

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

65096

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 451, 5/00

Zgłoszono: 28.IX.1968 (P 129 278)

Pierwszeństwo: 30.IX.1967 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP A 01 n, 5/00

Opublikowano: 20.VII.1972

UKD

Współtwórcy wynalazku: Adolf Zeidler, Karl-Heinz Koenig, Adolf Fischer, Johann Jung

Właściciel patentu: Badische Anilin & Soda-Fabrik Aktiengesellschaft, Ludwigshaven n/Renem (Niemiecka Republika Federalna)

Środek do regulowania wzrostu roślin

1

Przedmiotem wynalazku jest środek do regulowania wzrostu roślin o właściwościach chwastobójczych zawierający nowe sole tiadiazynonów jako substancję czynną.

Znane jest że chlorek 2-chloroetylo-trójmetryloamoniowy (CCC) hamuje przyrost na wysokość pszenicy jarej i ozimej a jednocześnie pogrubia źdźbło co powoduje zwiększenie odporności na wyleganie. Chlorek 2-chloroetylo-trójmetryloamoniowy nie działa jednak na chwasty co stwarza niebezpieczeństwo ich rozwoju w pszenicy. W racjonalnej uprawie pszenicy niezbędne jest zatem jednoczesne stosowanie CCC i herbicydów. Mieszanki chlorku 2-chloroetylotrójmetryloamoniowego z herbicydami można przygotowywać tylko bezpośrednio przed stosowaniem gdyż są one nietrwałe na magazynowanie (J. Stryckers u. M. Van Himme, Mededelingen Rijks-faculteit Landbouwwetenschappen, Gent, 31 (1966) nr 3, str. 1132 i 1154). Oddzielne stosowanie jest ze względów technicznych nieekonomiczne.

Stwierdzono, że sole 2,2-dwutlenków benzo-2,1,3-tiadiazynonu-4 o wzorze 1, w którym R_1 oznacza niższy rodnik alifatyczny lub rodnik cykloalkilowy, R_2 oznacza rodnik beta-chlorowcoetylowy, izopropylowy II-rzęd-butylowy, alilowy lub 2-chloroallilowy, X oznacza grupę metylową lub aminową, obniżają przyrost na wysokość pszenicy i jęczmienia, tak samo jak chlorek 2-chloro-etylotrójmetryloamoniowy a jednocześnie działają chwastobójczo na chwasty dwuliścienne, zwłaszcza rumianek.

Przykładami czynnych związków środka według wynalazku są następujące związki: sole 2-chloroetylotrójmetry-

2

loamoniowe 2,2-dwutlenku 3-metylo lub 3-etylo-, 3-n-propylo-, 3-izopropylo-, 3-n-butylo-, 3-izobutylo-, 3-II-rzęd-butylo-, 3-cykloheksylobenzo-2, 1, 3-tiaditzyzonu-4-s i sole N-2-chloroetylo-N,N-dwumetylohydrazoniowe 2,2-dwutlenku 3-metylo-, lub 3-etylo-, 3-n-propylo-, 3-izopropylo-, 3-n-butylo-, 3-izobutylo-, 3-II-rzęd-butylo-, 3-cykloheksylo-benzo-2, 1, 3-tiadiazynonu-4 oraz mieszaniny tych soli.

Związki stanowiące substancję czynną środka według wynalazku są nowe. Można je wytworzyć prostym sposobem przykładowo przez reakcję soli metali alkalicznych 2,2-dwutlenku benzo-2, 1, 3-tiadiazynonu-4 o wzorze 2 w którym R_1 ma wyżej podane znaczenie, A oznacza kation metalu alkalicznego z podstawionymi solami trójmetryloamoniowymi o wzorze 3, w którym R_2 i X mają wyżej podane znaczenie, Y oznacza anion kwasu lub N,N-dwumetylohydrazoniowymi. Związki tiadiazynonu, stosowane jako produkty wyjściowe przy wytwarzaniu substancji czynnej środka, wytwarza się w sposób prosty przez cyklizację N-alkilo-N'-o-karboksyfenylosulfamidów lub N-alkilo-N'-o-karboalkoksyfenylosulfamidów za pomocą środków kondensujących. Jako środki kondensujące stosuje się przykładowo tlenochlorek fosforu, chlorek tionylu lub również wodne lub alkoholowe roztwory alkaliów.

Środek według wynalazku można stosować w postaci roztworów wodnych, emulsji, zawiesin lub proszków do opylania. Można go również wprowadzić do nawozów. W każdym przypadku należy przeprowadzić dokładne rozdrobnienie substancji czynnej. Środek według wynalazku wytwarza się przez zmieszanie substancji czynnych

ze stałymi lub ciekłymi nośnikami takimi jak oleje, woda, talk, nawóz, ziemia okrzemkowa.

Poniższe przykłady wykazują lepsze działanie substancji czynnych środka od działania ich składników wyjściowych lub prostych (fizycznych) mieszanin tych składników.

Przykład I. Wytwarzanie soli 2-chloroetylotrójmetyloamoniowej 2,2-dwutlenku 3-n-propylo-benzo-2, 1, 3-tiadiazynonu-4.

26 części wagowych soli sodowej 2,2-dwutlenku 3-n-propylo-benzo-2, 1, 3-tiadiazynonu-4 rozpuszczono w 200 ml metanolu. Do otrzymanego roztworu doprowadzono w temperaturze pokojowej roztwór 13,5 części chlorku 2-chloroetylotrójmetyloamoniowego w 100 częściach metanolu. W celu doprowadzenia do końca reakcji otrzymaną mieszaninę mieszano w ciągu 3 godzin w temperaturze 60°C. Po ochłodzeniu odsączono wydzielony chlorek sodu a przesącz odparowano do suchości pod zmniejszonym ciśnieniem wytworzonym pompką wodną. Otrzymano 36,2 części białej krystalicznej soli rozpuszczającej się klarownie w wodzie bez hydrolizy. Analiza: dla wzoru $C_{15}H_{24}ClN_3O_3S$ o ciężarze cząsteczkowym 361,99 obliczono: 9,80% Cl, 11,61% N, 8,86% S; otrzymano: 9,7% Cl, 11,5% N, 8,80% S. Związki stanowiące substancję czynną środka są bezbarwnymi, krystalicznymi solami rozpuszczającymi się w wodzie bez rozkładu.

Przykład II. Wytwarzanie 2-2-dwutlenku 3-propylo-benzo-2, 1, 3-tiadiazynonu-4.

27,2 części wagowych N-propylo-N'-o-karbometoksyfenylosulfamidu rozpuszczono w 200 częściach metanolu. Po dodaniu 100 części 10%-owego (w % wagowych) ługu sodowego ogrzano krótko do wrzenia, po czym jeszcze gorący roztwór zakwaszono stężonym kwasem solnym do wartości pH=1. Po ochłodzeniu otrzymano 22,8 części 2,2-dwutlenku 3-propylo-benzo-2, 1, 3-tiadiazynonu-4 w postaci białych kryształów o temperaturze topnienia 191-192°C z wydajnością wynoszącą 95% wydajności te-

oretycznej. Substancja nie wymaga dalszego oczyszczania. Przez reakcję tak otrzymanych związków z etylenem sodu w roztworze metanolowym i następne odparowanie pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się sól sodową. Przykładowo w ten sposób otrzymuje się z 2,2-dwutlenku 3-n-propylo-benzo-2, 1, 3-tiadiazynonu-4 sól sodową 2,2-dwutlenku 3-n-propylo-benzo-2, 1, 3-tiadiazynonu-4.

Przykład III. W szklarni potraktowano pędy pszenicy (*triticum vulgare*) (gatunek Opal i gatunek Koga II o 1 do 2 liściach i wysokości 10 cm), rumianku (*matricaria chamomilla*), przytulicy czepnej (*galium aparine*), białej komosy (*chemopodium album*), rdestu plamistego (*polygonum persicaria*), pokrzywy żegawki (*urtica urens*) o wysokości 2-10 cm, 2 kg (w przeliczeniu na ha) soli 2-chloroetylotrójmetyloamoniowej 2,2-dwutlenku 3-etylo-benzo-2, 1, 3-tiadiazynonu-4 (I), mieszaniną składającą się z 1,23 kg (w przeliczeniu na ha) 2,2-dwutlenku 3-etylo-benzo-1, 2, 3-tiadiazynonu-4 i 0,93 kg (w przeliczeniu na ha) chlorku 2-chloroetylotrójmetyloamoniowego (II), 1,23 kg (w przeliczeniu na ha) i 2 kg (w przeliczeniu na ha) 2,2-dwutlenku 3-etylo-benzo-2, 1, 3-tiadiazynonu-4 (III) oraz 0,93 kg i 2 kg (w przeliczeniu na ha) chlorku 2-chloroetylotrójmetyloamoniowego (IV), każdorazowo rozpuszczonych w 600 l wody (w przeliczeniu na ha). Po czterech tygodniach ustalono działanie chwastobójcze i zmierzono wysokość pszenicy w cm. Stwierdzono przy tym, że sól 2-chloroetylotrójmetyloamoniowa 2,2-dwutlenku 3-etylo-benzo-2, 1, 3-tiadiazynonu-4 (I) hamuje wzrost pszenicy a jednocześnie wykazuje dobre działanie chwastobójcze.

Mieszanina (II) składająca się z 2,2-dwutlenku 3-etylo-benzo-2,1,3-tiadiazynonu-4 i chlorku 2-chloroetylotrójmetyloamoniowego wykazuje gorsze działanie niż substancja czynna (I). 2,2-dwutlenek 3-etylo-benzo-2,1,3-tiadiazynonu-4 (III) nie hamuje wzrostu pszenicy a chlorek 2-chloroetylotrójmetyloamoniowy (IV) nie wykazuje działania chwastobójczego. Wyniki prób zestawiono w poniższej tablicy.

Tablica 1

Rośliny	Grupa kontrolna nietraktowana	Substancja czynna w kg/ha				IV	
		I	II	III			
		0	2	1,23 0,93 III IV	1,23	2	0,93
Rośliny uprawne:							
pszenica (gatunek opal)	21	16	18	21	20-21	17-18	16-17
(gatunek koga II)	21	16-17	19	21	20-21	18	16-17
Chwasty:							
rumianek	0	100	80	70-80	100	10	20
przytulica czepna	0	70-80	60-70	60-70	70-80	0	10
komosa biała	0	90-100	80	70-80	90-100	0	10-20
rdest plamisty	0	70-80	60	60	70-80	10	20
pokrzywa żegawka	0	100	80-90	80-90	90-100	10-20	20-30

100 oznacza zniszczenie chwastów, 0 oznacza brak działania na chwasty. Wysokość pszenicy mierzono w cm. Uszkodzenie pszenicy we wszystkich przypadkach wynosiło 0.

Biologiczną aktywność równą aktywności związku I wykazują następujące związki: sól 2-chloroetylo-trójmetyloamoniowa 2,2-dwutlenku 3-metylo-benzo-2,1,3-tiadiazynonu-4, sól 2-chloroetylo-trójmetyloamoniowa 2,2-dwutlenku 3-propylo-benzo-2,1,3-tiadiazynonu-4, sól 2-chloroetylo-trójmetyloamoniowa 2,2-dwutlenku 3-izopropylo-benzo-2,1,3-tiadiazynonu-4, sól N,N-dwumetylo-N-(beta-chloroetylo)-hydrazyniowa 2,2-dwutlenku 3-etylo-benzo-2,1,3-tiadiazynonu-4, sól N,N-dwumetylo-N-(beta-chloroetylo)-hydrazyniowa 2,2-dwutlenku 3-propylo-2,1,3-tiadiazynonu-4, sól N,N-dwumetylo-N-(beta-chloroetylo)-hydrazyniowa, 2,2-dwutlenku 3-izopropylo-benzo-2,1,3-tiadiazynonu-4, sól N,N-dwumetylo-N-(beta-chloroetylo)-hydrazyniowa, 2,2-dwutlenku 3-butylo-benzo-2,1,3-tiadiazynonu-4.

Przykład IV. Pszenicę gatunku „Heines Koga” i jęczmień gatunku „Breuns Wisa” posadzono do piaszczystej gliniastej gleby umieszczonej w naczyniach Neubauera, dostarczono substancje odżywcze i każdorazowo potraktowano 3 i 12 mg substancji czynnej. Bezpośrednio po wysianiu powierzchnię gleby opryskano wodnym roztworem soli 2-chloroetylo-trójmetyloamoniowej 2,2-dwutlenku 3-metylo-benzo-2,1,3-tiadiazynonu-4 (I), soli 2-chloroetylotrójmetyloamoniowej 2,2-dwutlenku 3-etylo-benzo-2,1,3-tiadiazynonu-4 (II) i soli 2-chloroetylo-trójmetyloamoniowej 2,2-dwutlenku 3-propylo-benzo-2,1,3-tiadiazynonu-4. (III). W próbie stosowano również w celach porównawczych chlorek 2-chloroetylo-trójmetyloamoniowy oraz pozostawiono grupę roślin nietraktowanych.

Już po kilku dniach po wzejściu rośliny traktowane w porównaniu z roślinami nietraktowanymi wykazały mniejszy przyrost na wysokość i jednocześnie wyraźnie ciemniejsze zabarwienie liści (większa zawartość chlorofilu). Działanie substancji czynnych według wynalazku na pszenicę odpowiadało w zasadzie działaniu CCC natomiast w jęczmieniu wystąpiły wyraźniejsze zmniejszenia przyrostu na wysokość niż przy stosowaniu CCC. Wyniki te zebrano na podstawie pomiarów wzrostu roślin wykonanych w ciągu 18 dni. Przy każdym doświadczeniu mierzono po 100 roślin.

Tablica 2

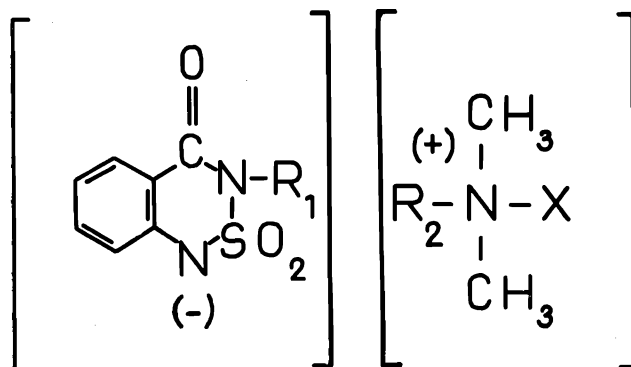
Wyniki pomiarów wysokości roślin

Substancja czynna	Dawka substancji czynnej mg/naczynie	Pszenica wysokość rośliny		Jęczmień wysokość rośliny	
		cm	%	cm	%
Rośliny kontrolne (nietraktowane)		21,9	100	16,5	100
CCC	3	17,5	80	16	97
CCC	12	15,4	70	15,5	94
I	3	17,2	79	15,5	94
I	12	15,5	71	15,0	91
II	3	17,2	79	15,5	94
II	12	15,9	73	14,5	88
III	3	17,8	81	16	97
III	12	16,4	75	13,5	82

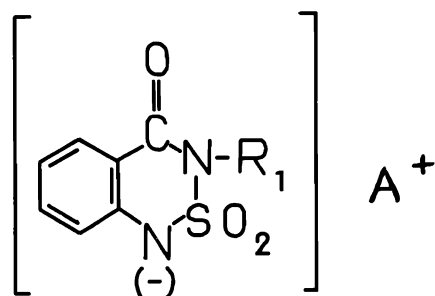
Zastrzeżenia patentowe

1. Środek do regulowania wzrostu roślin o działaniu chwastobójczym, **znamienny tym**, że zawiera sól 2,2-dwutlenku benzo-2,1,3-tiadiazynonu-4 o wzorze 1, w którym R₁ oznacza niższy rodnik alkilowy lub cykloalkilowy, R₂ oznacza rodnik betachlorowcoetylowy, izopropylo-
wy, II-rzęd-butylowy, 2-chloroallilowy lub allilowy, X
oznacza grupę metylową lub aminową.

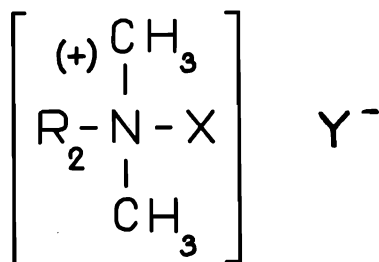
2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera sól 2,2-dwutlenku benzo-2,1,3-tiadiazynonu-4 o wzorze 1 w którym R₁, R₂ i X mają wyżej podane znaczenie wytworzoną przez reakcję soli metalu alkalicznego 2,2-dwutlenku benzo-2,1,3-tiadiazynonu-4 o wzorze 2 w którym R₁ ma wyżej podane znaczenie, A oznacza kation metalu alkalicznego z podstawioną solą trójmetyloamoniową o wzorze 3, w którym R₂ i X mają wyżej podane znaczenia, Y oznacza anion kwasu.



WZÓR 1



WZÓR 2



WZÓR 3