



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK  
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

# PATENTSCHRIFT 155 729

**Ausschließungspatent**

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	155 729	(44)	30.06.82	Int. Cl. <sup>3</sup>	
(21)	AP C 07 F / 226 587	(22)	23.12.80	3(51)	C 07 F 9/38
(31)	CI-2000	(32)	28.12.79	(33)	HU

---

(71) siehe (73)

(72) Szejtli, József, Dr. Dipl.-Ing.; Budai, Zsuzsanna, Dr. Dipl.-Ing.; Tétényi, Magda, Dr.;  
Pap, Gabriella, Dr., HU

(73) Chinoin Gyógyszer és Vegyészeti Termékek Gyára RT, Budapest, HU

(74) Patentanwaltsbüro Berlin, 1130 Berlin, Frankfurter Allee 286

---

(54) Verfahren zur Herstellung von kristallinen Einschlußkomplexen der 2-Chloräthylphosphonsäure

---

(57) Verfahren zur Herstellung von Einschlußkomplexen der 2-Chloräthylphosphonsäure mit  $\alpha$ -,  $\beta$ - und/oder  $\gamma$ -Cyclodextrinen durch Umsetzung von 2-Chloräthylphosphonsäure mit  $\alpha$ -,  $\beta$ - und/oder  $\gamma$ -Cyclodextrin oder mit einem Gemisch von einem oder mehreren der obengenannten Cyclodextrine und linearen Dextrinen und/oder teilweise abgebauter Stärke. Die Komplexe enthalten 10 bis 30 Gew.-% 2-Chloräthylphosphonsäure. Die Komplexe können als Wirkstoff von Mitteln verwendet werden, die das Wachstum von Pflanzen regulieren.

Verfahren zur Herstellung von kristallinen Einschluß-  
komplexen der 2-Chloräthylphosphonsäure

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Einschlußkomplexen der 2-Chloräthylphosphonsäure mit Cyclo-dextrinen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Äthylen gehört zu den natürlichen pflanzlichen Hormonen und bewirkt bereits in einer Konzentration von 0,02 bis 1 ppm eine Hemmung des Wachstum der Stengel, eine defoliantische Wirkung und eine Beschleunigung des Reifens der Früchte (Osborne, J. Plant Growth Regulators, S.C.I. Monograph No. 31 Seite 236 / 1968/).

Die Anwendung von gasförmigem Äthylen ist jedoch mit vielen technischen Schwierigkeiten verbunden, so daß es in der Praxis nicht verwendet werden kann. Die Herstellung eines  $\alpha$ -Cyclodextrin-Komplexes von Äthylen wurde durch CRAMER und HENGLEIN bereits im Jahre 1957 beschrieben (Chem.Ber. 90, 2572 /1957/).

Ein  $\alpha$ -Cyclodextrin-Komplex mit einem Äthylengehalt von 0,7 Mol/l Mol Komplex  $\alpha$ -Cyclodextrin ist ebenfalls bekannt (KOKAI 75 58226); durch Anwendung dieses Komplexes konnte der Reifeprozess bei Tomaten um etwa 4 Tage verkürzt werden. Da jedoch 1 Mol  $\alpha$ -Cyclodextrin nur etwa 0,7 Mol Äthylen enthält und dieses einem prozentualen Äthylengehalt von nur 2 % entspricht, ist die Herstellung dieses Komplexes nur von wissenschaftlicher Bedeutung; Äthylen kann in dieser Form in der Praxis keine Anwendung finden.

In der Praxis werden zur Ausübung der Äthylenwirkung solche Verbindungen eingesetzt, aus welchen auf der Oberfläche der Pflanzen oder im inneren Teil der Zellen durch Zersetzung Äthylen freigesetzt wird. Die 2-Chloräthylphosphonsäure wird hierfür am häufigsten eingesetzt.

Bei der Umsetzung der 2-Chloräthylphosphonsäure mit Wasser entstehen Salzsäure, Phosphonsäure und gasförmiges Äthylen. Die Zersetzung findet nur bei einem pH-Wert über 3,5 statt. Im Handel befinden sich verschiedene Nebenprodukte und Wasser enthaltende Gemische. Eine wässrige Lösung mit einem 2-Chloräthylphosphonsäure-Gehalt von etwa 40 % wird am häufigsten verwendet.

In einer geeigneten Konzentration auf die Pflanzen durch Sprühen aufgebracht, erhöht die 2-Chloräthylphosphonsäure die Intensität der Respiration, sie steigert auch die Aktivität des Chlorophyllase-Enzyms, vermindert den Chlorophyllgehalt der Blätter und hat eine defoliantische Wirkung zur Folge.

Der pH-Wert der üblichen 2-Chloräthylphosphonsäure-Konzentrate beträgt etwa 2, um eine Zersetzung dieser Verbindung zu verhindern. Dieser niedrige pH-Wert begünstigt die Anwendung des

Präparates wegen der Korrosion nicht und ist mit dem weiteren Nachteil verbunden, daß die in die Pflanzen hineingelangte 2-Chloräthylphosphonsäure nicht nur die gewünschte lokale Wirkung ausübt, sondern nach Absorption durch eine systemische Wirkung ihren Effekt auch im nächsten Jahr entfaltet und die Knospen schädigt.

Ziel der Erfindung:

Ziel der Erfindung ist die Beseitigung der o.g. Nachteile.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Der vorliegenden Erfindung liegt die Erkenntnis zu Grunde, daß 2-Chloräthylphosphonsäure mit Cyclodextrinen kristalline Einschluß-Komplexe bildet, die uneingeschränkt lagerfähig sind und nur unmittelbar vor dem Sprühen aufgelöst werden müssen. Der erfindungsgemäße Einschlußkomplex kann auch als Zerstäubungsmittel verwendet werden, das eine verzögerte Wirkung ausübt.

Der 2-Chloräthylphosphonsäuregehalt der erfindungsgemäßen Einschlußkomplexe beträgt 10 bis 30 %.

Die 2-Chloräthylphosphonsäure wird weiterhin als Ethrel genannt.

Das erfindungsgemäße Ethrel-Cyclodextrin-Komplex unterscheidet sich von dem bekannten Äthylen-Cyclodextrin-Komplex nicht nur in seinem höheren Äthylengehalt, der grundlegende Unterschied liegt vielmehr darin, daß der erfindungsgemäße Komplex seine Wirkung in einer biologischen Weise dadurch ausübt, daß er nach dem Aufbringen auf die Oberfläche der Pflanzen in die Gewebe und Organe der Pflanzen eintritt, sich dort translokalisiert, wodurch das gasförmige Äthylen, das die wachstumsreguliert,

lierende-hormonale Wirkung im eigentlichen Sinne ausübt, bei dem geeigneten pH-Wert der Zellen freigesetzt wird. Der bekannte Äthylen-Cyclodextrin-Komplex stimuliert den Reifeprozess von unreif abgepflückten Tomaten und Bananen dadurch, daß im geschlossenen Raum durch Zersetzung Äthylen freigesetzt wird. Diese Äthylenbildung erfolgt äußerst schnell und ist mit zu hohen lokalen Konzentrationen und mit großen Verlusten verbunden. Aus dem erfindungsgemäßen Ethrel-Cyclodextrin-Komplex erfolgt die Freisetzung des Äthylens dagegen in zumindest zwei Stufen. Zuerst wird aus dem Ethrel-Cyclodextrin-Komplex Ethrel und danach aus dem Ethrel Äthylen gebildet. Die letztere Stufe sichert eine Verzögerung (Retardierung) und ferner eine für die biologische Entgegenungsreaktion notwendige dauerhafte Äthylenwirkung. Das Anwendungsgebiet des erfindungsgemäßen Ethrel-Cyclodextrin-Komplexes ist nicht auf die Stimulierung des Reifeprozesses während der Lagerung (in dem ein Lagerraum mit einem hohen Äthylengehalt geschaffen wird), beschränkt, sondern der Komplex kann auf verschiedenen Gebieten, und zwar durch geeignete Auswahl des Zeitpunktes und der Art und Weise der Anwendung und des Anwendungszieles z.B. zur Regelung des gesamten Blüten- und Fruchtbildungsvorganges der lebendigen Pflanzen eingesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von 2-Chloräthylphosphonsäure enthaltenden Cyclodextrin-Einschluß-Komplexen, indem man 2-Chloräthylphosphonsäure mit  $\alpha$  -,  $\beta$  - und/oder  $\gamma$  -Cyclodextrin oder einem Gemisch von einem oder mehreren der obigen Cyclodextrine und linearen Dextrinen und/oder teilweise abgebauter Stärke umsetzt.

Nach einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine wässrige oder mit einem Gemisch von Wasser

und einem mit Wasser vermischbaren organischen Lösungsmittel gebildete Lösung der 2-Chloräthylphosphonsäure dem Gemisch von Cyclodextrinen oder dem Gemisch von Cyclodextrinen und linearen Dextrinen oder wässrigen Lösungen derselben zugegeben. Als Lösungsmittel können niedere Alkohole und Ketone eingesetzt werden.

Ausführungsbeispiele:

Weitere Einzelheiten der vorliegenden Erfindung sind den nachstehenden Beispielen zu entnehmen, ohne den Schutzzumfang auf die Beispiele einzuschränken.

Beispiel 1

Herstellung eines Komplexes von 2- $\alpha$ -Cyclodextrin und 2-Chloräthylphosphonsäure

Es wird unter Erwärmen (bei 70 bis 80 °C) unter Anwendung von destilliertem Wasser eine 50 %-ige wässrige  $\alpha$ -Cyclodextrinlösung hergestellt. Unter intensivem Rühren wird eine 40 %-ige Chloräthylphosphonsäure-Lösung (Rob-Fruct, Chinoïn-Produkt) gleichen Volumens zugegeben. Die erhaltene Lösung wird unter weiterem Rühren mit eiskaltem Wasser abgekühlt und im Kühlschrank eine Nacht stehengelassen. Die ausgeschiedenen kleinen Kristalle werden abfiltriert und in einem Vakuumexsikator über Kaliumhydroxyd zwei Tage lang getrocknet. Das erhaltene trockene Produkt ist weiß mit leicht grünem Schimmer, läßt sich gut pulverisieren und bildet in Pulverform kleine weiße Kristalle.

Ausbeute: 104 % (auf das Gewicht des eingewogenen  $\alpha$ -Cyclodextrins berechnet).

Es wird das  $\alpha$ -Cyclodextrin-2-Chloräthylphosphonsäure-Komplex erhalten.

Frei-ionischer Chlorid-Gehalt (nach Volhard) : 0 %.

Gebundener Chlorgehalt: nach einstündigem Erwärmen mit einer

1 N KOH-Lösung (nach Volhard) : 7,03 %.

7,03% Cl  $\longrightarrow$  5,55 % Äthylen  $\longrightarrow$  28,6 % 2-Chloräthylphosphonsäure  $\longrightarrow$  2,7 Mol/Mol  $\alpha$ -Cyclodextrin.

Auf Grund des Äthylengehaltes:

Die Menge des entstandenen gasförmigen Äthylens wird mit einem Warburg-Apparat im Laufe der Zersetzungskinetischen Versuche bestimmt.

Das Ergebnis von wiederholten Messungen beträgt 745  $\mu$ l Äthylen/20 mg Komplex.

745  $\mu$ l Äthylen/20 mg Komplex  $\longrightarrow$  4,6 % Äthylen  $\longrightarrow$  23 % 2-Chloräthylphosphonsäure  $\longrightarrow$  2 Mol Äthylen/Mol  $\alpha$ -Cyclodextrin.

Unter Berücksichtigung eines Verhältnisses von 2 Mol 2-Chloräthylphosphonsäure pro Mol  $\alpha$ -Cyclodextrin, beträgt die Ausbeute 80,2 % des theoretischen Wertes.

Das Röntgenstrahlbeugungpulverdiagramm des erfindungsgemäßen  $\alpha$ -Cyclodextrin/2-Chloräthylphosphonsäure-Komplexes weicht von dem des  $\alpha$ -Cyclodextrins stark ab. Das  $\alpha$ -Cyclodextrin zeigt scharfe Reflexionsgipfel bei  $2\theta^{\circ} = 11,7, 12,3, 13,5, 14,3, 21,8$  Grad, wohingegen das Diagramm des Komplexes ein signifikantes Reflexionsmaximum nur bei  $2\theta,0$  Grad aufweist.

Durch Darstellung der Menge des in einem Warburg-Apparat gebildeten Äthylens als Funktion der Zeit können die für die Zersetzungskinetik der 2-Chloräthylphosphonsäure charakteristischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erster Ordnung ermittelt werden. Dies ist in der Tabelle I veranschaulicht. Der Tabelle II ist weiterhin zu entnehmen, daß das Cyclodextrin in homogener wässriger Lösung die Äthylenbildung wesentlich beschleunigt.

Tabelle I

t / °C/	pH	k (Minute <sup>-1</sup> )
27	6,64	9,2 x 10 <sup>-5</sup>
	8,04	36,8 x 10 <sup>-5</sup>
	11	138,2 x 10 <sup>-5</sup>
37	6,64	3,3 x 10 <sup>-4</sup>
	8,04	13,8 x 10 <sup>-4</sup>
	11	57,8 x 10 <sup>-4</sup>
47	6,64	1,4 x 10 <sup>-3</sup>
	8,04	6,0 x 10 <sup>-3</sup>
	11	24,4 x 10 <sup>-3</sup>

Tabelle II

t / °C/	pH	-CD-CEPA k (Minute <sup>-1</sup> )	CEPA k' (Minute <sup>-1</sup> )	k/k'
27	6,64	9,2 x 10 <sup>-5</sup>	7,6 x 10 <sup>-5</sup>	1,21
	8,04	36,8 x 10 <sup>-5</sup>	26,9 x 10 <sup>-5</sup>	1,36
	11	138,2 x 10 <sup>-5</sup>	86,0 x 10 <sup>-5</sup>	1,60

CEPA = 2-Chloräthylphosphonsäure

-----

Beispiel 2

Herstellung des  $\beta$ -Cyclodextrin-2-Chloräthylphosphonsäure-Komplexes

Aus  $\beta$ -Cyclodextrin wird unter Erwärmen (bei 80 bis 90°C mit destilliertem Wasser eine 30 %-ige Lösung hergestellt. Der noch warmen Lösung wird unter kräftigem Rühren eine 40 %-ige 2-Chloräthylphosphonsäure-Lösung (Rol-Fruct, Cinoin-Produkt) gleichen Volumens zugegeben. Die entstandene Lösung wird unter ständigem Rühren auf einem eiskalten Wasserbad abgekühlt und

in einem Kühlschrank aufbewahrt. Aus der Lösung entsteht innerhalb eines Tages eine dicke Kristallsuspension. Der ausgeschiedene Komplex wird kalt abfiltriert, mit kalter Mutterlauge gewaschen und in einem Vakuumexsikkator über KOH getrocknet. Die Trocknungszeit beträgt etwa 2 bis 3 Tage und kann durch Zerkleinerung verkürzt werden. Das erhaltene Produkt ist weiß mit leicht grünem Schimmer, läßt sich leicht pulverisieren und bildet in Pulverform weiße kleine Kristalle. Ausbeute: 60 - 70 % (auf das eingewogene  $\beta$ -Cyclodextrin berechnet).

Der 2-Chloräthyl-phosphonsäure-Gehalt des erhaltenen Komplexes wird anhand des nach Volhard bestimmten argentometrischen Chloridgehaltes und der Menge des durch Zersetzung freigesetzten Äthylens (nach der Methode von Warburg bestimmt) festgestellt. Die wässrige Lösung des Komplexes ist frei von Chloridionen (nach Volhard); der in der 2-Chloräthylphosphonsäure gebundene Chlorgehalt wird nach 15-minutigem Erwärmen unter Sieden mit einer 1 N KOH-Lösung (gemäß Volhard) bestimmt.

3 % Cl  $\longrightarrow$  2,4 % Äthylen  $\longrightarrow$  12 % 2-Chloräthylphosphonsäure  
 $\longrightarrow$  1,15 Mol 2-Chloräthylphosphonsäure pro 1 Mol  $\beta$ -Cyclodextrin.

Aus der Menge des bei der Zersetzung gebildeten gasförmigen Äthylens ergibt sich ebenfalls ein Verhältnis von 1,2 Mol 2-Chloräthylphosphonsäure pro Mol  $\beta$ -Cyclodextrin.

### Beispiel 3

#### Herstellung des $\gamma$ -Cyclodextrin-2-Chloräthylphosphonsäure-Komplexes

Einer mit warmen (70 bis 80 °C) Wasser gebildeten 30 %-igen Lösung von  $\gamma$ -Cyclodextrin wird analoger zu den vorstehenden Beispielen unter Rühren eine 40 %-ige Lösung von 2-Chloräthylphosphonsäure (Rol-Fruct, Chinoïn-Produkt) gleichen Volumens

zugeführt. Die erhaltene klare Lösung wird in eiskaltem Wasser abgekühlt und im Kühlschrank einen Tag lang stehen gelassen. Das ausgeschiedene Produkt wird abfiltriert und in einem Vakuumexsikkator über Kaliumhydroxyd 2 Tage lang getrocknet. Das trockene Produkt ist weiß, mit leicht grünem Schimmer und bildet nach dem Pulverisieren weiße kleine Kristalle.

Ausbeute: 65 % (auf das eingewogene  $\gamma$ -Cyclodextrin berechnet).

Es wird der Komplex von  $\gamma$ -Cyclodextrin und 2-Chloräthylphosphonsäure erhalten.

2-Chloräthylphosphonsäure-Gehalt:

Freier Cl-Gehalt (nach Volhard): 0 %.

Gebundener Cl-Gehalt (nach einstündigem Erwärmen mit Kaliumhydroxyd; gemäß Vilhard):

5,3 % Cl  $\longrightarrow$  74,3 % Äthylen  $\longrightarrow$  21,2 % 2-Chloräthylphosphonsäure  $\longrightarrow$  2,4 Mole 2-Chloräthylphosphonsäure pro 1 Mol  $\gamma$ -Cyclodextrin.

#### Beispiel 4

Aus Stärke wird unter Anwendung eines durch Züchtung von *Bacillus macerans* erhaltenen Cyclodextrintransglukosilase-Enzym in an sich bekannter Weise ein rohes Cyclodextrin-Konversionsgemisch hergestellt.

Das so hergestellte rohe Konversionsgemisch enthält etwa 40- bis 48 % teilweise abgebaute Stärke, lineare Dextrine, 38 bis 42 %  $\beta$ -Cyclodextrin, 2 bis 10 %  $\alpha$ -Cyclodextrin und 4 bis 10 %  $\gamma$ -Cyclodextrin. Die Zusammensetzung enthält im Durchschnitt neben 6 Teilen  $\beta$ -Cyclodextrin 2 Teile  $\alpha$ -Cyclodextrin und 2 Teile  $\gamma$ -Cyclodextrin.

Unter Verwendung des obigen rohen Konversionsgemisches wird der 2-Chloräthylphosphonsäure-Komplex folgendermaßen herge-

stellt. Dem rohen Konversionsgemisch wird bei 50°C eine 30 %-ige wässrige Lösung hergestellt, der so entstandenen Lösung wird eine 40 %-ige wässrige Lösung von 2-Chloräthylphosphonsäure zugefügt; die Menge der eingesetzten 2-Chloräthylphosphonsäure entspricht 20 bis 30 % des Cyclodextrin-gehaltes. Das Gemisch wird eine Nacht lang im Kühlschrank stehengelassen. Der mit verschiedenen Cyclodextrinen gebildete 2-Chloräthylphosphonsäure-Komplex wird zusammen mit einem Teil der linearen Dextrine ausgeschieden. Der 2-Chloräthylphosphonsäure-Gehalt des Produktes beträgt 18 %.

#### Beispiel 5

Die während der  $\beta$ -Cyclodextrin-Produktion nur teilweise abgebaute Stärke und die linearen<sup>n</sup> Dextrine werden durch Ausfällen entfernt. Der Rückstand wird einer Kristallisierung unterworfen. Die Mutterlauge der ersten Kristallisierung enthält die  $\alpha$ ,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Cyclodextrine in etwa gleichen Mengen. Dieses Produkt galt bisher als nicht verwendbarer Abfall. Nach der vorliegenden Erfindung kann dieses Produkt jedoch zur Herstellung eines Einschlußkomplexes von 2-Chloräthylphosphonsäure und Cyclodextrin verwendet werden.

Die Mutterlauge der ersten Kristallisierung von  $\beta$ -Cyclodextrin wird zu einem Trockensubstanzgehalt von 20 % eingeeengt. Zu 100 l des Rückstandes werden 15 l einer 2-Chloräthylphosphonsäure-Lösung mit einem Trockensubstanzgehalt von 40 % zugefügt. Das Gemisch wird unter Rühren abgekühlt und eine Nacht lang stehengelassen. Das ausgeschiedene Produkt wird abfiltriert und getrocknet. Es werden 21 kg eines weißen pulverförmigen Produktes mit einem 2-Chloräthylphosphonsäuregehalt von 20,2 % erhalten.

Beispiel 6

Beschleunigung der Reifung von Gewürzpaprika mit einem Ethrel-Cyclodextrin-Komplex

Der Ethrel-Cyclodextrin-Komplex kann zur Beschleunigung des Reifeprozesses von Gewürzpaprika mit Erfolg eingesetzt werden. Aus dem Komplex wird nämlich Äthylen langsam aber andauernd freigesetzt, und dies sichert den Einklang von ökonomischem und biologischem Reifen der Frucht auch während der Reifebeschleunigung. Nach dem durch die Äthylenbehandlung bewirkten üblichen Reifungsbeschleunigungsverfahren blieb bisher die biologische Reife (z.B. Färbung, Keimfähigkeit der Samen) häufig in einem gewissen Grade zurück. Durch Einsatz des erfindungsgemäßen Komplexes kann diese unerwünschte Nebenwirkung verringert werden. Außerdem ist die Reifungsbeschleunigung mit einer Verbesserung der Qualität verbunden.

---

	Farbstoffgehalt, %
3 l/ha Ethrel	86
3 la/ha Ethrel-Cyclodextrin-Komplex	120

---

Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß durch Anwendung des erfindungsgemäßen Ethrel-Cyclodextrin-Komplexes eine Einsparung an Wirkstoff erreicht werden kann. Es sei noch darauf hingewiesen, daß in der beobachteten Erhöhung der Fruchtmenge die direkte vorteilhafte Wirkung des Cyclodextrins zur Geltung kommt.

Beispiel 7

Keimungsregelung von dragierten Selleriesamen mit einem Ethrel-Cyclodextrin-Komplex

Der Komplex kann für sich allein oder zusammen mit anderen wachstumsregulierenden Mitteln zur Stimulierung des Keimungs-

prozesses von schlecht keimenden dragierten Selleriesamen, zur Erhöhung der prozentualen Keimung und zur Ausbildung eines einheitlichen Pflanzenbestandes eingesetzt werden. Nach diesem Beispiel werden Selleriesamen so dragiert, daß man in eine übliche Drageemasse (festes Pulver) etwa 0,5 % Ethrel-Cyclodextrin-Komplex einmischt und die Dragees damit herstellt. Die so dragierten Samen können unter geeigneten Verhältnissen mehrere Monate lang ohne irgendeine Verminderung der Äthylenabgabe gelagert werden. Die mit dem Komplex durchgeführte Dragierung ist mit dem weiteren Vorteil verbunden, daß die benutzten Einrichtungen nicht korrodieren, was bei den mit Ethrel bei einem niedrigen pH-Wert durchgeführten Verfahren nicht der Fall ist.

Aus der Literatur ist bekannt (T.H. THOMAS, N.L. BIDDINGTON, D. PALEVICH: Improving the performance of pelleted celery seeds with growth regulator treatments, Acta. Hort. Tech. Commun. ISHS., The Hague 83:235 bis 243 /1978/), daß die Keimung von dragierten Selleriesamen durch eine mit mehreren Wachstumshormonen durchgeführte kombinierte Behandlung stimuliert werden kann. Derartige Verfahren bestehen aus einer mit Gibberellinsäure und Ethrel durchgeführten üblichen 48-stündigen Beizung und darauffolgender Trocknung mit anschließendem Dragieren. Sie sind ziemlich kompliziert und zeitaufwendig.

Dagegen vereinfacht das Einmischen des erfindungsgemäßen Ethrel-Cyclodextrin-Komplexes in die Dragierungsmasse, das Überziehen der Samen mit dieser Masse und die Keimung der dragierten Samen in einer Gibberellin-Lösung die Behandlung erheblich.

Beispiel a

Die mit einem Ethrel-Cyclodextrin-Komplex dragierten Selleriesamen werden in einer 100 ppm wässrigen Gibberellinsäurelösung in einer Petri-Schale im Dunkeln bei 25 °C gekeimt. Die Keimenergie und die prozentuale Keimung % sind der nachstehenden Tabelle zu entnehmen:

	Zahl der Tage		
	8	12	20
Nichtüberzogene Selleriesamen	-	-	-
Nichtüberzogene Selleriesamen + Gibberellinsäure	60	60	60
Normale Selleriedragees	-	-	-
Normale Selleriedragees + Gibberellinsäure	-	-	-
Mit Ethrel-Cyclodextrin-Komplex überzogene Selleriedragees	-	-	-
Mit Ethrel-Cyclodextrin-Komplex überzogene Selleriedragees + Gibberellinsäure	10	20	20

Beispiel b

Mit einem Ethrel-Cyclodextrin-Komplex dragierte Selleriesamen werden in einem Vakuunkühlschrank bei 100 °C 2 Stunden lang getrocknet, wobei das Dragee 50 % des üblichen Wassergehaltes abgibt. Die so behandelten Dragees werden in einer Petri-Schale im Dunkeln bei 25 °C in einer 100 ppm Gibberellinsäurelösung gekeimt. Durch diese Methode können die prozentuale Keimung und die Keimenergie verbessert werden.

	Zahl der Tage		
	8	12	20
Ethrel-Cyclodextrin Dragee, ohne Trocknung + Gibberellinsäure	10	20	20
Ethrel-Cyclodextrin Dragee, Trocknung bei 100°C + Gibberellinsäure	10	40	40

Zum Nachweis der Äthylenwirkung des 2-Chloräthylphosphonsäure-Cyclodextrin-Komplexes (im folgenden "Komplex" genannt) werden die folgenden biologischen Versuche durchgeführt:

1) Zur Messung der endogenen Äthylenproduktion von Pflanzen wird eine bereits beschriebene Methode verwendet (Tétényi, 1977. Bot.Közl. 63:2. 89-94). Nach dieser Methode werden mit Wasserstoffperoxyd desinfizierte Samen von *Pisum sativum* L. cv (Rajnaer Zwerg) im Dunkeln, bei 27 °C 48 Stunden lang<sup>ge</sup>keimt. Zum Versuch werden die von Kotyledonen befreiten Keimlinge isoliert, 10 Stück davon werden in 5 ml-Phiolen eingelegt und in diese Phiolen werden außerdem feuchte Filterpapierstreifen eingebracht und die zum Versuch vorbereiteten Pflanzen eingesetzt. Die Phiolen werden mit Gummikappen doppelt abgeschlossen und 1 ml Gas des in dem so gebildeten "geschlossenen Raum" aus dem Gewebe innerhalb von 24 Stunden freigesetzten gasförmigen Äthylens werden unmittelbar in einen Gaschromatographen injiziert.

Die Messungen werden mit einem mit einem Flammenionisator-detektor versehenen Gaschromatographen vom Typ Jeol 810 durchgeführt. Die verwendeten Parameter sind die folgenden:

Abmessungen der Säule: Durchmesser 3 mm; Höhe 3 m, Glas.

Säulefüllung: 10 % DEGS. Chrom W, 60/80 Mesh.

Säulentemperatur: 50°C, Temperatur im Injizierungsblock 130°C und im Detektor 100°C.

Trägergas: Stickstoff, Geschwindigkeit 20 ml/M<sub>i</sub>n.

Zur Identifizierung und Messung des in der Pflanze gebildeten gasförmigen Äthylens wird ein aus einer Gasbombe entnommenes Äthylenstandard verwendet, mit dem eine Kalibrierungskurve aufgenommen wurde.

Zur Messung werden auf drei verschiedene Weisen vorbereitete Substanzen eingesetzt. Die Kontrollkeime werden unmittelbar in das Gefäß eingesetzt (A). Andere Keime werden in den Kom-

plexkristallen gewälzt und zusammen mit der an der Oberfläche anhaftenden Substanz in das Gefäß gelegt (B). Die dritte Gruppe bilden die an dem feuchten Filterpapier anhaftenden Komplexkristalle (C).

Nur das aus dem Luftraum der mit Komplexpulver behandelten Keime genommene Gasmuster zeigt einen Äthylengipfel (38 bis 40  $C_2H_2$ /10 Keime, 24 Stunden). Diese Tatsache weist darauf hin, daß der Komplex in fester oder flüssiger Form oder in Form der daraus freigesetzten 2-Chloräthylphosphorsäurelösung in das lebendige Gewebe gelangt und dort unter üblichen physiologischen Bedingungen bei einem geeigneten pH-Wert der Zellen Äthylengas bildet.

2) Eine der auf die Pflanzen ausgeübten, besonders charakteristischen Äthylenwirkungen ist die Abscission. Zu diesem Zweck <sup>wird</sup> der folgende Abscissionstest durchgeführt:

Phaseolus vulgaris L. cv. "Juliska" Bohnenpflanzen werden unter Standardbedingungen (Floralux FX Leuchtrohr, 4000 Lux, Photoperiode 12 Stunden) im Phytobox in Kunststoffgefäßen (10 x 10) im gewaschenen Sand gezüchtet (3 Pflanzen in einem Gefäß). Die Pflanzen werden dekapitiert und die an den Wurzeln stehenden primären Laubblätter mit dem den Komplex enthaltenden Bestäubungsmittel behandelt. Die Oberfläche der Blätter enthält soviel Substanz wie an der Oberfläche anhaftete. Als Kontrolle werden in Wasser (unbehandelt) und in eine 2-Chloräthylphosphorsäurelösung getauchte bewurzelte Pflanzen mit primären Laubblättern verwendet. Die Pflanzen werden weiterhin im Phytobox gehalten. Nach 36 Stunden zeigten nur die das Komplexpulver enthaltenden Blätter eine 100 %-ige Abscission. Die Blätter der Kontrollpflanzen fielen nicht ab.

Die obigen Ergebnisse beweisen, daß der Komplex in irgendei-

ner Weise die Oberfläche der Blätter durchdringt und in geeigneten Teilen (Blattstielt) der Pflanze sogar translokalisiert ist, wobei das in den Gewegen bei dem pH-Wert der Zellen freigesetzte gasförmige Äthylen die Abscission hervorgerufen hat.

Die Tatsache, daß im Fall der in eine 2-Chloräthylphosphonsäure-Lösung eingetauchten Kontrolle keine Abscission festgestellt worden, weist darauf hin, daß mit Hilfe der mit dem komplexhaltigen Bestäubungsmittel durchgeführten Behandlung eine größere Äthylenwirkung erreicht werden kann, als beim Eintauchen in eine Lösung mit einmaliger Behandlung. (Es sei noch bemerkt, daß die verwendete Konzentration der 2-Chloräthylphosphonsäure-Lösung ( $10^{-2}$ ) die größte Konzentration ist, bei der die Pflanzen noch nicht beschädigt werden.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von kristallinen Einschlußkomplexen der 2-Chloräthylphosphonsäure, gekennzeichnet dadurch, daß man 2-Chloräthylphosphonsäure mit  $\alpha$ -,  $\beta$ - und/oder  $\gamma$ -Cyclodextrin oder mit einem Gemisch von einem oder mehreren der obigen Cyclodextrine und linearen Dextrinen und/oder teilweise abgebauter Stärke umsetzt.
2. Verfahren nach Punkt 1), gekennzeichnet dadurch, daß man dem Gemisch der Cyclodextrine oder dem Gemisch aus Cyclodextrinen und linearen Dextrinen oder von wäßrigen Lösungen derselben eine wäßrige Lösung von 2-Chloräthylphosphonsäure zufügt.
3. Verfahren nach Punkt 1), gekennzeichnet dadurch, daß man dem Gemisch der Cyclodextrine oder dem Gemisch von Cyclodextrinen und linearen Dextrinen oder wäßrigen Lösungen derselben eine mit einem Gemisch aus Wasser und einem mit Wasser vermischbaren organischen Lösungsmittel gebildete Lösung der 2-Chloräthylphosphonsäure zusetzt.
4. Verfahren nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch, daß man als Lösungsmittel niedere Alkohole und/oder Ketone verwendet.