



ГОСУДАРСТВЕННОЕ АГЕНТСТВО ПО НАУКЕ И (19) **KG** (11) **318** (13) **C2**
 ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
 ПРИ ПРАВИТЕЛЬСТВЕ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ (КЫРГЫЗПАТЕНТ)
 (51) **C07D 285/34; A01N 43/88**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

к патенту Кыргызской Республики

(21) 960498.1
 (22) 31.07.1996
 (31) Р 4142571.5
 (32) 21.12.1991
 (33) DE
 (86) PCT/EP 92/02907 (15.12.1992)

(46) 01.03.2001, Бюл. №2
 (71)(73) БАСФ Акционезельшафт (DE)
 (72) Хайнц Апплер (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, сероуглеродом и формальдегидом либо посредством обменной реакции между метиламмониевой солью N-метилдитиокарбаминовой кислоты и формальдегидом, обменную реакцию осуществляют в присутствии, по крайней мере, одного диаминоалкилена формулы VI:



в которой R¹ и R² независимо друг от друга представляют собой водород либо алкильную группу и A 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-метил-дитиокарбаминовой кислоты (V) и формальдегидом (IV).

Кроме того, изобретение относится к практически беспыльному грануляту из тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадиазин-2-тиона (I), 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 US - A 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 тетра-гидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадиазин-2-тион (I) в виде гранулята, которое осуществляют преобразованием эдуктов в присутствии эмульгатора (эмульген РР150) и сульфата цинка (см. патент JP A 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 не

органической соли и эмульгатора могут возникнуть трудности при удалении водных маточных растворов.

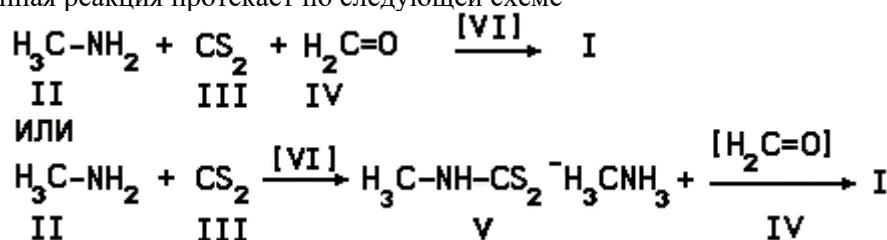
Исходя из сказанного, в основу настоящего изобретения была положена задача создать более простой способ получения тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадиазин-2-тиона (I) в виде гранулята.

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), отличающейся тем, что обменную реакцию осуществляют в присутствии, по крайней мере, одного диаминоалкилена формулы VI

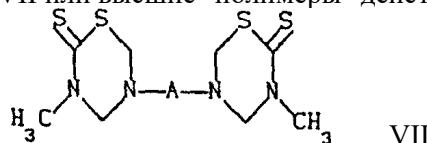


в которой R¹ и R² независимо друг от друга представляют собой водород либо C₁-C₄-алкильную группу, а А обозначает 1,2-этиленовый, 1,3-пропиленовый либо 1,4-бутиленовый мостики, причем эти мостики могут нести от одной до четырех C₁-C₄-алкильных групп.

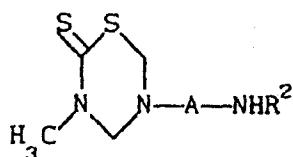
Обменная реакция протекает по следующей схеме



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 R¹ и R² одновременно обозначают водород - могли образовываться, например, "димеры" формулы VII или высшие "полимеры" действующего вещества.



С помощью диаминоалкиленовых соединений, в которых R¹ и R² обозначают не водород, могли бы быть получены, например, побочные продукты со следующей структурой VIII



VIII

Диаминоалкиленовые соединения, в которых ни R¹, ни R² не обозначают водород, могли бы, возможно, реагировать с сероуглеродом до нециклизованных 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 метил изоцианат. 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 самим действующим веществом, что могут образовывать "непрограммированный" конгломерат с кристаллами и тем самым образовывать требуемый гранулят.

Способ согласно изобретению 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 US - A 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 диамино-алкиленовые соединения формулы VI, в которых заместители имеют следующие значения:

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;

А 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-диамиnobутилен, 1-(N-метиламино)-2-амиnobутилен,
 1,2-ди-(N-метиламино)бутилен,
 2,3-диамиnobутилен,
 2-(N-метиламино)-3-амиnobутилен,
 2,3-ди-(N-метиламино)бутилен,
 1,4-диамиnobутилен,
 1-(N-метиламино)-4-амиnobутилен и
 1,4-(N-метиламино) бутилен.

Особенно предпочтительно применение 1,2-диаминоэтилена, 1-(N-метиламино)-2-аминоэтгена, 1,2-ди-(N-метиламино) этилена, 1,2-диамино-пропилены, 1,2-ди-(N-метиламино)пропилены и 1-(N-метиламино)-2-амино-пропилены, причем могут применяться как сами соединения в чистом виде, так и смеси этих соединений.

Обычно в реакционную смесь добавляют от 0.1 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 эддуктам 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 до 10 мол. %, предпочтительно от 2.5 до 7.5 мол. %, прежде всего от 3 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, осуществляющейся 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-ди-метил-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 растворы дитиокарбамата. После удаления непрореагированного 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 грибков на подлежащей обработке почве вначале путем соответствующей обработки создавалась мелкокомковатая структура, т.е. почва приводилась в состояние, пригодное для сева или высадки 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/м. Непосредственно после распыления гранулят лучше всего с помощью фрезы вносился на одну и ту же глубину, предпочтительно 20 см. Затем почва слегка прикалывалась.

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 Крестестса убеждались, что в почве не содержится остатков действующего начала внесенного в нее гранулята. Для Крестестса прорашивали семена кress-салата в образцах обработанной и необработанной почвы. Обработанная почва снова окультивировалась после того, как семена кress-салата быстро и дружно прорастали, как и в необработанной почве.

2. 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 прорастало 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 грибком *Plasmodiophora brassicae* при выращивании белокочанной

капусты

При выращивании белокочанной капусты для борьбы с почвенным грибком *Plasmodiophora brassicae* вначале обрабатывалась так, как это описано в разделе 1 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 грибком *Plasmodiophora brassicae*, то на обработанных гранулятом площадях грибком поражалось только 4.3 % растений белокочанной капусты, т.е. коэффициент 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 немотодой при выращивании моркови 318

Для выращивания моркови почвы для борьбы с галлообразующей корневой нематодой *Meloidogyne spp.* прежде всего, обрабатывались так, как описано в разделе 1, 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-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 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-тиадиазин-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 групп.

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-тиадиазин-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-тиадиазин-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-тиадиазин-2-тион (I) применяют в виде водной суспензии.

8. Практически беспыльный гранулят из тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-тиадиазин-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 тиадиазинпроизводными в форме гранул в эффективном количестве, отличающийся тем, что в качестве тиа-

диазинпроизводных в форме гранул используют практически беспыльный гранулят по п. 8.

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

Составитель описания

Ответственный за выпуск

Суртаева Э.Р.

Арипов С.К.

Кыргызпатент, 720021, г. Бишкек, ул. Московская, 62, тел.: (312) 68 08 19, 68 16 41, факс (312) 68 17 03