



Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **280**

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(51) **6 C07D 285/34, A01N 43/88**

(12) **Описание изобретения**
К ПАТЕНТУ

1

(21) 96000366
(22) 15.12.92
(31) Р 4142571.5
(32) 21.12.91
(33) DE
(46) 13.12.2000, Бюл.№4 (20)
(86) РСТ/ВО 93/13085 (08.07.93)
(72) Хайнц Апплер (DE)
(71)(73) Басф Акциенгезельшафт (DE)
(56) JP, 84/210073, 1984. FR, 1554038, 1969. US, 2838839, 1958. FR, 1229662, 1960.
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРАКТИЧЕСКИ БЕСПЫЛЬНОГО ГРАНУЛЯТА, ПРАКТИЧЕСКИ БЕСПЫЛЬНЫЙ ГРАНУЛЯТ И СПОСОБ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ПОЧВЫ
(57) Описывается более простой способ получения практически беспыльного гранулята из тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадиазин-2-тиона посредством обменной реакции между метиламином, сероугле-

2

родом и формальдегидом либо посредством обменной реакции между метиламмониевой солью N-метил-дитиокарбаминовой кислоты и формальдегидом, обменную реакцию осуществляют в присутствии по крайней мере одного диаминоалкилена формулы VI:



в которой R^1 и R^2 независимо от друг от друга представляют собой водород либо алкильную группу и А обозначает при определенных условиях замещенный 1,2-этиленовый мостик, 1,3-пропиленовый мостик либо 1,4-бутиленовый мостик. Полученный практически беспыльный гранулят используется в способе обеззараживания почвы путем обработки почвы его эффективным количеством. Почву обеззараживают от нематод, прорастающих сорняков и почвенных грибов. 3 с. и 7 з.п.ф-лы.

Настоящее изобретение относится к способу получения практически беспыльного гранулята из тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадиазин-2-тиона (I) посредством обменной реакции между метиламином (II), сероуглеродом (III) и формальдегидом (IV) или посредством обменной реакции между метиламмониевой солью N-метилдитиокарбаминовой кислоты (V) и формальдегидом (IV).

Кроме того, изобретение относится к практически беспыльному грануляту из тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадиазин-2-тиона, а также к способу обеззараживания почвы, соответственно борьбы с нематодами, зародышевыми растениями и почвенными грибами с помощью этого гранулята.

Тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадиазин-2-тион (I) (краткое наименование: дазомет) применяется в сельском хозяйстве и садоводстве для обеззараживания почвы (для борьбы с нематодами, зародышевыми растениями и почвенными грибами (см. патент США - А 2838389)).

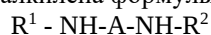
С помощью известных способов действующее вещество получают в виде тонко измельченного порошка, который к тому же содержит высокий процент действующего вещества в виде пыли. Учитывая необходимость надежного применения действующего вещества, которое выделяется при распаде метилизотиоцианата, следует признать подобный продукт непригодным.

Из публикаций известно получение тиадиазинпроизводных, как тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадиазин-2-тион (I) в виде гранулята, которое осуществляют преобразованием эдуктов в присутствии эмульгатора (эмульген PP150) и сульфата цинка (см. патент Японии А 84/210073 = Chemical Abstracts 102(19), 166783 g). Полученный таким путем гранулят содержит 10% зерен диаметром от 200 до 300 микрон, 79% зерен диаметром от 100 до 200 микрон и 11% зерен диаметром менее 100 микрон.

Однако при осуществлении этого способа в результате использования неорганической соли и эмульгатора могут возникнуть трудности при удалении водных маточных растворов.

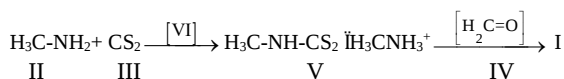
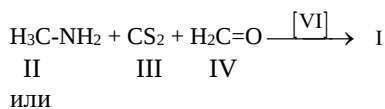
Исходя из сказанного, в основу настоящего изобретения была положена задача создать более простой способ получения тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадиазин-2-тиона (I) в виде гранулята.

В соответствии с этой задачей был найден способ получения практически беспыльного гранулята из тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадиазин-2-тиона (I) посредством обменной реакции между метиламином (II), сероуглеродом (III) и формальдегидом (IV) либо посредством обменной реакции между метиламмониевой солью N-метилдитиокарбаминовой кислоты (V) и формальдегидом (IV), отличающийся тем, что обменную реакцию осуществляют в присутствии по крайней мере одного диаминоалкилена формулы VI

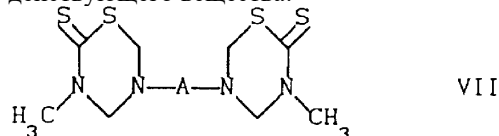


в которой R^1 и R^2 независимо друг от друга представляют собой водород либо C_1-C_4 - алкильную группу, а А обозначает 1,2-этиленовый, 1,3-пропиленовый либо 1,4-бутиленовый мостик, причем эти мостики могут нести от одной до четырех $C_1 - C_4$ - алкильных групп.

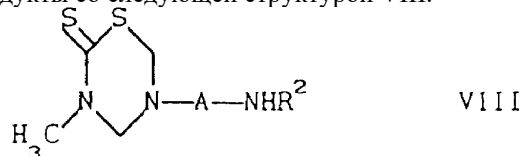
Обменная реакция протекает по следующей схеме



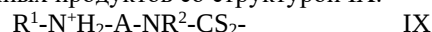
Способ мог бы базироваться на том, чтобы небольшие количества диаминоалкиленового соединения при обменной реакции с метиламином конкурировали между собой и чтобы вследствие этого - если радикалы R^1 и R^2 одновременно обозначают водород - могла образовываться, например, "димеры" формулы VII или высшие "полимеры" действующего вещества.



С помощью диаминоалкиленовых соединений, в которых R^1 и R^2 обозначают не водород, могли бы быть получены, например, побочные продукты со следующей структурой VIII.



Диаминоалкиленовые соединения, в которых ни R^1 , ни R^2 не обозначают водород, могли бы, возможно, реагировать с сероуглеродом до нециклизированных продуктов со структурой IX.



Помимо вышеприведенных возможных побочных продуктов не исключена возможность получения также других структур.

Существенное значение, однако, имеет то, что и возможные побочные продукты, равно как и само действующее вещество, обладали бы способностью выделять метилизотиоцианат. Тем самым побочные продукты, будучи использованными в виде гранулята, также могли бы способствовать повышению эффективности.

Получение соответствующего гранулята можно было бы объяснить тем обстоятельством, что наличие побочных продуктов, имеющих предположительно вышеприведенную структуру, хотя и является, с одной стороны, достаточным, чтобы препятствовать "запрограммированной" кристаллизации, с другой стороны, однако, подобные соединения настолько сходны по своим свойствам с самым действующим веществом, что могут образовывать "непрограммированный" конгломерат с кристаллами и тем самым образовывать требуемый гранулят.

Предлагаемый согласно изобретению способ осуществляют обычно в водном растворе либо с помощью одноступенчатого синтеза, либо его проводят в две ступени.

При проведении одноступенчатой реакции работают, как правило, следующим образом: сначала водный раствор из метиламина и диаминоалкилена обрабатывают сероуглеродом, после чего добавляют водный раствор формальдегида [аналогично способу, описанному в патенте США - А 2838389 (столбец 6, строки 46-57)].

При проведении обменной реакции в две ступени работают, как правило, следующим образом: сначала водный раствор из метиламина и диаминоалкилена обрабатывают сероводородом, после чего из раствора полученного карбамата V удаляют избыточный сероуглерод, а затем предварительно очищенный таким путем раствор добавляют в водный раствор формальдегида.

Так как обменные реакции сопровождаются выделением теплоты, т.е. являются экзотермическими, а, с другой стороны, как промежуточный продукт, так и действующее вещество отличаются термической нестабильностью, рекомендуется температуру реакции снижать за счет охлаждения.

Обменные реакции протекают в основном при температуре выше 10°C с достаточной скоростью. При температуре выше 50°C происходит вполне заметное образование нежелательных продуктов распада. По этой причине обменные реакции осуществляют обычно при температуре в диапазоне от 10 до 40°C, предпочтительно от 15 до 30°C.

Если при одноступенчатой реакции эдукты II и III применяют по возможности в стехиометрических количествах по отношению друг к другу, то при синтезе, осуществляемом в две ступени, сероуглерод (III) используют, как правило, в избыточном количестве.

Независимо от метода проведения реакции формальдегид применяют обычно также с небольшим избытком по отношению к количеству метиламина (II).

С учетом применения согласно изобретению рассматриваются диаминоалкиленовые соединения формулы VI, в которых заместители имеют следующее значение: R¹ и R² независимо друг от друга обозначают водород и C₁-C₄-алкил, как метил, этил, пропил, 1-метилэтил, бутил, 1-метилпропил, 2-метилпропил и 1,1-диметилэтил, предпочтительно водород, метил и этил, прежде всего водород и метил;

A обозначает 1,2-этиленовый мостик, 1,3-пропиленовый мостик либо 1,4-бутиленовый мостик, причем эти мостики могут нести от одной до четырех указанных выше C₁-C₄-алкильных групп, предпочтительно одну или две метиловых группы.

Предпочтительными диаминоалкиленовыми соединениями формулы VI являются:

1,2-диаминоэтилен, 1-(N-метиламино)-2-аминоэтилен, 1,2-ди-(N-метиламино) этилен, 1,2-диаминопропилен, 1-(N-метиламино)-2-аминопропилен, 1,2-ди-(N-метиламино) пропилен,

1,3-диаминопропилен, 1-(N-метиламино)-3-аминопропилен, 1,3-ди-(N-метиламино) пропилен, 1,2-диаминобутилен, 1-(N-метиламино)-2-аминобутилен, 1,2-ди-(N-метиламино)бутилен, 2,3-диаминобутилен, 2-(N-метиламино)-3-аминобутилен, 2,3-ди-(N-метиламино) бутилен, 1,4-диаминобутилен, 1-(N-метиламино)-4-аминобутилен и 1,4-(N-метиламино)бутилен.

Особенно предпочтительно применение 1,2-диаминоэтилена, 1-(N-метиламино)-2-аминоэтилена, 1,2-ди-(N-метиламино) этилена, 1,2-диаминопропилена, 1,2-ди-(N-метиламина) пропилен и 1-(N-метиламина)-2-аминопропилена, причем могут применяться как сами соединения в чистом виде, так и смеси этих соединений.

Обычно в реакционную смесь добавляют от 0,1 мол.% до 10 мол.% диаминоалкилена VI по отношению к количеству используемого метиламина (II), предпочтительно такие добавки составляют 0,2-5 мол. %, прежде всего 0,5-1,5 мол.%.

Кроме того, благодаря введению дополнительных добавок затравочных кристаллов в этом процессе можно известным образом воздействовать на размеры гранул. Так, например, при очень большом количестве по отношению к эдуктам затравочных кристаллов можно было бы рассчитывать на получения маленьких гранул, тогда как очень малое количество затравочных кристаллов позволило бы получить гранулы большого размера.

В качестве затравочных кристаллов применяют тонкодисперсный тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадиазин-2-тион (I) в количестве от 1,5 мол.% до 10 мол.%, предпочтительно от 2,5 мол.% до 7,5 мол.%, прежде всего от 3 мол.% до 6 мол.%, по отношению к V, причем используют затравочные кристаллы с размером зерен (диаметр) менее 100 микрон. Обычно размер зерен на 90% должен быть в диапазоне от 50 до 5 микрон. Особенно предпочтителен такой выбор размеров, при котором частицы на все 100% были бы менее 100 микрон, конкретнее, чтобы примерно 90% имели размеры от 50 до 5 микрон и примерно 10% были менее 5 микрон.

Для достижения максимально возможного равномерного распределения затравочных кристаллов в реакционной среде, начиная с момента их введения добавку затравочных кристаллов в реакционную среду осуществляют преимущественно в виде водной суспензии.

Эту суспензию из затравочных кристаллов добавляют в водный раствор формальдегида как при осуществлении одноступенчатой реакции, так и при обменной реакции, проводимой в две ступени.

На величину гранул, получаемых по способу согласно изобретению, кроме воздействия с помощью добавок затравочных кристаллов и выбора соответствующего количества диаминоалкилена VI, можно повлиять также еще:

- скоростью введения участвующих в реакции веществ (растворы формальдегида при осуществлении одноступенчатой реакции, соответственно

раствора карбамата при обменной реакции, проводимой в две ступени);

- интенсивностью перемешивания участвующих в реакции веществ при реакции обмена; и

- продолжительностью перемешивания участвующих в реакции веществ после окончания добавки раствора формальдегида при проведении одноступенчатой реакции, соответственно раствора карбамата при обменной реакции, осуществляемой в две ступени, причем указанные величины в силу их зависимости от количества используемых в реакции веществ, зависимости от геометрической формы реакционного сосуда и зависимости от метода перемешивания должны определяться согласно общепринятым принципам, известным каждому специалисту. Речь идет о следующей общеизвестной взаимозависимости:

- Чем выше скорость введения добавок участвующих в реакции веществ, тем меньше размеры получаемых гранул.

- Чем интенсивнее перемешивание участвующих в реакции веществ, тем меньше размеры получаемых гранул, причем эффект истирания может привести к тому, что продукт будет содержать большое количество мельчайших частиц, вследствие чего в продукте после сушки может образовываться пыль.

- Чем дольше продолжается перемещение после окончания добавок, тем выше эффект истирания и тем больше вследствие этого в продукте содержится мельчайших частиц.

Гранулят, получаемый по способу согласно изобретению, пригоден для использования по известной методике в качестве действующего вещества при обеззараживании почвы.

Примеры осуществления способа:

Пример 1

Смесь, содержащую 111 г метиламина, 4,37 г этилендиамина, 1,24 г N-метилэтилендиамина и 520 мл воды, обрабатывали при перемешивании в диапазоне температур от 20 до 30°C 140,5 г сероуглерода. После окончания добавки реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч при 25°C и затем добавляли воду до получения объема в 800 мл. После этого полученный таким путем раствор добавляли при температуре в диапазоне 30-50°C в заранее приготовленную смесь из 410 г 30%-ного водного раствора формальдегида и 400 мл воды.

Полученный тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадиазин-2-тионовый гранулят выделяли из маточного раствора, промывали и сушили. Диаметр полученных гранул составлял на 80% от 400 до 500 микрон.

Пример 2

Аналогично тому, как это описано в примере 1, сначала при температуре в диапазоне 30-50°C из 293,7 г 40%-ного раствора метиламина (в воде, соответственно 117,5 г метиламина) и 2,25 г этилендиамина в 300 мл воды путем добавки 157,8 г сероуглерода приготовили раствор дитиокарбамата. После удаления непрореагировавшего сероуглерода добавляли воду до получения объема в 800 мл.

После добавки полученного таким путем раствора в смесь из 322 г 40%-ного водного раствора формальдегида, содержащую 15 г затравочных кристаллов (со следующими размерами зерен: 100 вес.% менее 100 микрон: приблизительно 90 вес.% в пределах от 50 до 5 микрон и приблизительно 10 вес.% менее 5 микрон) и 900 мл воды, получили (после разделения, очистки и сушки) тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадиазин-2-тионовый гранулят с диаметром гранул (все 100 вес.% менее 400 микрон: приблизительно 90 вес.% частиц имели диаметр в пределах от 400 до 100 микрон и у менее чем 10 вес.% диаметр был меньше 100 микрон).

Примеры применения

1. Для обеззараживания почвы от нематод, сорняков и почвенных грибов на подлежащей обработке почве вначале путем соответствующей обработки создавалась мелкокомковатая структура, т.е. почва приводилась в состояние, пригодное для сева или посадки растений. При этом необходимо следить за тем, чтобы для обработки почвы она имела достаточную влажность, предпочтительно соответствующую влагоемкости 50-60%.

Для обработки почвы использовался полученный согласно примеру 1 тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадиазин-2-тион-гранулят ("далее гранулят").

Для обработки почвы полученный согласно примеру 1 гранулят равномерно распределялся по поверхности земли в количестве 40 г/м². Непосредственно после распыления гранулят лучше всего с помощью фрезы вносится на одну и ту же глубину, предпочтительно 20 см. Затем почва слегка прикапывалась.

Для обработки почвы выбиралась температура почвы 12-18°C (на глубине 10 см).

Для новой обработки обработанной гранулятом почвы от первичной обработки до повторной в зависимости от температуры почвы выдерживался срок от 13 до 20 дней.

Перед повторной обработкой с помощью Крессесты убеждались, что в почве не содержится остатков действующего начала внесенного в нее гранулята. Для крессесты проращивали семена кресс-салата в образцах обработанной и необработанной почвы. Обработанная почва снова окультивировалась после того, как семена кресс-салата быстро и дружно проросли, как и в необработанной почве.

II. Последующая обработка площадей:

а) Борьба с прорастающими сорняками при проращивании семян табака.

Для проращивания семян табака земля для борьбы с прорастающими семенами сорняков прежде всего обрабатывалась так, как изложено в разделе 1 и после определенного времени выжидания высевались семена табака. При этом на 1 м² площади проросло 371 семя табака, в то время как количество прорастающих и образующихся сорняков составляло 51 растение на м². В то же время на сравниваемых опытных площадях, не обработанных гранулятом, количество проросших семян табака составило 103 на м², в то время как

количество проросших сорняков составило 3347 на м², т.е. обработка и поражение прорастающих сорняков с помощью гранулята составило 98,5%, а количество проросших семян табака увеличилось в четыре раза.

б) Борьба с почвенным грибом *Plasmodiophora brassicae* при выращивании белокочанной капусты.

При выращивании белокочанной капусты для борьбы с почвенным грибом *Plasmodiophora brassicae* вначале обрабатывалась так, как это описано в разделе I и после выдерживания определенного времени на обработанных площадях высаживалась рассада белокочанной капусты. Одновременно рассада белокочанной капусты высаживалась на необработанных гранулятом площадях. В то время как на необработанных площадях 60,7% растений белокочанной капусты поражалось грибом *Plasmodiophora brassicae*, то на обработанных гранулятом площадях грибом поражалось только 4,3% растений белокочанной капусты, т.е. коэф-

фициент полезного действия обработки соответствовал 92,9%.

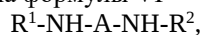
Средний вес кочанов капусты, выращенной на обработанных площадях, был выше на 31% по сравнению с капустой, выращенной на необработанных площадях.

в) Борьба с галлообразующей корневой нематодой при выращивании моркови.

Для выращивания моркови почвы для борьбы с галлообразующей корневой нематодой *Meloidogyne* spp. прежде всего обрабатывались так, как описано в разделе I, и после выдерживания определенного времени на обработанных площадях высевалась морковь. Одновременно морковь высевалась на необработанных гранулятом площадях. При сравнении выращенной на обработанных площадях моркови на каждом растении насчитывалось только 0,07 галл., в то время как на каждом растении, выращенном на необработанной площади, насчитывалось 13,3% галл., т.е. результат борьбы с галлообразующей корневой нематодой составил 99,5%.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения практически беспыльного гранулята из тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадазин-2-тиона (I) посредством обменной реакции между метиламином (II), сероуглеродом (III) и формальдегидом (IV) либо посредством обменной реакции между метиламмониевой солью N-метил-дитиокарбаминовой кислоты (V) и формальдегидом (IV), *отличающийся* тем, что обменную реакцию осуществляют в присутствии по крайней мере одного диамина-алкилена формулы VI



в которой R¹ и R² независимо друг от друга представляют собой C₁-C₄-алкильную группу и А обозначает 1,2-этиленовый мостик, 1,3-пропиленовый мостик либо 1,4-бутиленовый мостик, причем эти мостики могут нести от одной до четырех C₁-C₄-алкильных групп.

2. Способ по п. 1, *отличающийся* тем, что обменную реакцию осуществляют в присутствии тонкодисперсного тетрагидро-3,5-диметил- 1,3,5-тиадазин-2-тиона (I).

3. Способ по п. 1, *отличающийся* тем, что применяют по крайней мере один диаминоалкилен формулы VI по п. 1, причем R¹ и R² независимо друг от друга представляют собой водород, метил, либо этил и А обозначает этиленовый мостик, который может в свою очередь нести одну или две метиловых либо этиловых группы.

4. Способ по п.1, *отличающийся* тем, что обменную реакцию осуществляют в присутствии 0,1 - 10 мол.% диаминоалкилена формулы VI по п. 1 по отношению к II.

5. Способ по п. 2, *отличающийся* тем, что тонкодисперсный тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадазин-2-тион (I) применяют в количестве 1,5 - 10 мол.% по отношению к V.

6. Способ по п. 2, *отличающийся* тем, что тонкодисперсный тетрагидро-3,5-диметил- 1,3,5-тиадазин-2-тион (I) имеет зерна размерами менее 100 мк.

7. Способ по п. 2, *отличающийся* тем, что тонкодисперсный тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадазин-2-тион (I) применяют в виде водной суспензии.

8. Практически беспыльный гранулят из тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадазин-2-тиона, *отличающийся* тем, что его получают посредством обменной реакции между метиламином, сероуглеродом и формальдегидом или между метиламмониевой солью N-метил-дитиокарбаминовой кислоты и формальдегидом в присутствии по крайней мере одного диаминоалкилена формулы VI



в которой R¹ и R² независимо друг от друга представляют собой C₁-C₄-алкильную группу и А обозначает 1,2-этиленовый мостик, 1,3-пропиленовый мостик, либо 1,4-бутиленовый мостик, причем эти мостики могут нести от одной до четырех C₁-C₄-алкильных групп.

9. Способ обеззараживания почвы, предусматривающий обработку почвы тиадазинпроизводными в форме гранул в эффективном количестве, *отличающийся* тем, что в качестве тиадазинпроизводных в форме гранул используют практически беспыльный гранулят по п. 8.

10. Способ по л. 9, *отличающийся* тем, что почву обеззараживают от нематод, прорастающих сорняков и почвенных грибов.

