

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

199724
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 05 04 78
(21) (PV 2221-78)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 05 04 77
(14243/77) Velká Británie

(40) Zveřejněno 31 10 79

(45) Vydáno 15 07 83

(51) Int. Cl.³
A 01 N 47/10
C 07 C 148/00
C 07 D 265/04 //
C 07 D 295/00

(72)

Autor vynálezu

BROOKES ROBERT FREDERICK, TOLLERTON, COPPING LEONARD
GEORGE, SOUTHEWELL, GARROD JOHN FREDERICK, DRAYCOTT
a GREENWOOD DOUGLAS, NOTTINGHAM (Velká Británie)

(73)

Majitel patentu

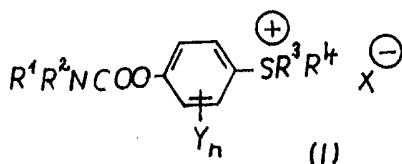
THE BOOTS COMPANY LIMITED, NOTTINGHAM (Velká Británie)

(54) Prostředek k regulaci růstu rostlin a způsob výroby účinných látek

1

Vynález se týká nových sloučenin, způsobu jejich výroby a jejich použití jako regulátorů růstu rostlin.

Sloučeniny podle vynálezu odpovídají obecnému vzorci I,



ve kterém

R^1 a R^2 nezávisle na sobě znamenají vždy alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 3 nebo 4 atomy uhlíku, alkinylovou skupinu se 3 až 5 atomy uhlíku, cyklopentylovou skupinu, cyklohexylovou skupinu nebo fenylovou skupinu, popřípadě substituovanou halogenem, alkoxy skupinou s 1 nebo 2 atomy uhlíku nebo alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, nebo oba tyto symboly společně s dusíkovým atomem, na který jsou navázány, tvoří morfolinoskupinu, 1-pyrrolidinylou skupinu nebo piperidinoskupinu, popřípadě substituované jednou až čtyřmi methylovými skupinami,

Y představuje alkylovou skupinu s 1 až 4

2

atomy uhlíku, alkoxy skupinu s 1 nebo 2 atomy uhlíku nebo atom halogenu,

n má hodnotu 0 nebo představuje číslo o hodnotě 1 až 3,

R^3 a R^4 nezávisle na sobě znamenají vždy methylovou nebo ethylovou skupinu, a

X představuje ekvivalent aniontu.

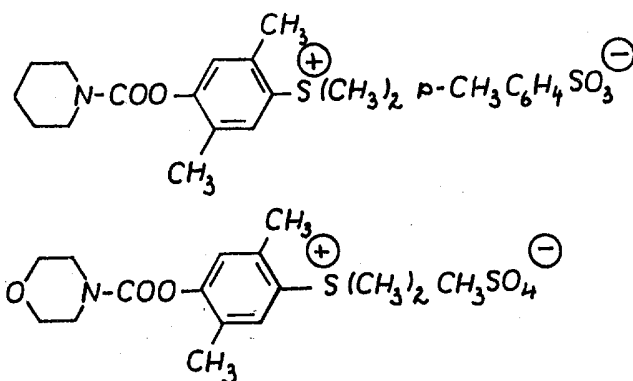
Bylo zjištěno, že tyto sloučeniny jsou účinnými regulátory růstu široké palety užitkových rostlin a v souhlase s tím zahrnuje vynález i způsob regulace růstu rostlin spočívající v aplikaci účinného množství sloučeniny obecného vzorce I na rostlinu. Tento způsob podle vynálezu je zvláště vhodný pro regulaci růstu dvojděložných užitkových rostlin, jako například bavlníku, slunečnice, hrncových rostlin, jako kopretin, a luštěnin, jako podzemnice olejné, fazolu a bobu, a zejména sóji. Účinnou látku je možno aplikovat libovolným vhodným způsobem, umožňujícím rostlině účinnou látku přijmout, jako například postřikem, aplikací granulátu do půdy nebo, tam, kde je to vhodné, závlahovou metodou. Účinné látky se s výhodou aplikují přímo na rostoucí rostliny postřikem na list. Ošetření se provádí v období, kdy regulace růstu, obvykle retardační účinek, vede ke zvýšení výnosu užitkové plodiny, popřípadě k jiným výhodám. Může tedy jít, například v případě sóji, o zvýšení

výnosu, nebo o zlepšení manipulace s užitkovou rostlinou, což je například případě zkrácení stonků slunečnic a hrncových rostlin, jímž se značně usnadní zacházení s těmito rostlinami. Alkylová skupina ve významu symbolu R^1 nebo R^2 může mít přímý nebo rozvětvený řetězec. Jako typické příklady těchto skupin lze uvést skupinu methylovou, ethylovou, propylovou, isopropylovou, butylovou, isobutylovou, sek.butylovou a terc.butylovou.

Alkenylová skupina ve významu symbolu R^1 nebo R^2 může mít přímý nebo rozvětvený řetězec. Jako příklady takovýchto skupin je možno uvést skupinu allylovou, 2-methylallylovou, 1-propenylovou a 3-butenylovou, přičemž nejvýhodnější je skupina allylová. R^1 a R^2 mohou rovněž představovat přímou nebo rozvětvenou alkenylovou skupinu obsahující 3 až 5 atomů uhlíku, jako například skupinu 2-propinylovou a 1,1-dimethyl-2-propinylovou.

Fenylová skupina ve významu symbolů R^1 a R^2 může obsahovat jeden až tři shora definované substituenty, které mohou být stejné nebo rozdílné.

Kromě zbytků R^1R^2NCOO- a R^3R^4S- , navázaných na fenylové jádro, může toto jádro obsahovat ještě až tři další substituenty, označené v obecném vzorci symbolem Y. Je-li na fenylovém jádře obsaženo více než jeden substituent Y, nemusejí být tyto substituenty stejné. Symbol Y může znamenat shora definovanou alkylovou skupinu, alkoxy skupinu nebo atom halogenu. Alkylovou skupinou je například skupina methylová, ethylová, isopropylová nebo terc.butylová.



Předmětem vynálezu je prostředek k regulaci růstu rostlin obsahujícího sloučeninu shora uvedeného obecného vzorce I spolu s ředidlem nebo nosičem. Ředidlo nebo nosič může být pevný nebo kapalný a v prostředku může být popřípadě obsažen společně s povrchově aktivním činidlem. Účinnou látku podle vynálezu je možno upravovat na velkou řadu různých prostředků, jako jsou například roztoky, disperze, rozpustné prášky, dispergovatelné prášky nebo granuláty.

Výhodnými prostředky jsou roztoky a rozpustné prášky. Roztoky, s výhodou ve vodě,

Alkoxylový substituent představuje buď methoxyskupinu, nebo ethoxyskupinu. Atomem halogenu může být atom fluoru, chloru, bromu nebo jodu. S výhodou má n hodnotu 1 nebo 3 a Y představuje skupinu methylovou nebo isopropylovou.

Jak vyplývá z výše uvedeného obecného vzorce I, je seskupení $R^3R^4S-\oplus$ spojeno s aniontem, kterým je výhodně aniont s jediným negativním nábojem, tedy aniont jednomocný. Jako příklady vhodných nefytotoxických aniontů je možno uvést aniont dusičnanový, thiokyanátový, chloristanový, pikrátový, tetrafluoroborátový, halogenidový, jako chloridový nebo bromidový, alkylsulfátový, jako methylsulfátový, nebo alkyl- nebo arylsulfátový, jako methansulfonátový nebo benzensulfonátový. Nejvhodnějším aniontem je aniont methylsulfátový nebo p-toluensulfonátový.

Výhodnou skupinu sloučenin podle vynálezu tvoří ty látky obecného vzorce I, ve kterém buď oba symboly R^1 a R^2 znamenají vždy methylovou skupinu, nebo R^1 a R^2 společně s dusíkovým atomem, na který jsou navázány, tvoří piperidinoskupinu nebo morfolinoskupinu. Rovněž je výhodné, znamená-li Y methylovou skupinu a n má hodnotu 2. R^3 a R^4 s výhodou představují methylové skupiny a X znamená methylsulfátový nebo p-toluensulfonátový aniont.

Dvě zvlášť výhodné sloučeniny jsou [4-pentamethylenkarbamoyloxy-2,5-dimethylfenyl]dimethylsulfonium-p-toluensulfonát a [4-(3-oxapentamethylenkarbamoyloxy)-2,5-dimethylfenyl]dimethylsulfonium-methylsulfát, které mají následující struktury:

mohou obsahovat účinnou látku v koncentraci vhodné pro přímou aplikaci nebo mohou být ve formě koncentrovaných primárních preparátů, například koncentrovaných vodných roztoků, které je třeba před aplikací ředit příslušným množstvím vody nebo jiného ředidla. Koncentrovaný vodný roztok může rovněž obsahovat malé množství vhodného činidla zabraňujícího pění.

Takovéto koncentrované primární preparáty jsou vhodné z hlediska dodávání spotřebitelům a jako další příklad preparátu tohoto druhu lze uvést prostředek ve formě rozpustného prášku, který obsahuje účin-

nou látku v práškové formě, popřípadě společně se smáčedlem nebo činidlem propůjčujícím prášku tekutost, například s kysličníkem křemičitým.

Prostředek ve formě disperze obsahuje účinnou látku podle vynálezu dispergovanou v kapalném prostředí společně s dispergátorem. Tyto disperze je možno připravovat z dispergovatelných prášků obsahujících účinnou látku a dispergátor.

Granulované pevné prostředky obsahují účinnou látku v kombinaci s práškovým pevným ředidlem, například kaolinem, přičemž tato směs se granuluje známým způsobem. Alternativně mohou být tyto prostředky tvořeny účinnou látkou nanesenou nebo adsorbovanou na předem připraveném granulovaném ředidle, například na valchařské hlince, attapulgitu nebo drceném vápenci.

Koncentrace účinné látky v prostředcích podle vynálezu se může pohybovat v širokých mezích. V případě koncentrovaných primárních preparátů se tato koncentrace pohybuje s výhodou od 15 do 95 % hmotnostních. Tak například koncentrovaný vodný roztok může obsahovat 20 až 50 % hmotnostních účinné látky, přičemž tato koncentrace závisí na rozpustnosti účinné látky. Rozpustné prášky obsahují účinnou látku s výhodou v koncentraci od 50 do 95 % hmotnostních. Koncentrace účinné látky v prostředku určeném pro přímou aplikaci na užitkovou rostlinu se s výhodou pohybuje od 0,001 do 10 % hmotnostních, zejména od 0,005 do 5 % hmotnostních, i když pro aplikaci na užitkové rostliny postřikem z letadel přicházejí v úvahu s výhodou i prostředky obsahující účinnou látku ve vyšší koncentraci, například až do 30 % hmotnostních.

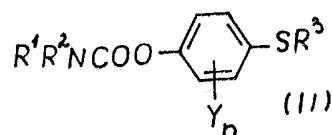
Vynález zahrnuje rovněž způsob regulace růstu užitkových rostlin, který se vyznačuje tím, že se na užitkovou rostlinu aplikuje účinné množství sloučeniny obecného vzorce I. Účinná látka se obvykle nejvýhodněji aplikuje během vegetativních údobí růstu, přičemž aplikační dávka činí s výhodou 0,02 až 20 kg na hektar, například 0,1 až 15 kg na hektar. V případě určitých plodin, jako slunečnice, bavlníku a luštěnin, se aplikace provádí s výhodou v pozdějším vegetativním stadiu růstu, jako například těsně před začátkem nebo těsně po začátku kvetení. V případě hrncových rostlin je vhodnější aplikace v ranějším vegetativním stadiu růstu.

Jak již bylo řečeno výše, bylo zjištěno, že sloučeniny podle vynálezu působí jako regulátory růstu různých užitkových rostlin. Jako příklad je možno uvést regulaci růstu sóji aplikací sloučeniny podle vynálezu na rostoucí rostlinu. Ošetření sóji, například ve stadiu cca čtyř pravých listů, zbrzdí vegetativní růst do té míry, že je usnadněna kultivace této plodiny a předejde se poléhání. Aplikace v pozdějším stadiu vývoje rostliny, například na začátku kvetení, se projevuje zvýšením výnosu.

Další aspekt regulace růstu užitkových rostlin podle vynálezu se týká produkce bavlny a sójových bobů. Obě tyto užitkové rostliny se s výhodou ošetřují v době aktivního vegetativního růstu, což vede k zbrzdění růstu a v pozdější době má za následek usnadnění sklizně. Jako další příklad je možno uvést regulaci růstu slunečnic, které se nejvhodněji ošetřují ve stadiu 4 až 12 listů, kdy stonek aktivně roste. Takovéto ošetření vede k zvýšení výnosu a ke zkrácení stonku. Regulace velikosti hrncových rostlin, zejména kopretin, vede k získání menších, kompaktnějších rostlin, s nimiž se snadněji manipuluje a které jsou atraktivnější. V případě kopretin se ošetření s výhodou provádí v raném stadiu vývoje, například během jednoho až čtyř týdnů po zaštipání.

Při regulaci růstu rostlin ve smyslu vynálezu je možno pochopitelně používat i více než jednu účinnou látku. Mimoto je možno, spolu s účinnou látkou podle vynálezu, používat rovněž další regulátory růstu rostlin nebo jiné účinné látky, jako například sloučeniny, o nichž je známo, že vykazují herbicidní, fungicidní, insekticidní nebo akaricidní účinky.

Účinné látky shora uvedeného obecného vzorce I je možno podle vynálezu připravit tak, že se sloučenina obecného vzorce II,



ve kterém R¹, R², R³, Y a n mají shora uvedený význam, nechá reagovat s alkylačním činidlem obecného vzorce



ve kterém

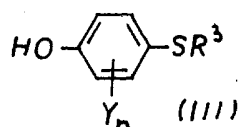
R⁴ má shora uvedený význam, a

X představuje zbytek silné kyseliny, například kyseliny sírové nebo kyseliny toluensulfonové.

Mají-li se připravit jiné soli, lze to uskutečnit následující náhradou aniontu silné kyseliny jinými ionty srážecí reakcí, například reakcí koncentrovaného vodného roztoku kvartérního methylsulfátu s koncentrovaným vodným roztokem soli alkalického kovu.

Reakci podle vynálezu je možno uskutečnit v přítomnosti organického rozpouštědla, jako například nitrobenzenu, i když v případě, že používané alkylační činidlo je samo rozpouštědlem, není nutno používat žádné další rozpouštědlo. Reakce se s výhodou provádí při teplotě od 10 °C do 120 °C.

Výchozí látky obecného vzorce II je možno připravit reakcí sloučeniny obecného vzorce III



ve kterém

R³, Y a n mají shora uvedený význam, se sloučeninou obecného vzorce



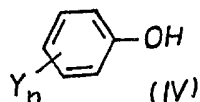
v němž

R¹ a R² mají shora uvedený význam, a

Z představuje atom halogenu, zejména chloru.

Tato reakce se s výhodou provádí v organickém rozpouštědle působícím jako akceptor kyseliny, například v pyridinu, při teplotě od 50 °C do 150 °C.

Sloučeniny obecného vzorce III lze připravit reakcí fenolu obecného vzorce IV,



ve kterém Y a n mají shora uvedený význam, s příslušným dialkylsulfoxidem a halogenovodíkem, vedoucí k vzniku fenyl-dialkylsulfoniumhalogenidu, a následující pyrolýzou. Je-li to žádoucí, lze pyrolýzu vynechat a fenyl-dialkylsulfoniumhalogenid přímo podrobit reakci se sloučeninou obecného vzorce



v němž R¹, R² a Z mají shora uvedený význam, za vzniku sloučeniny shora uvedeného obecného vzorce II.

Alternativně je možno sloučeniny obecného vzorce III připravit reakcí fenolu obecného vzorce IV s dialkyldisulfidem v přítomnosti halogenačního činidla, jako sulfurylchloridu.

Vynález ilustrují následující příklady provedení, jimiž se však rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje.

Příklad 1

Tento příklad ilustruje přípravu sloučenin podle vynálezu.

K směsi 337,5 g thymolu, 105 g dimethyldisulfidu a 150 ml suchého chloroformu prostého alkoholu se za míchání při teplotě -5 °C do 0 °C pomalu přidá během 2,5 hodiny 118 g sulfurylchloridu. Výsledný roztok se 1 hodinu míchá při teplotě 10 °C, pak se během 2 hodin zahřeje za vývoje chlorovodíku na 60 °C, načež se podrobí destilaci. Po odstranění chloroformu a nadbytku dimethyldisulfidu ve vakuu vodní vývěvy se tlak

dále sníží a v destilaci se pokračuje. Nejprve přechází nezreagovaný thymol a pak výsledný produkt. Po redestilaci se získá 2-isopropyl-5-methyl-4-(methylthio)fenol o teplotě varu 110 až 112 °C/53 Pa.

Směs 29,4 g shora připraveného fenolu a 27 g piperidinokarbonylchloridu v 63 ml suchého pyridinu se 24 hodiny zahřívá na parní lázni, načež se reakční směs vnese do nadbytku ledově chladné zředěné kyseliny chlorovodíkové, přičemž se vyloučí olejovitý produkt, který se extrahuje etherem. Extrakt se promyje třikrát studeným zředěným hydroxidem sodným a jednou vodou, vysuší se a ether se odpaří. Získá se 4-pentamethylenkarbamoyloxy-2-methyl-5-isopropylfenylmethylsulfid o teplotě varu 178 až 181 °C/120 Pa. Tento olejovitý produkt stáním zkrystaluje a po překrytání taje při 69 až 70 °C.

7,7 g shora připraveného sulfidu a 5,0 ml dimethylsulfátu se 5 hodin zahřívá na parní lázni. Po ochlazení se vyloučí pevný produkt, který po tritraci se suchým etherem, filtraci a překrytání rozpouštěním v methanolu a následujícím vysrážením suchým etherem poskytne (4-pentamethylenkarbamoyloxy-2-methyl-5-isopropylfenyl)dime-thylsulfoniummethylsulfát, tající při 125 až 130 °C.

Získaný produkt má vyhovující elementární analýzu.

Obdobným způsobem jako výše se připraví rovněž následující nové sloučeniny podle vynálezu:

- (4-dimethylkarbamoyloxyfenyl)dimethylsulfoniummethylsulfát
o teplotě tání 90 až 105 °C,
- (4-dimethylkarbamoyloxy-2,6-dimethylfenyl)dimethylsulfoniummethylsulfát
o teplotě tání 165 až 167 °C,
- (4-pentamethylenkarbamoyloxy-2,6-dimethylfenyl)dimethylsulfoniummethylsulfát
o teplotě tání 147 až 150 °C,
- (4-dimethylkarbamoyloxy-2,3,6-trimethylfenyl)dimethylsulfoniummethylsulfát
o teplotě tání 125 až 145 °C,
- (4-dimethylkarbamoyloxy-2-methylfenyl)-dimethylsulfoniummethylsulfát
o teplotě tání 120 až 130 °C.
- (4-dimethylkarbamoyloxy-2,3-dimethylfenyl)dimethylsulfoniummethylsulfát
o teplotě tání 90 až 100 °C,
- (4-dimethylkarbamoyloxy-3,5-dimethylfenyl)dimethylsulfoniummethylsulfát
o teplotě tání 140 až 143 °C,
- (4-dimethylkarbamoyloxy-2-methyl-5-isopropylfenyl)dimethylsulfoniummethylsulfát o teplotě tání 168 až 171 °C,
- (4-dimethylkarbamoyloxy-2-methyl-5-ter-butylfenyl)dimethylsulfoniummethylsulfát o teplotě tání 95 až 100 °C,
- (4-dimethylkarbamoyloxy-3-sec.butylfenyl)-dimethylsulfoniummethylsulfát
o teplotě tání 80 až 95 °C,

- (4-dimethylkarbamoyloxy-3,5-dimethoxyfenyl)dimethylsulfoniummethylsulfát o teplotě tání 178 až 188 °C,
- (4-dimethylkarbamoyloxy-2-methoxyfenyl)-dimethylsulfoniummethylsulfát o teplotě tání 72 až 78 °C,
- (4-dimethylkarbamoyloxy-2,3,5-trimethylfenyl)dimethylsulfoniummethylsulfát o teplotě tání 170 až 175 °C,
- (4-dimethylkarbamoyloxy-2-terc.butylfenyl)dimethylsulfoniummethylsulfát o teplotě tání 123 až 126 °C,
- (4-diethylkarbamoyloxy-2,5-dimethylfenyl)-dimethylsulfoniummethylsulfát ve formě pryskyřice,
- (4-diallylkarbamoyloxy-2,5-dimethylfenyl)-dimethylsulfoniummethylsulfát o teplotě tání 78 až 82 °C,
- (4-N-methyl-N-fenylkarbamoyloxy-2,5-dimethylfenyl)dimethylsulfoniummethylsulfát o teplotě tání 131 až 134 °C,
- (4-pentamethylenkarbamoyloxy-2,5-dimethylfenyl)dimethylsulfoniummethylsulfát o teplotě tání 118 až 123 °C,
- (4-N-allyl-N-ethylkarbamoyloxy-2,5-dimethylfenyl)dimethylsulfoniummethylsulfát ve formě oleje,
- (4-N-ethyl-N-propylkarbamoyloxy-2,5-dimethylfenyl)dimethylsulfoniummethylsulfát ve formě pryskyřice,
- (4-difenylkarbamoyloxy-2,5-dimethylfenyl)-dimethylsulfoniummethylsulfát o teplotě tání 70 až 75 °C,
- S-(4-dimethylkarbamoyloxy-2,5-dimethylfenyl)-S-ethyl-S-methylsulfoniummethylsulfát o teplotě tání 85 až 95 °C,
- (4-dimethylkarbamoyloxy-2,5-dimethylfenyl)dimethylsulfonium-p-toluensulfonát o teplotě tání 130 až 135 °C,
- S-(4-dimethylkarbamoyloxy-2,5-dimethylfenyl)-S-ethyl-S-methylsulfonium-p-toluensulfonát o teplotě tání 105 až 120° Celsia,
- (4-dimethylkarbamoyloxy-2,5-di-terc.butylfenyl)dimethylsulfoniummethylsulfát o teplotě tání 203 °C,
- (4-N-4-methoxyfenyl-N-methylkarbamoyloxy-2,5-dimethylfenyl)dimethylsulfoniummethylsulfát ve formě pryskyřice,
- (4-N-ethyl-N-4-fluorfenylkarbamoyloxy-2,5-dimethylfenyl)dimethylsulfoniummethylsulfát o teplotě tání 170 až 172 °C,
- (4-N-butyl-N-4-chlorfenylkarbamoyloxy-2,5-dimethylfenyl)dimethylsulfoniummethylsulfát o teplotě tání 170 °C,
- (4-dimethylkarbamoyloxy-2,5-dimethylfenyl)diethylsulfoniummethylsulfát o teplotě tání 156 až 158 °C,
- (4-N-allyl-N-ethylkarbamoyloxy-3,5-dimethylfenyl)dimethylsulfoniummethylsulfát o teplotě tání 156 až 158 °C,
- (4-N-methyl-N-fenylkarbamoyloxy-3,5-dimethylfenyl)dimethylsulfoniummethylsulfát o teplotě tání 153 °C,
- (4-N-ethyl-N-propylkarbamoyloxy-3,5-dimethylfenyl)dimethylsulfoniummethylsulfát o teplotě tání 160 až 163 °C,

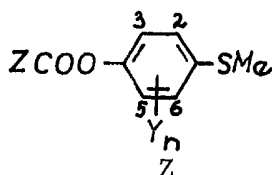
- (4-N-oktyl-N-fenylkarbamoyloxy-3,5-dimethylfenyl)dimethylsulfoniummethylsulfát o teplotě tání 124 až 125 °C,
- [4-(2,4-dimethyl-3-oxapentamethylenkarbamoyloxy)-2,5-dimethylfenyl]dimethylsulfoniummethylsulfát o teplotě tání 149 až 157 °C,
- (4-diethylkarbamoyloxy-3,5-dimethylfenyl)-dimethylsulfoniummethylsulfát o teplotě tání 178 až 180 °C,
- (4-dimethylkarbamoyloxy-2-methoxy-5-chlorfenyl)dimethylsulfoniummethylsulfát o teplotě tání 165 až 170 °C,
- (4-N-1,1-dimethylprop-2-ynyl-N-propylkarbamoyloxy-2,5-dimethylfenyl)dimethylsulfoniummethylsulfát o teplotě tání 137 °C,
- S-(4-pentamethylenkarbamoyloxy-2,5-dimethylfenyl)-S-ethyl-S-methylsulfoniumethylsulfát o teplotě tání 120 až 130 °C,
- (4-dicyklohexylkarbamoyloxy-2,5-dimethylfenyl)dimethylsulfoniummethylsulfát ve formě lepkavé pevné látky,
- (4-N-cyklohexyl-N-methylkarbamoyloxy-2,5-dimethylfenyl)dimethylsulfoniummethylsulfát o teplotě tání 118 až 120 °C,
- (4-N-cyklohexyl-N-fenylkarbamoyloxy-2,5-dimethylfenyl)dimethylsulfoniummethylsulfát o teplotě tání 165 až 167 °C,
- (4-dimethylkarbamoyloxy-3-chlor-5-methylfenyl)dimethylsulfoniummethylsulfát o teplotě tání 130 až 140 °C,
- (4-pentamethylenkarbamoyloxy-2,3,5-trimethylfenyl)dimethylsulfoniummethylsulfát ve formě lepkavé pevné látky,
- (4-pentamethylenkarbamoyloxy-3,5-dimethylfenyl)dimethylsulfoniummethylsulfát o teplotě tání 232 °C,
- [4-(3-oxapentamethylenkarbamoyloxy)-3,5-dimethylfenyl]dimethylsulfoniummethylsulfát o teplotě tání 188 až 189 °C,
- (4-tetramethylenkarbamoyloxy-2,5-dimethylfenyl)dimethylsulfoniummethylsulfát o teplotě tání 165 °C,
- (4-pentamethylenkarbamoyloxy-2,5-dimethylfenyl)dimethylsulfonium-p-nitrobenzensulfonát o teplotě tání 187 až 189° Celsia,
- (4-N-methyl-N-cyklopentylkarbamoyloxy-2,5-dimethylfenyl)dimethylsulfoniummethylsulfát o teplotě tání 145 až 146 °C,
- [4-(3-oxapentamethylenkarbamoyloxy)-2,5-dimethylfenyl]dimethylsulfonium-p-toluensulfonát o teplotě tání 150 až 153 °C,
- [4-(3-oxapentamethylenkarbamoyloxy)-2,5-dimethylfenyl]dimethylsulfoniumbenzensulfonát o teplotě tání 145 až 146° Celsia,
- (4-pentamethylenkarbamoyloxy-2,5-dimethylfenyl)dimethylsulfoniumbenzensulfonát o teplotě tání 156 až 157 °C,
- [4-(3-oxapentamethylenkarbamoyloxy)-2,5-dimethylfenyl]dimethylsulfoniummethansulfonát o teplotě tání 157 až 158° Celsia,

- (4-pentamethylenkarbamoyloxy-2,5-dimethylfenyl)dimethylsulfoniummethansulfonát o teplotě tání 160 °C,
 (4-tetramethylenkarbamoyloxy-2,5-dimethylfenyl)dimethylsulfonium-p-toluen-sulfonát o teplotě tání 158 až 159 °C,
 [4-(3-oxapentamethylenkarbamoyloxy)-2,5-dimethylfenyl]dimethylsulfonium-p-nitrobenzensulfonát o teplotě tání 172 až 173 °C,
 (4-pentamethylenkarbamoyloxy-2,5-dimethylfenyl)dimethylsulfoniumpikrát o teplotě tání 158 až 159 °C,
 (4-pentamethylenkarbamoyloxy-2,5-dimethylfenyl)dimethylsulfoniumperchlorát o teplotě tání 205 až 208 °C,

- (4-pentamethylenkarbamoyloxy-2,5-dimethylfenyl)dimethylsulfoniumthiokyanát o teplotě tání 92 až 93 °C,
 (4-pentamethylenkarbamoyloxy-2,5-dimethylfenyl)dimethylsulfoniumjodid o teplotě tání 88 °C,
 (4-pentamethylenkarbamoyloxy-2,5-dimethylfenyl)dimethylsulfoniumnitrát o teplotě tání 121 až 123 °C.

Pro všechny shora uvedené sloučeniny byly získány uspokojivé elementární analýzy. Četné z těchto sloučenin se při teplotě tání rozkládají.

Během přípravy shora uvedených sloučenin byly izolovány následující meziprodukty:



Y_n	Z	Fyzikální konstanty
—	NMe ₂	59 až 60 °C
2-Me-5-isopropylPh	NMe ₂	78 až 79 °C
2,6-diMe	NMe ₂	140 °C/67 Pa
2,6-diMe	piperidino	37 až 39 °C
2,3,6-triMe	NMe ₂	142 až 152 °C/67 Pa
2-Me	NMe ₂	65 až 67 °C
2,3-diMe	NMe ₂	77 až 79 °C
3,5-diMe	NMe ₂	62 až 64 °C
2-Me-5-terc.butyl	NMe ₂	64 až 69 °C
3-sek.butyl	NMe ₂	136 °C/33 Pa
3,5-diMeO	NMe ₂	163 až 164 °C
2-MeO	NMe ₂	90 až 92 °C
2,3,5-triMe	NMe ₂	94 až 95 °C
2-terc.butyl	NMe ₂	48 až 49 °C
2,5-diMe	NMe ₂	155 až 160 °C/40—67 Pa
2,5-diMe	N(allyl) ₂	164 až 173 °C/40 Pa
2,5-diMe	N(Me)Ph	84 až 86 °C
2,5-diMe	piperidino	57 až 59 °C
2,5-diMe	N(Et)allyl	157 až 162 °C/40 Pa
2,5-diMe	N(Et)Pr	136 až 137 °C/13 Pa
2,5-diMe	N(Ph) ₂	119 až 120 °C
2,5-diterc.butyl	NMe ₂	128 až 129 °C
2,5-diMe	N(Me) ₄ MeOPh	204 až 206 °C/40 Pa
2,5-diMe	N(Et) ₄ FPh	92 až 93 °C
2,5-diMe	N(butyl) ₄ ClPh	92 až 93,5 °C
3,5-diMe	N(Et)allyl	140 °C/13 Pa
3,5-diMe	N(Me)Ph	83 až 85 °C
3,5-diMe	N(Et)Pr	152 až 160 °C/40 Pa
3,5-diMe	N(Ph)oktyl	47 až 52 °C
2,5-diMe	morfolino	87 °C
2,5-diMe	2,4-dimethylmorfolino	44 až 47 °C
3,5-diMe	NEt ₂	142 až 148 °C/27 Pa
2MeO-5Cl	NMe ₂	107 až 108 °C
2,5-diMe	N(Pr) _{1,1} -dimethylprop-2-inyl	162 až 168 °C
2,5-diMe	N(cyklohexyl) ₂	134 až 135 °C
2,5-diMe	N(Me)cyklohexyl	72,5 až 73 °C
2,5-diMe	N(Ph)cyklohexyl	110 až 111 °C
3-Cl-5-Me	NMe ₂	141 až 144 °C/53 Pa
2,3,5-triMe	piperidino	80 až 81 °C
3,5-diMe	piperidino	62 až 64 °C
3,5-diMe	morfolino	83 až 84 °C
2,5-diMe	pyrrolidinyl	58 až 60 °C
2,5-diMe	NMe(1-ethylthio)	134 °C/27 Pa
2,5-diMe	N(Me)cyklopentyl	168 až 172 °C/20 Pa

Pro všechny tyto meziprodukty byly získány uspokojivé analýzy. Ve shora uvedené tabulce mají jednotlivé symboly následující významy:

Me = methyl
Et = ethyl
Pr = propyl
Ph = fenyl

Příklad 2

Tento příklad ilustruje alternativní postup přípravy sloučenin podle vynálezu.

Do směsi 61 g 2,5-dimethylfenolu, 39 g dimethylsuloxidu a 40 ml methanolu se za míchání při teplotě 0 až 10 °C uvádí po dobu 2 hodin proud suchého chlorovodíku, přičemž se vylučují krystaly (4-hydroxy-2,5-dimethylfenyl)dimethylsulfoniumchloridu. Přidáním 100 ml etheru a filtrací se získá růžově zbarvená pevná látka, která se promyje etherem a vysuší.

Takto připravený sulfoniumchlorid o hmotnosti 68,5 g se po částech vnese do baňky, zahříváné na olejové lázni na teplotu 170 °Celsia. Hladce proběhne pyrolýza provázená vývojem methylchloridu, ukončená po 45 minutách. Zbytek po ochlazení zkrystaluje a po překrystalování z lehkého benzínu (teplota varu 80 až 100 °C) poskytne 2,5-dimethyl-4-(methylthio)fenol, tající při 98 až 99 °Celsia.

Směs 25,2 g 2,5-dimethyl-4-(methylthio)fenolu a 20,3 ml dimethylkarbamoylchloridu v 70 ml suchého pyridinu se 24 hodiny zahřívá na 100 °C. Přidáním nadbytku ledové chladné zředěné kyseliny chlorovodíkové se vyloučí olejovitý produkt, který se extrahuje etherem. Extrakt se promyje třikrát studeným zředěným hydroxidem sodným a jednou vodou, vysuší se a ether se odpaří, čímž se získá 4-dimethylkarbamoyloxy-2,5-dimethylfenylmethylsulfid o teplotě varu 146 °C/80 Pa až 150 °C/120 Pa.

Tento produkt o hmotnosti 7,1 g se 3 hodiny zahřívá na parní lázni s 4,5 ml dimethylsulfátu. Pevný zbytek se trituruje se suchým etherem, směs se zfiltruje a zbytek na filtru se překrystaluje rozpuštěním v methanolu a vysrážením etherem. Získá se (4-dimethylkarbamoyloxy-2,5-dimethylfenyl)-dimethylsulfoniummethylsulfát o teplotě tání 170 až 175 °C, s uspokojivou elementární analýzou.

Příklad 3

Tento příklad ilustruje přípravu (4-pentamethylenkarbamoyloxy-2,5-dimethylfenyl)-dimethylsulfonium-p-toluensulfonátu.

Směs 8,4 g 2,5-dimethyl-4-methylthiofenolu (připraveného postupem popsáním v příkladu 2), 9,3 g piperidinokarbonylchloridu a 25 ml suchého pyridinu se 24 hodiny zahřívá na 95 až 100 °C. Ochladená směs se vylije do nadbytku studené zředěné kyseliny chlorovodíkové a olejovitý produkt se extrahuje dvakrát vždy 150 ml etheru.

Spojené etherické extrakty se promyjí 50 ml vody, 25 ml 2N hydroxidu sodného a 150 ml vody, načež se vysuší síranem hořečnatým. Po odfiltrování sušícího činidla se filtrát odpaří na olejovitý 4-pentamethylenkarbamoyloxy-2,5-dimethylfenylmethylsulfid, o teplotě varu 162 až 168 °C/27 Pa.

Směs 22,4 g této sloučeniny a 20 g methyl-p-toluensulfonátu se 12 hodin zahřívá na parní lázni. Triturací se suchým etherem se získá produkt, který se vyčistí několikanásobným přesrážením z absolutního ethanolu přidáním suchého etheru. Po filtraci a vysušení se získá čistý (4-pentamethylenkarbamoyloxy-2,5-dimethylfenyl)dimethylsulfonium-p-toluensulfonát, o teplotě tání 150 až 151 °C.

Příklad 4

Tento příklad ilustruje přípravu [4-(3-oxapentamethylenkarbamoyloxy)-2,5-dimethylfenyl]dimethylsulfoniummethylsulfátu.

Směs 59,2 g 2,5-dimethyl-4-methylthiofenolu (připraveného postupem popsáním v příkladu 2), 59,0 g morfolinokarbonylchloridu a 36 ml suchého pyridinu se opatrně zahřeje na 200 °C a na této teplotě se za mírného varu pod zpětným chladičem udržuje 15 minut.

Po ochlazení se přidá ether a výsledný roztok se promyje 2N roztokem hydroxidu sodného a vodou, načež se vysuší síranem hořečnatým. Zbytek po odpaření rozpouštědla poskytne po překrystalování z 1,5 litru benzínu (teplota varu 80 až 100 °C) 4-(3-oxapentamethylenkarbamoyloxy)-2,5-dimethylfenylmethylsulfid, o teplotě tání 86 až 87 °C.

Směs 68,1 g shora připravené sloučeniny a 27 ml dimethylsulfátu se 5 hodin zahřívá. Vzniklý pevný produkt se rozpustí ve 150 ml methanolu a roztok se za míchání zředí 500 ml suchého etheru. Vysrážený produkt se odfiltruje, promyje se nejprve směsí 15 ml methanolu a 50 ml suchého etheru a potom suchým etherem, načež se vysuší. Získá se [4-(3-oxapentamethylenkarbamoyloxy)-2,5-dimethylfenyl]dimethylsulfoniummethylsulfát, o teplotě tání 185 až 186 °C.

Příklad 5

Tento příklad ilustruje účinky (4-pentamethylenkarbamoyloxy-2-methylisopropylfenyl)dimethylsulfoniummethylsulfátu na regulaci růstu sóji.

Listy rostlin sóji se až do stékání postříkají vodnými roztoky obsahujícími účinnou látku v různých koncentracích. Rostliny se udržují v klimatizované komoře a v době postřiku jsou ve stadiu tří až čtyř trojčetných listů. Pro každé ošetření se provádí série devíti pokusů a za tři týdny po ošetření se změří výška rostlin. Provádějí se tři separátní pokusy.

Dosažené výsledky jsou shrnuty do následujícího přehledu:

Pokus	Množství účinné látky a výška rostlin (cm)			Výška rostlin v kontrolním pokusu (cm)
(a)	2000 ppm 58,3		4000 ppm 54,3	82,4
(b)	250 ppm 28,6	500 ppm 21,1	1000 ppm 20,9	34,6
(c)	250 ppm 16,7	500 ppm 13,6	1000 ppm 13,8	19,8

V případě pokusu (a) se v době vyhodnocování zjistí počet lusků. Dosažené výsledky jsou uvedeny v následujícím přehledu:

Ošetření účinnou látkou v množství		Kontrolní pokus
2000 ppm 35,9	4000 ppm 37,4	0 26,0

Příklad 6

Klíční rostlinky slunečnice a fazolu se za 4 dny po zasetí přemístí do individuálních hrnků, v nichž jsou kořeny rostlin v kontaktu s vodným roztokem testované sloučeniny v koncentraci 100 ppm. Klíční rostliny se pěstují dalších 10 dnů, načež se změří jejich výška a porovná se s výškou neošetřených kontrolních rostlin.

Při aplikaci všech sloučenin podle vynálezu popsaných v příkladech 1 až 4 dochází k zmenšení výšky obou druhů rostlin nejméně o 25 %, a to bez pozorovatelných účinků na zdravotní stav a habitus rostlin.

Příklad 7

Následujícím způsobem se testuje účinnost sloučenin podle vynálezu na rostliny kopretin a bavlínku:

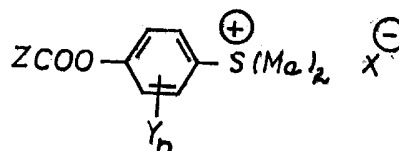
(1) Řízky kopretiny se pěstují v individuálních hrncích pod sklem a za dva týdny po zaštipnutí se až do stékání postříkají vodnými roztoky testovaných sloučenin. Používané vodné roztoky obsahují 2000 ppm testovaných sloučenin.

Rostliny se dále pěstují ještě 40 dnů, načež se změří délka jejich stonků, která se srovná s délkou stonků kontrolních rostlin neošetřených účinnou látkou.

(2) Bavlínkové semenáčky vysázené v individuálních hrncích a pěstované za skleníkových podmínek se ve stadiu 2 až 3 listů postříkají až do stékání vodnými roztoky testovaných sloučenin. Používané vodné roztoky obsahují testované sloučeniny v koncentraci 2000 ppm.

Ošetřené rostliny se pěstují ještě dalších 38 dnů, načež se změří jejich výška, která se srovná s výškou neošetřených kontrolních rostlin.

V obou shora popsaných testech (1) a (2) dojde při aplikaci všech níže uvedených sloučenin k více než 15% zmenšení výšky rostlin.



Z	Y _n	X
piperidino	2Me-5-iPr	MeSO ₄
NMe ₂	3,5-diMe	MeSO ₄
NMe ₂	2,5-diMe	MeSO ₄
N(allyl) ₂	2,5-diMe	MeSO ₄
piperidino	2,5-diMe	MeSO ₄
piperidino	2,5-diMe	p-TolSO ₃
NMe ₂	2,3,5-triMe	MeSO ₄
morfolino	2,5-diMe	MeSO ₄
morfolino	3,5-diMe	MeSO ₄

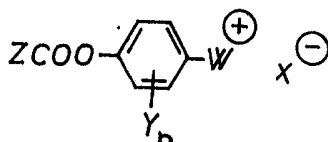
Ve shora uvedeném přehledu, stejně jako v přehledu následujícím, mají jednotlivé symboly následující významy:

Me	= methyl
iPr	= isopropyl
Et	= ethyl
Ph	= fenyl
p-Tol	= p-tolyl

Příklad 8

Klíční rostliny sóji, pěstované v individuálních hrncích za skleníkových podmínek, se ve vývojovém stadiu 2 až 3 listů postříkají vodnými roztoky testovaných sloučenin. Ve všech případech obsahuje použitý vodný roztok 500 ppm testované sloučeniny a postřik se provádí až do stékání.

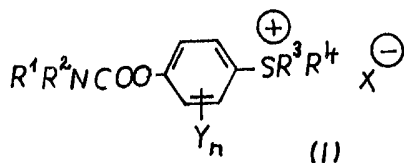
Za 15 dnů se změří výška rostlin, srovná se s výškou kontrolních rostlin neošetřených účinnou látkou a vypočte se zmenšení výšky rostlin v procentech. Všechny níže uvedené sloučeniny podle vynálezu způsobují více než 25% zmenšení výšky:



Z	Y _n	W	X
NMe ₂	2,6-diMe	SMe ₂	MeSO ₄
NMe ₂	2Me-5-iPr	SMe ₂	MeSO ₄
piperidino	2Me-5-iPr	SMe ₂	MeSO ₄
piperidino	2,6-diMe	SMe ₂	MeSO ₄
NMe ₂	2,3,6-triMe	SMe ₂	MeSO ₄
NMe ₂	2,5-diMe	SMe ₂	MeSO ₄
NMe ₂	3,5-diMe	SMe ₂	MeSO ₄
N(allyl) ₂	2,5-diMe	SMe ₂	MeSO ₄
piperidino	2,5-diMe	SMe ₂	MeSO ₄
N(Me)Ph	2,5-diMe	SMe ₂	MeSO ₄
morfolino	2,5-diMe	SMe ₂	PhSO ₃
morfolino	2,5-diMe	SMe ₂	p-TolSO ₃
piperidino	2,3,5-triMe	SMe ₂	MeSO ₄
piperidino	2,5-diMe	SMe ₂	p-TolSO ₃
NMe ₂	2,3,5-triMe	SMe ₂	MeSO ₄
NMe ₂	2,5-diMe	SMe ₂	p-TolSO ₃
NMe ₂	2,5-diMe	S(Me)Et	p-TolSO ₃
NMe ₂	2,5-diMe	S(Me)Et	EtSO ₄

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Prostředek k regulaci růstu rostlin, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I,



ve kterém

R¹ a R² nezávisle na sobě znamenají vždy alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 3 nebo 4 atomy uhlíku, alkinyllovou skupinu se 3 až 5 atomy uhlíku, cyklopentylovou skupinu, cyklohexylovou skupinu nebo fenylovou skupinu, popřípadě substituovanou halogenem, alkoxy skupinou s 1 nebo 2 atomy uhlíku nebo alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, nebo oba tyto symboly společně s dusíkovým atomem, na který jsou navázány, tvoří morfolinovskou skupinu, 1-pyrrolidinovskou skupinu nebo piperidinovskou skupinu, popřípadě substituované jednou až čtyřmi methylovými skupinami,

Y představuje alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinu s 1 nebo 2 atomy uhlíku nebo atom halogenu,

n má hodnotu 0 nebo představuje číslo o hodnotě 1 až 3,

R³ a R⁴ nezávisle na sobě znamenají vždy methylovou nebo ethylovou skupinu a

X představuje ekvivalent aniontu.

2. Prostředek podle bodu 1 vyznačující se

tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu shora uvedeného obecného vzorce I, ve kterém Y znamená methylovou skupinu a zbývající obecné symboly mají shora uvedený význam.

3. Prostředek podle bodu 1 nebo 2 vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu shora uvedeného obecného vzorce I, ve kterém n má hodnotu 2 a zbývající obecné symboly mají shora uvedený význam.

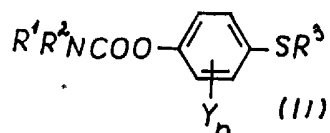
4. Prostředek podle některého z bodů 1 až 3 vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu shora uvedeného obecného vzorce I, ve kterém R³ a R⁴ znamenají methylové skupiny a zbývající obecné symboly mají shora uvedený význam.

5. Prostředek podle některého z bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu shora uvedeného obecného vzorce I, ve kterém X znamená methylsulfátový nebo p-toluensulfonátový iont a zbývající obecné symboly mají shora uvedený význam.

6. Prostředek podle bodu 1 vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje (4-pentamethylenkarbamoyloxy-2,5-dimethylfenyl)dimethylsulfonium-p-toluensulfonát.

7. Prostředek podle bodu 1 vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje [(3-oxapentamethylenkarbamoyloxy)-2,5-dimethylfenyl]dimethylsulfoniummethylsulfát.

8. Způsob výroby účinných látek podle bodu 1 vyznačující se tím, že se sloučenina obecného vzorce II



ve kterém

R¹, R², R³, Y a n mají shora uvedený význam, nechá reagovat s alkylačním činidlem obecného vzorce

R⁴X

ve kterém

R⁴ má shora uvedený význam a X představuje zbytek silné kyseliny.