

(19) DANMARK



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 143533 B

- (21) Ansøgning nr. 5341/79 (51) Int.Cl.³ A 01 N 41/10
(22) Indleveringsdag 14. dec. 1979
(24) Løbedag 16. dec. 1977
(41) Alm. tilgængelig 14. dec. 1979
(44) Fremlagt 7. sep. 1981
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. 5628/77
(30) Prioritet 17. dec. 1976, 2657380, DE
- (71) Ansøger BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, 5090 Leverkusen, DE.
- (72) Opfinder Wolfgang Hofer, DE: Klaus Luerssen, DE.
- (74) Fuldmægtig Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.
-
- (54) Anvendelse af 2-chlorethyl-hydroxy-
methylsulfon til regulering af plan-
tevækst.

Den foreliggende opfindelse angår anvendelsen af 2-chlor-ethyl-hydroxymethylsulfon til regulering af plantevækst.

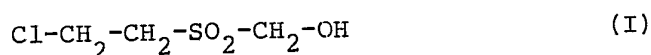
2-Chlorethyl-hydroxymethyl-sulfon er kendt fra DE-OS nr. 2.504.383, men omtales dér kun som mellemprodukt til fremstilling af stoffer med herbicid virkning, og en anvendelse af forbindelsen til regulering af plantevækst er hidtil ukendt.

Det er allerede kendt, at 2-chlorethanphosphonsyre og methylsulfatet af 1-methylsulfonia-4-thia-cyclohexan udviser plantevækstregulerende egenskaber (jf. offentliggjort nederlandsk patentskrift nr. 6.802.633 og belgisk patentskrift 816.435).

UK 143533 B

Endvidere er det kendt fra DE fremlæggeskrift nr. 2.110.773, at 2-halogenethansulfinsyrer og derivater deraf udviser plantevækstregulerende egenskaber.

Det har nu vist sig, at den i og for sig kendte forbindelse 2-chlorethyl-hydroxymethylsulfon med formlen



overraskende udviser betydelig stærkere plantevækstregulerende egenskaber end de således kendte forbindelser, og opfindelsen angår derfor anvendelsen af denne forbindelse til regulering af plantevækst.

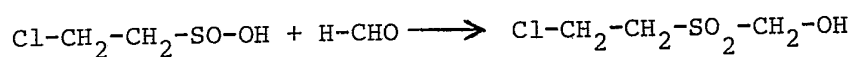
2-Chlorethyl-hydroxymethylsulfon med formlen I fås, når 2-chlorethan-sulfinsyre med formlen



omsættes med formaldehyd med formlen



eventuelt i nærværelse af et opløsnings- eller fortyndingsmiddel, ifølge følgende formelskema:



Den som udgangsstof anvendte 2-chlorethansulfinsyre med formlen II er kendt (jvf. tysk fremlæggeskrift nr. 2.110.773).

Fremgangsmåden til fremstilling af den her omhandlede forbindelse kan gennemføres under medianvendelse af egnede opløsnings- eller fortyndingsmidler. Som sådanne kommer praktisk taget alle indifferente organiske opløsningsmidler på tale. Hertil hører især aliphatiske og aromatiske, eventuelt chlorerede carbonhydrider, såsom benzen, toluen, xylen, benzin, methylenchlorid, chloroform, carbontetrachlorid og chlorbenzen, desuden ethere, såsom diethyl- og dibutylether og dioxan. Fremgangsmåden kan også særlig fordelagtigt gennemføres i vandig fase.

Reaktionstemperaturen kan varieres inden for et større område. Almindeligvis arbejder man mellem 10 og 60°C, fortrinsvis ved 15-30°C.

Den her omhandlede omsætning gennemføres almindeligvis ved normalt tryk.

Ved fremstillingen af den her omhandlede forbindelse med formelen I anvendes udgangsstofferne i ækvimolært forhold. Et overskud af en af komponenterne medfører ingen væsentlige fordele. Anvender man ved omsætningen vandholdigt formaldehyd, og arbejder man i vandig fase, sker isoleringen af forbindelsen med formelen I i almindelighed ved, at man efter endt omsætning afdestillerer vandet under formindsket tryk, optager remanensen i et organisk opløsningsmiddel, f.eks. methylenchlorid, tørrer den organiske fase og filtrerer, og afdamper opløsningsmidlet. Anvender man ved omsætningen vandfrit formaldehyd og organiske opløsningsmidler, sker isoleringen af forbindelsen med formelen I almindeligvis ved, at man efter endt omsætning afdestillerer opløsningsmidlet under formindsket tryk og underkaster den tiloversblevne remanens en eventuelt yderligere rensning.

Den her omhandlede forbindelse med formelen I dannes efter oparbejdningen i form af en olie, der ikke kan destilleres uden sønderdeling. I dette tilfælde kan man gennemføre rensningen således, at råproduktet ved en såkaldt "destillationsrensning" dvs. længere tids opvarmning under formindsket tryk til moderat forhøjede temperaturer, befries for de sidste flygtige andele. Til karakterisering anvendes brydningsindekset.

Den aktive forbindelse, der kan anvendes ifølge opfindelsen, griber ind i planternes stofskifte og kan derfor anvendes som vækstregulator.

Efter den hidtidige erfaring gælder det for plantevækstregulatorers virkemåde, at en aktiv forbindelse kan udøve en eller flere forskelligartede virkninger på planter. Forbindelsernes virkninger afhænger først og fremmest af anvendelsestidspunktet, beregnet på frøets eller plantens udviklingsstadium, samt af de mængder aktiv forbindelser, der er påført planterne eller deres omgivelser, og af påføringsmetoden. I hvert tilfælde bør vækstregulatorer påvirke kulturplanterne positivt på ønsket måde.

Plantevækstregulerende forbindelser kan f.eks. anvendes til hæmning af den vegetative plantevækst. En sådan væksthæmning er bl.a. af økonomisk interesse ved græsser, fordi f.eks. hyppigheden af græsslåning i prydhaver, park- og sportsanlæg eller ved vejkanter kan reduceres ved en dæmpning af græsvæksten. Hæmningen af væksten af urteagtige og træagtige planter ved vejkanter og i nærheden af højspændingsledninger eller helt alment i områder, hvor en stærk bevoksning er uønsket, er ligeledes af betydning.

Vigtig er også anvendelsen af vækstregulatorer til hæmning af længdevæksten ved korn, for ved en halmforkortning bliver faren for, at planterne knækker ("lejesød") forud for høsten, forringet eller fuldstændig fjernet. Desuden kan vækstregulatorer fremkalde en halmforstærkning ved korn, som ligeledes modvirker, at kornet danner lejesød.

Ved mange kulturplanter tillader en hæmning af den vegetative vækst en tættere tilplantning af kulturen, således at der kan opnås et merudbytte, beregnet på jordarealet.

En yderligere mekanisme ved udbytteforøgelsen med væksthæmmende midler beror på, at næringsstofferne i højere grad kommer blomster- og frugtdannelsen til gode, medens den vegetative vækst indskrænkes.

Med vækstregulatorer kan der hyppigt også opnås en accelerering af den vegetative vækst. Dette er af stor nytte, når de vegetative plantedele høstes. En accelerering af den vegetative vækst kan imidlertid også samtidig føre til en accelerering af den generative vækst, således at der f.eks. dannes flere eller større frugter.

Udbyttestigninger kan i mange tilfælde også opnås ved et indgreb i planternes stofskifte, uden at der kan bemærkes ændringer i den vegetative vækst. Vækstregulatorer kan endvidere bevirke en ændring i planternes sammensætning for således at tilvejebringe en bedre kvalitet af høstprodukterne. Således er det f.eks. muligt at forhøje sukkerindholdet i sukkerroer, sukkerrør, ananas samt citrusfrugter eller at forøge proteinindholdet i soja eller korn.

Under indflydelse af vækstregulatorer kan der også ske udvikling af parthenokarpe frugter. Endvidere kan blomsternes køn påvirkes.

Også produktionen eller bortstrømningen af sekundære plantestoffer kan påvirkes positivt med vækstregulatorer. Som eksempel skal nævnes stimuleringen af latexstrømmen ved gummitræer.

Ved anvendelse af vækstregulatorer kan også sideforgreningen forøges under plantens vækst ved en kemisk brydning af apikaldominansen. Dette er der f.eks. interesse for ved stiklingsformering af planter. Det er imidlertid også muligt at hæmme væksten af sideskud, f.eks. ved tobaksplanter for at forhindre udvikling af sideskud efter fjernelsen af toppen og derved fremme bladvæksten.

Under indflydelse af vækstregulatorer kan planternes bladbestand reguleres således, at der opnås en afbladning af planterne på et ønsket tidspunkt. En sådan afløvning er af interesse for at lette en mekanisk høstning, f.eks. ved vin eller bomuld, eller for at nedsætte transpirationen på et tidspunkt, hvor planten skal plantes om.

Ved anvendelse af vækstregulatorer kan et for tidligt frugtfald forhindres. Det er imidlertid også muligt at fremme frugtfaldet, f.eks. ved frugt, i en bestemt udstrækning til opnåelse af en kemisk udtynding. Vækstregulatorer kan også anvendes ved kulturplanter til at formindske den kraft, der er nødvendig til, at frugten kan løsne sig, indtil høsttidspunktet, således at en mekanisk høstning af planterne bliver mulig, henholdsvis en manuel høstning lettes.

Med vækstregulatorer kan der endvidere opnås en acceleration eller en forhaling af modningen af høstmaterialet før eller efter høstningen. Dette er særlig fordelagtigt, fordi der derigennem kan tilvejebringes en optimal tilpasning til markedets behov. Endvidere kan vækstregulatorer i mange tilfælde forbedre frugtudfarvningen. Ved hjælp af vækstregulatorer kan der derudover også opnås en tidsmæssig koncentrering af modningen. Derved tilvejebringes der forudsætninger for, at der f.eks. ved tobak, tomater eller kaffe kan gennemføres en fuldstændig mekanisk eller manuel høstning i en enkelt arbejdsdag.

Ved anvendelse af vækstregulatorer kan man også påvirke planternes frø- eller knophvile, dvs. den endogene årsrytmik, således at planter, såsom ananas eller pryddplanter i gartnerier, spirer, springer ud eller blomstrer på et tidspunkt, hvor de normalt ikke viser nogen beredvillighed hertil.

Med vækstregulatorer kan man også opnå, at knopudspringningen eller frøspiringen forhales, f.eks. for at undgå beskadigelse på grund af sen frost i frosttruede områder.

Ved kulturplanter kan vækstregulatorer også fremkalde en halofili. Derved skabes der forudsætninger for, at der kan gennemføres en kultivering af planter på saltholdige jorder.

Med vækstregulatorer kan der også induceres en frost- og tørhedsresistens i planter.

Den her omhandlede aktive forbindelse kan overføres i de gængse præparater, såsom opløsninger, emulsioner, suspensioner, puddere, pastaer og granulater. Disse fremstilles på kendt måde, f.eks. ved blanding af den aktive forbindelse med strækkemidler, dvs. flydende opløsningsmidler, under tryk stående fortættede gasser og/eller faste bærestoffer, eventuelt under anvendelse af overfladeaktive midler, dvs. emulgeringsmidler og/eller dispergeringsmidler og/eller skumfrembringende midler. Hvis der anvendes vand som strækkemiddel, kan der f.eks. også anvendes organiske opløsningsmidler som hjælpeopløsningsmiddel. På tale som flydende opløsningsmidler kommer først og fremmest aromater, såsom xylen, toluen, benzen eller alkylnaphthalener, chlorerede aromater eller chlorerede aliphatiske carbonhydrider, såsom chlorbenzener, chlorethylener eller methylenchlorid, aliphatiske carbonhydrider, såsom cyclohexan, eller paraffiner, f.eks. jordoliefraktioner, alkoholer, f.eks. butanol eller glycol samt deres ethere og estere, ketoner, såsom acetone, methylethylketon, methylisobutylketon eller cyclohexanon, stærkt polære opløsningsmidler, såsom dimethylformamid og dimethylsulfoxid, samt vand. Med fortættede gasformige strækkemidler eller bærestoffer menes sådanne væsker, der er gasformige ved normal temperatur og under normal tryk, f.eks. aerosol-drivgasser, såsom dichlordifluormethan eller trichlorfluormethan. På tale som faste bærestoffer kommer naturlige stenmelarter, såsom kaoliner, lerjordarter, talkum, kridt, kvarts, attapulgit, montmorillonit eller diatoméjerd, og syntetiske stenmelarter, såsom højdispers kiselsyre, aluminiumoxid og silicater. På tale som emulgeringsmidler kommer ikke-ionogene og anioniske emulgatorer, såsom polyoxyethylen-fedtsyreestere, polyoxyethylen-fedtalkoholethere, f.eks. alkylarylpolglycoether, alkylsulfonater, alkylsulfater, arylsulfonater samt proteinhydrolysater, og som dispergeringsmidler f.eks. ligninsulfitaffaldslud og methylcellulose.

I præparaterne kan den her omhandlede aktive forbindelse foreligge i blanding med andre kendte aktive forbindelser, såsom fungicider, insecticider, acaricider og herbicider, samt i blanding med gødningsstoffer.

Præparaterne indeholder almindeligvis mellem 0,1 og 95 vægtprocent aktiv forbindelse, fortrinsvis mellem 0,5 og 90 vægtprocent.

Den her omhandlede aktive forbindelse kan anvendes som sådan, i form af præparater deraf eller de derudfra tilberedte anvendelsesformer, såsom brugsfærdige opløsninger, emulgerbare koncentrat, emulsioner, skum, suspensioner, sprøjtepulvere, pastaer, opløselige pulvere, pudringsmidler og granulater. Anvendelsen sker på gængs måde, f.eks. ved udhældning, vanding, sprøjtning, udstrøning, pudring, opskumning og begasning. Det er endvidere muligt at påføre den aktive forbindelse ved Ultra-Low-Volume-fremgangsmåden, at bestryge planter eller plantedele med præparatet af aktiv forbindelse eller selve den aktive forbindelse eller at injicere præparatet af aktiv forbindelse eller selve den aktive forbindelse i jorden. Planternes såsæd kan også behandles.

Den anvendte mængde aktiv forbindelse kan varieres inden for et større område. Pr. ha jordareal anvendes almindeligvis mellem 0,01 og 50 kg, fortrinsvis mellem 0,05 og 10 kg, aktiv forbindelse.

For anvendelsestidspunktet gælder, at anvendelsen af vækstre-
gulatoren sker i et foretrukket tidsrum, hvis nøjagtige afgræns-
ning retter sig efter de givne klimatiske og vegetative forhold.

I nedenstående eksempel belyses den her omhandlede forbindelses aktivitet som vækstre-
gulator.

Eksempel A

Vækstpåvirkning/bønner

Opløsningsmiddel: 10 vægtdele methanol

Emulgator: 2 vægtdele polyoxyethylen-sorbitan-monolaurat

Til fremstilling af et hensigtsmæssigt præparat af virksomt stof blandes 1 vægtdel virksomt stof med den angivne mængde opløsningsmiddel og emulgator, og der fyldes op med vand til den ønskede koncentration.

Unge bønneplanter besprøjtes med præparatet af virksomt stof til dråbevådhed på det stadium, hvor primærbladene er helt udfoldet. Tre uger senere måles tilvæksten, og vækstpåvirkningen

beregnes i procent af tilvæksten hos kontrolplanterne. Herved betyder 0% en vækst, der svarer til væksten af kontrolplanterne. Positive værdier kendetegner en vækstfremning i sammenligning med kontrolplanterne, mens negative værdier svarer til en væksthæmning.

Virksomme stoffer, koncentrationer af virksomme stoffer og resultater fremgår af den efterfølgende tabel.

Tabel A

Virksomt stof	Konc. af virksomt stof i %	Vækstpåvirkning i %
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_2\text{-}\overset{\text{OH}}{\text{CH}_2}$	0,05	+ 55
$\text{S} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{S} \oplus\text{-CH}_3 \quad \text{CH}_3\text{-SO}_4 \ominus$ <p style="text-align: center;">(kendt)</p>	0,05	+ 15
kontroller	-	0

Eksempel B

Modningsfremning/Bananer

Opløsningsmiddel: 10 vægtdele methanol

Emulgator: 2 vægtdele polyoxyethylen-sorbitan-monolaurat

Til fremstilling af et hensigtsmæssigt præparat af virksomt stof blandes 1 vægtdel virksomt stof med den angivne mængde opløsningsmiddel og emulgator, og der fyldes op med vand til den ønskede koncentration.

3 umodne bananer besprøjtes hver med 20 ml af præparatet af virksomt stof. Modningsfremningen i dage bestemmes i forhold til ubehandlede kontrolfrugter.

Virksomme stoffer, koncentrationer af virksomme stoffer og resultater fremgår af den efterfølgende tabel.

Tabel B

Virksomt stof	Konc. af virksomt stof i %	Modningsfremning i dage
- (Kontroller)	-	0
Cl-CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -CH ₂ OH	0,2	3

Eksempel CVæksthæmning/Tomater

Opløsningsmiddel: 10 vægtdele methanol

Emulgator: 2 vægtdele polyoxyethylen-sorbitan-monolaurat

Til fremstilling af et hensigtsmæssigt præparat af virksomt stof blandes 1 vægtdel virksomt stof med den angivne mængde opløsningsmiddel og emulgator, og der fyldes op med vand til den ønskede koncentration.

Ca. 30 cm høje tomatplanter besprøjtes til neddrypning med præparatet af virksomt stof. 10 dage efter måles tilvæksten, og væksthæmningen beregnes i procent af tilvæksten hos kontrolplanterne. 100% betyder en stilstand i væksten, og 0% betyder en vækst, der svarer til væksten af de ubehandlede kontrolplanter.

Virksomme stoffer, koncentrationer af virksomme stoffer og resultater fremgår af den efterfølgende tabel.

Tabel C

Virksomt stof	Konc. af virksomt stof i %	Væksthæmning i %
- (Kontroller)	-	0
Cl-CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -CH ₂ OH	0,2	45
	0,1	35
	0,05	35

Eksempel DVæksthæmning/Byg

Opløsningsmiddel: 10 vægtdele methanol

Emulgator: 2 vægtdele polyoxyethylen-sorbitan-monolaurat

Til fremstilling af et hensigtsmæssigt præparat af virksomt stof blandes 1 vægtdel virksomt stof med de angivne mængder opløsningsmiddel og emulgator, og der fyldes op med vand til den ønskede koncentration.

Unge bygplanter på det andet bladstadium besprøjtes til dråbevådhed med præparatet af virksomt stof. Efter at de ubehandlede kontrolplanter har nået en væksthøjde på ca. 60 cm, måles tilvæksten hos alle planterne, og væksthæmningen beregnes i procent af tilvæksten hos kontrolplanterne. 100% betyder en tilstand i væksten, og 0% betyder en vækst, der svarer til væksten af de ubehandlede kontrolplanter.

Virksomme stoffer, koncentrationer af virksomt stof og resultater fremgår af den efterfølgende tabel.

Tabel D

Virksomt stof	Konc. af virksomt stof i %	Væksthæmning i %
- (Kontroller)	-	0
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_2\text{-CH}_2\text{OH}$	0,1	15
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(O)(OH)}_2$ (kendt)	0,05	0

Eksempel EModningsfremning/Æbler af sorten Golden Delicious

Opløsningsmiddel: 10 vægtdele methanol

Emulgator: 2 vægtdele polyoxyethylen-sorbitan-monolaurat

Til fremstilling af et hensigtsmæssigt præparat af virksomt stof blandes 1 vægtdel virksomt stof med de angivne mængder opløsningsmiddel og emulgator, og der fyldes op med vand til den ønskede koncentration.

Æbletræer af sorten Golden Delicious sprøjtes 14 dage før høsten med 1,5 liter af præparatet af virksomt stof pr. træ. Modningsgraden af de efter 14 dage høstede frugter bedømmes ved, at frugterne inddeles i 3 klasser. Derved betyder:

Klasse 1: fuldt farvede frugter uden grønne steder

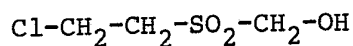
Klasse 2: farvede frugter med grønne steder

Klasse 3: grønne frugter.

Andelen af frugter i hver klasse udtrykkes i procent. Virksomme stoffer, koncentrationer af virksomt stof og forsøgsresultater fremgår af den følgende tabel E.

Tabel E

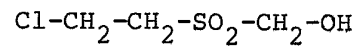
Virksomt stof	Konc. af virksomt stof i %	Procent høstede frugter i		
		Klasse 1	Klasse 2	Klasse 3
Cl-CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -CH ₂ -OH	0,1	17	57	26
Cl-CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -H (kendt fra DE fremlæg- gelsesskrift nr. 2.110.773)	0,1	6	59	35
- (kontrol)	-	0	45	55

Fremstillingseksempel

Til 27 g (0,27 mol) af en 30%'s vandig formaldehydopløsning dryppes ved stuetemperatur 35 g (0,27 mol) 2-chlorethan-sulfinyre. Reaktionsblandingen omrøres i 1 time ved stuetemperatur, derpå afdestilleres vandet ved en badtemperatur på 40°C i vakuum, og remanensen optages i methylenchlorid. Ved tilsætning af natriumsulfat til opløsningen befries reaktionsopløsningen for vandrester. Efter frafiltrering af natriumsulfat og afdampning af opløsningsmidlet fås 39 g (90,5% af det teoretiske) 2-chlorethyl-hydroxymethylsulfon som en farveløs olie med brydningsindeks n_D^{22} : 1,4978. Strukturen bevises ved NMR- og IR-spektrene.

P a t e n t k r a v

Anvendelse af 2-chlorethyl-hydroxymethylsulfon med formlen



til regulering af plantevækst.

Fremdragne publikationer:

Tysk fremlæggeskrift nr. 2110773.