



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGKNINGSSKRIFT 64158

- C (45) Patenttijulkaisu 815 192
Patent meddelat
- (51) Kv.lk.3/Int.Cl.3 C 07 D 417/12
// C 07 D 285/06, 213/75,
239/42
- (21) Patentihakemus — Patentansökning 771017
- (22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 01.04.77
- (23) Aikupäivä — Giltighetsdag 01.04.77
- (41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 04.11.77
- (44) Nähtävöksiapanon ja kuuljulkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utskriften publicerad 30.06.83
- (32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 03.05.76
- Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE) P 2619861.8

- (71) Schering Aktiengesellschaft, Berlin/Bergkamen, DE; Müllerstrasse 170-178, D-1 Berlin 65, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (72) Friedrich Arndt, Berlin, Hans-Rudolf Krüger, Berlin, Reinhardt Rusch, Berlin, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Kasvien kasvun hidastamiseen ja lehtien pudottamiseen käytettävät 1,2,3-tiadiatsol-5-yyliureat - För minskning av växternas tillväxt och för löfvällning användbara 1,2,3-tiadiazol-5-yl-karbamider

Keksintö koskee uusia 1,2,3-tiadiatsol-5-yyliureoita, joi-
ta voidaan käyttää kasvien kasvun hidastamiseen ja lehtien pudotta-
miseen.

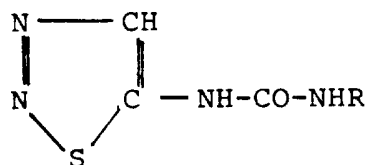
Kasvun ehkäisijänä on erityisesti otettu käyttöön maleii-
nihappohydratsidi (DE-patenttijulkaisu 815 192), jonka vaikutus
pienissä käyttömäärissä on kuitenkin riittämätön. Mainittuun tar-
koitukseen on lisäksi ehdotettu myös jo substioituja karbamoyyli-
amino-1,2,3-tiadiatsoleja (DE-hakemusjulkaisu 2 214 632). On kui-
tenkin osoittautunut, että nämä aineet voivat vaikuttaa vahingol-
lisesti (polttaen) ruohoihin.

Edelleen ovat jo tunnettuja kasvien lehtiä pudottavat ai-
neet, joihin kuuluu erityisesti tri-n-butyli-tritiofosfaatti

(US-patenttijulkaisu 2 965 467). Tämä vaikuttava aine ei kuitenkaan aina osoita tyydyttävää vaikutusta ja on lisäksi haitallinen sitä käsitteleville henkilöille epämiellyttävän hajunsa vuoksi.

Esillä olevassa keksinnössä esitetään uusi vaikuttava aine, joka saa aikaan paremman kasvien kasvun hidastumisen ja lehtien putoamisen kuin käytössä olevat aineet.

Keksinnön kohteena ovat uudet kasvien kasvun hidastamiseen ja lehtien pudottamiseen tarkoitetuissa valmisteissa käytettävät 1,2,3-tiadiatsol-5-yyliureat, joiden kaava on



jossa R on pyridyyli, metyyliipyridyyli, klooripyridyyli, pyrimidyli tai metyyliipyrimidyli.

Aine hidastaa erityisesti vegetatiivista kasvua, joka usein on toivottavaa hyötykasveilla. Sen lisäksi aiheutuu keksinnön mukaisen yhdisteiden käytöstä edelleen edullisia vaikutuksia, kuten kasvien lehtien pudottaminen, pistokasvien lisääntynyt muodostuminen ja nivelvälien lyheneminen.

Käyttömäärät kasvin kasvun halutuksi säätämiseksi ovat pintakäsittelyssä yleensä 0,05 - 5 kg vaikuttavaa ainetta/ha. Tiettyissä tapauksissa voidaan näitä rajoja ylittää alas- tai ylöspäin. Kasvua säätelevän vaikutuksen taito ja tapa on sitä paitsi riippuvainen käsittelyajankohdasta, kasvilajista ja väkevyydestä.

Keksinnön mukaiset yhdisteet voidaan saattaa eri tavoin kosketukseen kasvin eri osien, kuten kylvöksen, juurien, rungon, lehtien, kukintojen ja hedelmien kanssa. Tämä voi tapahtua myös ruiskutuksina ennen kasvien itämistä tai versomista tai näiden itämisen tai versomisen jälkeen. Joukkoon rikkaruohoja ja vesaikkoa voivat ehkäisyvaikutukset olla sellaisia, että ne ovat verrattavissa täydellisen kehityksen ehkäisemiseen.

Vaikka keksinnön mukaisia yhdisteitä voitaisiin käyttää tappavia määriä, keksinnön käyttötarkoitus edellyttää, että niitä käytetään vain sellaisia määriä, että

ne ovat vaikuttavia vain yllä kuvatussa mielessä. Tällöin johtaa keksinnön mukaisten yhdisteitten luonnollinen kasvun säätely morfologiseen muutokseen kasvissa, joka on helposti todettavissa silmämääräisesti tarkastellen. Tällaisia muutoksia voidaan todeta käsiteltyjen kasvien koossa, muodossa, värissä tai jossain niiden osissa.

Yleisesti voidaan saavutettua vaikutusta kuvata hidastumisena. Oletetaan, että kasvin hormonitoiminnassa tapahtuu muutos. Tietyillä kasveilla tämä kehityksen ehkäisy johtaa latvakasvun pienemiseen tai kumoutumiseen, jolloin saavutetaan lyhyempi päävarsi tai runko ja suurempi sivuttaishaaroittuminen. Tämä luonnollisen kasvun muutos johtaa pienempiin, pensasmaisempiin kasveihin.

Tällaisesta asiantilasta on johdettavissa paljon hyödyllisiä päämääriä.

Monilla kasvilajeilla, kuten perunoilla, sokeriruo'olla, sokerijuurikkaalla, viinirypäleillä, meloneilla, hedelmäpuilla ja siiloon fermentoitavilla vihannesrehukasveilla voidaan latvakasvu tukahduttamalla todeta kasvin hiilihydraattipitoisuuden nousu sadonkorjuussa. Hedelmä- ja istutusviljelyksillä johtaa kasvin kasvun ehkäisy lyhyempiin, täyteläisempiin oksiin, niin että oksat ovat helpommin ulottuvilla ja sadonkorjuumenettely helpottuu. Ruohoilla on pystykasvun ehkäisy tietyissä tapauksissa toivottava, koska tällöin niiton väliaikoja voidaan pidentää.

Erikoisiin keksinnön mukaisten yhdisteiden aiheuttamiin käytäytymisseurauksiin kuuluu lehtien putoaminen. Asiantuntija tietää, että lehtien putoaminen ei ole herbisidin aiheuttama ja että käsiteltyjen kasvien tukahduttaminen ei edes ole toivottavaa, koska lehdet pysyvät tukahdutetussa kasvissa ja tuottavat kasvinosat voivat vahingoittaa. Lehtien pudottamisen päämäärä, päästä helpompaan sadonkorjuuseen ja puhtaampaan satoon, voi tällöin joutua kadoksiin. Siksi on välttämätöntä, että kasvi pysyy elossa niin kauan kunnes lehdet irtoavat ja putoavat. Tämä mahdollistaa tuottavien kasvin osien edelleen kehittymisen, jolloin uusi lehtien jälkikasvu ehkäistyy. Kaikki nämä tehtävät ratkaisevat keksinnön mukaiset yhdisteet erinomaisella tavalla, niin että voidaan lähteä siitä, että tekniikan tila tulee huomattavasti ylitetyksi.

Keksinnön mukaisia yhdisteitä voidaan käyttää joko yksin, seoksessa keskenään tai muiden vaikuttavien aineiden kanssa. Mahdollisesti voidaan käyttää lisäksi muita lehtien pudottamiseen, kasvinsuojeluun tai tuholaistorjuntaan tarkoitettuja aineita aina halutun tarkoituspäätöksen mukaan. Vaikutusta ja vaikutusnopeutta voidaan edistää esimerkiksi vaikutusta parantavilla lisillä, kuten orgaaniset liuottimet, verkkouttamisaineet ja öljyt. Tämä sallii varsinaisen vaikuttavan aineen käyttömäärän pienentämisen.

Keksinnön mukaisten yhdisteiden ominaisuuksia voidaan täydentää erikoisesti käyttämällä samanaikaisesti sellaisia yhdisteitä, joilla on kasvua sääteleviä vaikutuksia, kuten aukiini, α -(2-kloorifenoksi)-propionihappo, 4-kloorifenoksietikkahappo, 2,4-dikloorifenoksietikkahappo, indolyyli-3-etikkahappo, indolyyli-3-voihappo, α -naftyylietikkahappo, β -naftoksietikkahappo, naftyyliasetamidi, β -N-m-tolyyliftaloomihappo, gibberelliini, abskisiinihappo, trin-butyyli-tritiofosfaatti, sytokiniini, 2-kloorietyyli-fosfonihappo, 2-kloori-9-hydroksifluoreeni-9-karbonihappojohdannaiset, 2-kloorietyyli-trimetyyliammoniumkloridi, N,N-dimetyyliammoneripihkahappo, 2-isopropyyli-4-dimetyyliamino-5-metyylifenyyli-1-piperidiini, fenyyli-isopropyylikarbamaatti, 3-kloorifenyyli-isopropyylikarbamaatti, etyyli-2-(3-kloorifenyylikarbamoyylioksi)propionaatti, maleiinihydratsidi, 2,3-dikloori-isovoihappo, 0,0-dimetyyliditioformiaatti, 1,1'-dimetyyli-4,4-bipyridilium-dikloridi, rasvahapot, kloraatit, nonanoli ja muut.

Tarkoituksenmukaisesti käytetään kuvatut vaikuttavat aineet tai niiden seokset valmisteitten muodossa, kuten jauheina, siroteina, granulaatteina, liuksina, emulsioina tai suspensioina, joihin on lisätty nestemäisiä ja/tai kiinteitä sideaineita tai ohenninaineita ja mahdollisesti verkkouttamis-, kiinnike-, emulgointi- ja/tai dispergointiapuaineita. Sopivia nestemäisiä sideaineita ovat esim. vesi, alifaattiset ja aromaattiset hiilivedyt, kuten bentseeni, tolueni, ksyleeni, sykloheksanoni, isoforoni, dimetyyli-sulfoksidi, dimetyyli-formamidi, sekä mineraaliöljyfraktiot.

Kiinteiksi sideaineiksi soveltuvat mineraalimaat, esim. Tonsil, silikageeli, talkki, kaoliini, Attaclay, kalkkikivi, piihappo ja kasvistuotteet, esim. jauhot.

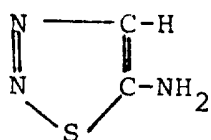
Pinta-aktiivisista aineista on mainittava: esimerkiksi

kalsiumligniinisulfonaatti, polyoksietyleeni-alkyyli-fenyylieetteri, naftaleenisulfonihapot ja niiden suolat, fenolisulfonihapot ja niiden suolat, formaldehydikondensaatit, rasva-alkoholisulfaatit sekä substituoidut bentseenisulfonihapot ja niiden suolat.

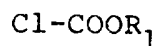
Vaikuttavan aineen (vaikuttavien aineiden) osuus erilaisissa valmisteissa voi vaihdella laajoissa rajoissa. Esim. aineet sisältävät noin 10-80 paino-% vaikuttavia aineita, noin 90-20 paino-% nestemäisiä tai kiinteitä sideaineita sekä mahdollisesti aina 20 paino-%:iin saakka pinta-aktiivisia aineita.

Aineiden levittäminen voi tapahtua tavallisella tavalla, esim. vettä kantajana käyttäen valmiina ruiskutusliuoksina noin 100-1000 litra/ha. Aineiden käyttö niin kutsutuissa "Low Volume" ja "Ultra-low-volume"-menetelmissä on myös mahdollista samoin kuin niiden käyttö niin kutsuttuina mikrogranulaatteina.

Keksinnön mukaisia yhdisteitä voidaan valmistaa esim. saattamalla 5-amino-1,2,3-tiadiatsoli



reagoimaan yleisen kaavan



mukaisen kloorimuurahaishappoesterin kanssa happoa sitovan aineen kuten trietyyliamiin, N,N-dimetyylianiiliinin, heksametyylifosforihappotriamidin tai pyridiiniemästen läsnäollessa, orgaanisessa liuottimessa, kuten tetrahydrofuraanissa, metyleenikloridissa tai dimetyyliformamidissa, lämpötiloissa välillä 0°C-60°C, edullisesti huoneen lämpötilassa ja sen jälkeen saattamalla reaktiotuote reagoimaan yleisen kaavan



mukaisen amiinin kanssa orgaanisessa liuottimessa, kuten asetonissa, dimetyyliformamidissa, tetrahydrofuraanissa tai asetonitriilissä, lämpötiloissa välillä 50°C ja 150°C, kuitenkin edullisesti liuottimen kiehumislämpötiloissa. Edellä olevissa kaavoissa R merkitsee samaa kuin edellä, ja R₁ on C₁-C₅-alkyyli tai aryyli, edullisesti fenyyli.

Seuraavat esimerkit kuvaavat keksinnön mukaisten yhdisteiden valmistamista:

Esimerkki 1

1-(2-pyridyyli)-3-(1,2,3-tiadiatsol-5-yyli)-urca (yhdiste no 1)
16,5 g (0,075 moolia) 5-fenoksykarbonyyliamino-1,2,3-tiadiatsolia suspendoidaan 150 ml:aan asetonia ja saatetaan reagoimaan

9,4 g (0,1 moolin) kanssa 2-aminopyridiiniä. Sitten kuumennetaan 3 tunnin ajan palautusjäähdyttäen. Kun seos on jäädytetty huoneen lämpötilaan, erotetaan vaaleanruskeat kiteet imulla ja kuivataan. Uudelleen kiteytys suoritetaan etanolista.

Saanto: 9,3 g = 56,3 % teoreettisesta; värittömiä kiteitä sulamispisteeltään 227°C hajoaa.

Analyysi: laskettu C 43,41 % H 3,19 % N 31,67 % S 14,50 %
saatu C 43,86 % H 3,24 % N 31,89 % S 14,20 %.

Lähtöyhdiste yhdisteen no. 1 valmistamiseksi

5-fenoksykarbonyyliamino-1,2,3-tiadiatsoli

10,1 g (0,1 moolia) 5-amino-1,2,3-tiadiatsolia 75 ml:ssa tetrahydrofuraania sisältävä liuos saatetaan reagoimaan 17,4 ml (0,1 moolin) kanssa heksametyylifosforihappotriamidia; sitten lisätään tiipittäin 15,7 g (0,1 moolia) kloorimuraahishappofenyyliesteriä kunnes lämpötila on noussut korkeintaan 60°C. Seosta sekoitetaan 5 tunnin ajan huoneen lämpötilassa ja laimennetaan sitten 400 ml:lla vettä. Kiteet erotetaan imulla, kuivataan ja kiteytetään uudelleen etanolista.

Saanto: 19,5 g = 88,1 % teoreettisesta
sp.: 218-220°C hajoaa.

Analogisella tavalla valmistettiin seuraavat keksinnön mukaiset yhdisteet.

Yhdiste no.	Yhdisteen nimi	Fysikaaliset vakiot
2	1-(5-kloori-2-pyridyyli)-3-(1,2,3-tiadiatsol-5-yyli)-urea	sp: 255°C (hajoaa)
3	1-(4-metyyli-2-pyridyyli)-3-(1,2,3-tiadiatsol-5-yyli)-urea	sp: 233°C (hajoaa)
4	1-(4-metyyli-2-pyrimidinyyli)-2-(1,2,3-tiadiatsol-5-yyli)-urea	sp: 235°C (hajoaa)
5	1-(4-pyridyyli)-3-(1,2,3-tiadiatsol-5-yyli)-urea	sp: 215°C (hajoaa)
6	1-(3-pyridyyli)-3-(1,2,3-tiadiatsol-5-yyli)-urea	sp: 218°C (hajoaa)
7	1-(2-pyrimidinyyli)-3-(1,2,3-tiadiatsol-5-yyli)-urea	sp: >270°C (hajoaa)
8	1-(3-metyyli-2-pyridyyli)-3-(1,2,3-tiadiatsol-5-yyli)-urea	sp: 234°C (hajoaa)
9	1-(5-metyyli-2-pyridyyli)-3-(1,2,3-tiadiatsol-5-yyli)-urea	sp: 230°C (hajoaa)
10	1-(6-metyyli-2-pyridyyli)-3-(1,2,3-tiadiatsol-5-yyli)-urea	sp: 234°C (hajoaa)

Keksinnön mukaiset yhdisteet ovat värittömiä ja hajutomia kiteisiä aineita, jotka eivät liukene veteen eivätkä alifaattisiin tai aromaattisiin hiilivetyihin. Polaarisiin orgaanisiin liuottimiin kuten asetoniin, isoforoniin, sykloheksanoniin, dimetyylisulfoksidiin ja dimetyyliformamidiin niillä on parempi liukoisuus.

Seuraavat koeselostukset on tarkoitettu selventämään keksinnön mukaisten yhdisteiden käyttömahdollisuuksia.

Koe 1

Kasvihuonekokeessa käsiteltiin ruukkuihin istutettuja pensaspapuja (*Phaseolus vulgaris*) ensimmäisten lehtien muodostuttua ja soiijapapuja (*Glycine maxima*) ensimmäisen kolmilehden kehityksen alussa erilaisilla käyttömäärillä (0,1/0,3/1 ja 3 kg vaikuttavaa ainetta/ha) keksinnön mukaista yhdistettä 1-(2-pyridyyli)-3-(1,2,3-tiadiatsol-5-yyli)-urea. Sitä varten valmistettiin vaikuttava aine 20 %:seksi ruiskutusjauheeksi ja levitettiin vesisuspensionona käyttäen nestettä ruiskutukseen 500 litraa hehtaaria kohti. Kasvua säätelevä vaikutus määriteltiin kaksi viikkoa käsittelyn jälkeen ensimmäisen kasvusolmukkeen pituusmittauksella. Mittaustulokset tutkittiin suhteessa käsittelemättömiin vertailukasveihin ja laskettiin prosentuaalisena kasvun hidastumisena.

Kuten taulukosta on todettavissa, saavutettiin laajalla väkevyysalueella keksinnön mukaisella yhdisteellä kasvua säätelevä vaikutus ilman että lehdissä esiintyi minkäänlaisia palovahinkoja.

Keksinnön mukainen yhdiste	Käyttömäärä kg/ha	Kasvun hidastuminen %	
		pensaspapu	soiijapapu
1-(2-pyridyyli)-3-(1,2,3-tiadiatsol-5-yyli)-urea	0,1	33	30
	0,3	47	40
	1,0	60	55
	3,0	65	60
käsittelemätön	-	0	0

Koe 2

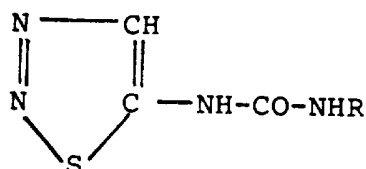
Kasvavia puuvillakasveja käsiteltiin 8-10 kehittyneen lehden vaiheessa 0,5 kg:lla vaikuttavaa ainetta hehtaaria kohti keksinnön mukaista yhdistettä tai vertailuainetta. Käytetty vesimäärä oli 500 litraa/ha.

Keksinnön mukainen yhdiste	Käyttömäärä kg/ha	% lehtien putoaminen 6 päivän jälkeen
1-(2-pyridyyli)-3-(1,2,3-tiadiatsol-5-yyli)-urea	0,5	50,0
<u>Vertailuaine</u>		
tri-n-butyylitritiofosfaatti	0,5	25,8
käsittelemätön	-	0

Taulukosta on todettavissa keksinnön mukaisen yhdisteen ylivoimaisesti parempi vaikutusintensiteetti ja vaikutusnopeus.

Patenttivaatimus

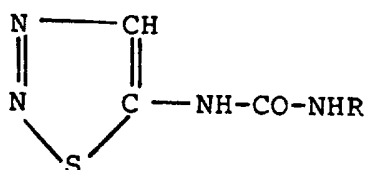
Kasvien kasvun hidastumis- ja lehtien pudottamisvalmisteissa käytettävät 1,2,3-tiadiatsol-5-yyliureat, tunnetut siitä, että niiden kaava on



jossa R on pyridyyli, metyylipyridyyli, klooripyridyyli, pyrimidyyli tai metyylipyrimidyyli.

Patentkrav

För minskning av växternas tillväxt och för lövfällning användbara 1,2,3-tiadiazol-5-yl-karbamider, k ä n n e t e c k n a d e därav, att de har formeln



vari R är pyridyl, metylpyridyl, klorpyridyl, pyrimidyl eller metylpyrimidyl.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 55 837, 57 943 (C 07 D 285/06).