdispers kiselsyre, silicater); emulgeringsmidler, såsom ikke ionogene og anioniske emulgatorer (f.eks. polyoxyethylen-fedtalkohol-ethere, alkylsulfonater og arylsulfonater) og dispergeringsmidler, såsom 15 lignin, sulfitaffaldslud og methylcellulose i betragtning.

Formuleringerne indeholder i almindelighed mellem 0,1 og 95 vægt-% aktivt stof, fortrinsvis mellem 0,5 og 90%.

For anvendelsestiden gælder det, at anvendelsen af midlerne ifølge opfindelsen må foretages i et gunstigt tidsrum, 20 hvis bestemte fiksering retter sig efter de geografiske, klimatiske og vegetative fænomener.

I de følgende eksempler beskrives virkningen på længdevæksten.

EKSEMPEL A

25 Drivhusforsøg i henhold til Neubauer-systemet.

I et drivhus såede man under anvendelse af tørvekultursubstrat, der var forsynet tilstrækkeligt med næringsstoffer, frøene af forsøgsplanterne i formstofbeholdere med en diameter på 12,5 cm. Påføringen af de aktive stoffer 30 foregik i vandig opløsning eller dispersion i forskelli-

ge anvendte mængder på jorden den dag, hvor såningen fandt sted. Derved sprøjtede man stofferne direkte på jordoverfladen. Under væksttiden på 18 dage udviste de planter, der var behandlet med de aktive stoffer ifølge opfindelsen, i sammenligning med den ubehandlede blindprøve en tydeligt forringet længdevækst, hvilket blev bekræftet af de længdemålinger, der derpå blev udført. Herefter målte man fra hver behandlingsrække 100 planter. Det kendte, som sammenligningsmiddel tjenende aktive stof chlorcholinchlorid (N-2-chlor-ethyl-N,N,N-trimethyl-ammoniumchlorid =CCC) udviste en underlegen virkning.

TABEL 3

Indflydelse på længdevæksten af hvede ved jordbehandling (Neubauer-system)

Aktivt stof Eksempel nr.	Anvendt mængde kg/ha	Plante højde	
		cm	relativ
Kontrol (ubehandlet)	-	30,0	100
CCC kendt	3,0	21,5	71,7
	12,0	19,5	65,0
1	3,0	18,5	61,7
	12,0	11,5	38,3
9	3,0	21,9	72,9
	12,0	15,6	52,1
10	3,0	21,4	71,2
	12,0	16,1	53,8

TABEL 4

Indflydelse på længdevæksten af byg ved jordbehandling
(Neubauer-system)

Aktivt stof Eksempel nr.	Anvendt mængde kg/ha	Plantehøjde	
		cm	relativ
Kontrol (ubehandlet)	-	32,0	100
CCC kendt	3,0	26,0	81,3
	12,0	23,5	73,4
1	3,0	22,0	68,8
	12,0	16,0	50,0
9	3,0	24,4	76,4
	12,0	18,1	56,4
10	3,0	21,5	67,3
	12,0	16,9	52,7

TABEL 5

Indflydelse på væksten af raps ved jordbehandling
(Neubauer-system)

Aktivt stof Eksempel nr.	Anvendt mængde kg/ha	Plantehøjde	
		cm	relativ
Kontrol (ubehandlet)	-	17,0	100
CCC kendt	3,0	17,0	100
	12,0	17,0	100
1	3,0	15,0	88,2
	12,0	13,0	76,5
6	3,0	16,0	94,1
	12,0	14,0	82,4
3	3,0	15,0	88,2
	12,0	14,0	82,4
9	3,0	15,4	90,6
	12,0	13,6	80,2

EKSEMPEL B

Vegetationsforsøg efter Mitscherlich-systemet.

For at fastslå virkningen af behandlingen med midlerne i-
følge opfindelsen ved monokotyle planter under frilands-
5 betingelser gennemførte man et vegetationsforsøg i store
beholdere med et indhold af 10 l med sommerbyg. Planterne
blev fremdrevet på en lerholdig sandjord, gødskningen fo-
retoges med 1,5 g N som ammoniumnitrat og 1 g P_2O_5 som
sekundært kaliumphosphat pr. beholder. De aktive stoffer
10 påførtes som vandig dispersion efter såningen af byggen
på jordoverfladen. Det som sammenligningsmiddel tjenende
N-2-chlorethyl-N,N,N-trimethylammoniumchlorid (CCC) sprøj-
tedes dog ved en væksthøjde af planterne på ca. 40 cm på
bladet som vandig opløsning, da det er kendt, at der ved
15 jordpåføring over et længere vegetationstidsrum (over 4
uger) indtræder en inaktivering ved dette stof.

Efter afslutning af udviklingen af aks kunne man i forbin-
delse med det aktive stof, der skal anvendes ifølge opfin-
delsen, ved iøvrigt samme udviklingsstade for planterne
20 konstatere en længdevækst, der i sammenligning med den u-
behandlede blindprøve var tydeligt ringere.

Det kendte sammenligningsmiddel (CCC) kunne hvad angår
virkningen, selv ved lavere anvendte mængde, ikke stå
mål med midlet ifølge opfindelsen, hvilket tydeligt frem-
25 gik af forsøgsresultaterne.

TABEL 6

Indflydelse på længdevæksten af byg ved jordbehandling i vegetationsforsøg (Mitscherlich-system)

Aktivt stof Eksempel nr.	Anvendt mængde kg/ha	Plantehøjde	
		cm	relativ
Kontrol (ubehandlet)	-	101,0	100
CCC kendt	3,0	94,0	93,1
	6,0	94,5	93,6
1	1,5	91,5	90,6
	3,0	85,5	84,6

EKSEMPEL 16

20 vægtdele af forbindelsen 1 opløses i en blanding, der består af 80 vægtdele xylen, 10 vægtdele af tillejningsproduktet af 8-10 mol ethylenoxid til 1 mol oliesyre-N-monoethanolamid, 5 vægtdele calciumsalt af dodecylbenzen-sulfonsyre og 5 vægtdele af tillejningsproduktet af 40 mol ethylenoxid til 1 mol ricinusolie. Ved udhældning og fin fordeling af opløsningen i 100 000 vægtdele vand opnår man en vandig dispersion, der indeholder 0,02 vægtdele af det aktive stof.

EKSEMPEL 17

20 vægtdele af forbindelsen 2 opløses i en blanding, der består af 40 vægtdele cyclohexanon, 30 vægtdele isobutanol, 20 vægtdele af tillejningsproduktet af 7 mol ethylenoxid til 1 mol isooctylphenol og 10 vægtdele af tillejningsproduktet af 40 mol ethylenoxid til 1 mol ricinusolie. Ved indhældning og fin fordeling af opløsningen i 100 000 vægtdele vand opnår man en vandig dispersion, der indeholder 0,02 vægt-% af det aktive stof.

EKSEMPEL 18

5 20 vægtdele af det aktive stof 1 blandes godt med 3 vægtdele af natriumsaltet af diisobutylnaphthalen- α -sulfonsyre, 17 vægtdele af natriumsaltet af ligninsulfonsyre fra en sulfitaaffaldslud og 60 vægtdele pulverformig kiselsyre-gel og formales i en hammermølle. Ved fin fordeling af blandingen i 20 000 vægtdele vand opnår man en sprøjte-væske, der indeholder 0,1 vægt-% af det aktive stof.

EKSEMPEL 19

10 3 vægtdele af forbindelsen 2 blandes grundigt med 97 vægtdele findelt kaolin. Herved fremkommer der et pudringsmiddel, der indeholder 3 vægt-% af det aktive stof.

EKSEMPEL 20

15 30 vægtdele af forbindelsen 3 blandes grundigt med en blanding af 92 vægtdele pulverformig kiselsyre-gel og 8 vægtdele paraffinolie, der var sprøjtet på overfladen af denne kiselsyre-gel. Herved fremkommer der et præparat af det aktive stof med god adhæsionsevne.

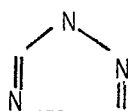
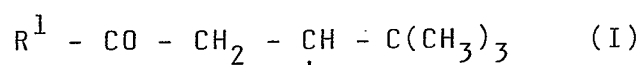
EKSEMPEL 21

20 20 dele af det aktive stof 1 blandes grundigt med 2 dele calciumsalt af dodecylbenzensulfonsyre, 8 dele fedtalkoholpolyglycolether, 2 dele natriumsalt af et phenolsulfonsyre-urinstof-formaldehyd-kondensat og 68 dele af en paraffinisk mineralolie. Derved fremkommer der en stabil, olieagtig dispersion.

25

P a t e n t k r a v :

1. Middel til regulering af plantevækst, k e n d e t e g -
n e t ved, at det indeholder en forbindelse med formlen



hvor i

5 R^1 betyder phenyl, chlorphenyl, tolyl, thienyl eller fu-
ryl, eller et salt eller metalkompleks deraf.

2. Fremgangsmåde til regulering af plantevækst, k e n -
d e t e g n e t ved, at man behandler jordbunden eller
planterne med en aktiv mængde af et middel ifølge krav 1.