

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

94 113

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 16.09.74 (P. 174140)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 24.04.76

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

MKP A01n 5/00

Int. Cl.² A01N 5/00

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Monsanto Company, St. Louis,
Missouri (Stany Zjednoczone Ameryki)

Środek do regulacji wzrostu roślin

Przedmiotem wynalazku jest środek do regulacji wzrostu roślin, zawierający jako substancję czynną nowe pochodne imidazolu.

Związki stanowiące substancję czynną środka według wynalazku są 2-imino pochodnymi imidazoli i ich solami z mocnymi kwasami o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza niższy rodnik alkilowy lub, korzystnie, niższy rodnik alkoksylowy, R¹ oznacza niższy rodnik alkilowy, R² oznacza niższy rodnik alkilowy lub, korzystnie, atom wodoru, R³ oznacza niższy rodnik alkilowy lub, korzystnie, atom wodoru, Z oznacza atom fluoru, chloru, bromu, niższy rodnik alkilowy, niższy rodnik chlorowcoalkilowy lub niższy rodnik alkoksylowy, n oznacza liczbę całkowitą 0–2, a X oznacza anion mocnego kwasu.

Stosowany w niniejszym opisie termin „niższy” oznacza łańcuch alkilowy, prosty lub rozgałęziony, zawierający nie więcej niż 4 atomy węgla, taki jak na przykład rodnik metylowy, etylowy, propylowy, izopropylowy, butylowy, III-rzęd.-butylowy itp. Jako podstawnik alkoksylowy występuje rodnik metoksylowy, etoksylowy, propoksylowy, izopropoksylowy, butoksylowy, II-rzęd. butoksylowy itp. W przypadku, gdy n jest równe 2, podstawniki Z mogą być takie same lub różne.

Sole związków o wzorze 1 z kwasami są solami kwasów nieorganicznych lub organicznych o stałej dysocjacji nie mniejszej niż $5 \cdot 10^{-2}$. Są to, na przykład, chlorowodorki, bromowodorki, jodowodorki, wodorosiarczany, nadchlorany, dwuchlorooctany, tróchlorooctany, szczawiany, maleiniany, pikryniany itp., korzystnie chlorowcowodorki, takie jak chlorowodorki, oraz szczawiany.

Nowy sposób otrzymywania pochodnych imidazolu polega na reakcji odpowiednio podstawionego karbondwuimidu z podstawioną alkinylaminą zgodnie ze schematem 1, w którym R, R¹, R², R³ Z i n mają znaczenia podane powyżej.

Sole pochodnych imidazolu z kwasami otrzymuje się dodając mocny kwas do produktu reakcji 1 w odpowiednim rozpuszczalniku, takim jak aceton, eter etylowy itp. Korzystniejszy jest produkt w postaci soli, gdyż łatwiej go oczyścić i wyodrębnić, a ponadto jest trwały i wykazuje drobne zdolności regulacji wzrostu roślin.

Reakcję pomiędzy karbondwuimidem i alkinyloaminą prowadzi się zazwyczaj w obecności odpowiedniego rozpuszczalnika takiego jak: benzen, toluen, ksylen itp. Reakcję prowadzić można w szerokim zakresie temperatury, ale dobre wyniki uzyskano prowadząc ją w temperaturze podwyższonej, korzystnie w temperaturze wrzenia. Reakcję można prowadzić zarówno pod zmniejszonym jak i podwyższonym ciśnieniem, ale zazwyczaj prowadzi się ją pod ciśnieniem atmosferycznym uzyskując dobre wyniki. Stosunek reagentów nie jest parametrem krytycznym, ale dla wygody stosować można niewielki nadmiar alkinyloaminy. Czas reakcji zmienia się oczywiście w zależności od zastosowanych warunków, ale wystarczająco dobrą wydajność uzyskuje się prowadząc reakcję w ciągu kilku godzin, na przykład od 1 do 24 godzin lub dłużej.

Sposób otrzymywania pożądanych karbondwuimidów i alkinyloamin jest dobrze znany. Karbondwuimidy można łatwo otrzymać prowadząc reakcję odpowiednio podstawionego tiomocznika z żółtym tlenkiem rtęciowym zgodnie ze schematem 2, w którym R, Z i n mają znaczenie podane powyżej. Sposób otrzymywania karbondwuimidów opisał dokładnie H. G. Khorana w Chem. Reviews, 53, (1953), str. 145–164 oraz autorzy cytowani w tej publikacji.

Podane poniżej przykłady ilustrują sposób wytwarzania substancji czynnej środka według wynalazku. W przykładach, jeśli nie podano inaczej części oznaczają części wagowe, a procent oznaczają procenty wagowe; temperatura podana jest w stopniach Celsjusza.

P r z y k ł a d I. W odpowiednim naczyniu reakcyjnym zaopatrzonym w termometr, mieszałto i nasadkę Dean–Starka z chłodnicą umieszcza się 14,7 g (0,05 mola) 1-(3,4-dwuchlorofenilo)-3-(3-metoksypropylo)-2-tiomocznika oraz 100 ml benzenu, całość ogrzewa do wrzenia i dodaje, małymi porcjami, 16,2 g (0,075 mola) żółtego tlenku rtęciowego. Mieszaninę utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu 30 minut, w ciągu których całe 0,9 ml wody zbiera się w nasadce Dean–Starka. Mieszaninę reakcyjną oziębia się i sący. Przesąc umieszcza się w kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, dodaje do niej 4,9 g (0,05 mola) N-izopropilo-(N-propyn-2-ylo)aminy i całość utrzymuje w stanie wrzenia w ciągu 18 godzin. Następnie mieszaninę się chłodzi i usuwa rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość rozpuszcza się w 10 ml acetonu i dodaje do roztworu 6,3 g (0,05 mola) dwuwodzianu kwasu szczawiowego w 40 ml acetonu umieszczonego w odpowiednim naczyniu reakcyjnym. Całość rozcieńcza się 150 ml octanu etylu i oziębia otrzymując 7,9 g ciała stałego. Ciecz znad osadu zatęże się, i pozostałość miesza z 10 ml acetonu.

Otrzymane ciało stałe rekrystalizuje się z 15 ml acetonu i 30 ml octanu etylu uzyskując dodatkowo 4,3 g produktu. W ten sposób otrzymuje się 12,2 g 55% szczawianu 1-izopropilo-2-[(3-metoksypropylo)imino]-3-(3,4-dwuchlorofenilo)-4-metylo-4-imidazolin. Po rekrystalizacji z mieszaniny octanu etylu z acetonem w stosunku 2 : 1 otrzymuje się produkt w postaci ciała stałego o barwie białej topniejący w temperaturze 123–126°C. Na podstawie widma uzyskanego za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego w D₂O można ustalić, iż produkt jest związkiem o wzorze 6.

P r z y k ł a d II. W odpowiednim naczyniu reakcyjnym zaopatrzonym w termometr, mieszałto i nasadkę Dean–Starka z chłodnicą umieszcza się 16,2 g żółtego tlenku rtęciowego w 100 ml benzenu, zawieszinę ogrzewa się do wrzenia, mieszając, i dodaje do niej, w ciągu 10 minut, 13,8 g (0,05 mola) 1-butylo-3-(3,4-dwuchlorofenilo)-2-tiomocznika w 50 ml benzenu. Całość utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu 10 minut, oziębia i sący. Przesąc umieszcza się w odpowiednim naczyniu reakcyjnym zaopatrzonym w mieszałto i chłodnicę zwrotną i dodaje do niego 6,0 g (0,06 mola) N-izopropilo-N-(propyn-2-ylo)aminy. Całość miesza się w temperaturze pokojowej w ciągu 1 godziny oraz, w temperaturze wrzenia, jeszcze w ciągu 3 godzin. Następnie mieszaninę oziębia się i usuwa rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość rozpuszcza się w 10 ml acetonu i dodaje do roztworu 6,3 g dwuwodzianu kwasu szczawiowego w 40 ml acetonu. Niewielkie ilości zanieczyszczeń odsąca się, przesąc rozcieńcza 100 ml octanu etylu i całość oziębia w ciągu nocy. Po rekrystalizacji uzyskanego z acetonu ciała stałego otrzymuje się 4,7 g szczawianu 1-izopropilo-2-(n-butylo)imino-3-(3,4-dwuchlorofenilo)-4-metylo-4-imidazolin topniejącego w temperaturze 158–161°C.

Dla wzoru C₁₂H₂₅Cl₂N₃O₄

obliczono:	C–53,03;	H–5,86;	N–9,77
znaleziono:	C–53,16;	H–5,75;	N–9,62.

P r z y k ł a d III. W odpowiednim naczyniu reakcyjnym zaopatrzonym w mieszałto, dodatkowy lejek do wysypywania ciał sypkich i nasadkę Dean–Starka z chłodnicą umieszcza się 11,2 g (0,05 mola) 3-(3-metoksypropylo)-1-fenilo-2-tiomocznika i 100 ml benzenu, roztwór ogrzewa się do wrzenia i dodaje do niego, małymi porcjami, 16,2 g żółtego tlenku rtęciowego. Po zakończeniu dodawania mieszaninę utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu 10 minut, oziębia i sący. Przesąc umieszcza się w naczyniu reakcyjnym zaopatrzonym w mieszałto i chłodnicę zwrotną i dodaje do niego 6,0 g N-izopropilo-N-(propyn-2-ylo)aminy. Całość miesza się w pokojowej temperaturze w ciągu 1 godziny, a następnie utrzymuje w stanie wrzenia w ciągu 4 godzin, oziębia i pozostawia na noc. Po usunięciu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem pozostałość miesza się z 20 ml

acetonu i dodaje do roztworu 6,3 g dwuwodnianu kwasu szczawiowego w 40 ml acetonu. Roztwór sączy się i przesącz rozcieńcza 150 ml octanu etylu. W trakcie oziębiania usuwa się rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostałość umieszcza pod 100 ml octanu etylu. Po kilku godzinach otrzymuje się lepkie ciało stałe, które odsącza się. Po trzykrotnej rekrytalizacji z acetonu otrzymuje się 4,9 g szczawianu 1-izopropilo-2-/3-metoksypopylo(imino)-3-fenilo-4-metylo-4-imidazoliny o temperaturze topnienia 120–121°C.

Dla wzoru: $C_{19}H_{27}N_3O_5$

obliczono: C—60,46; H—7,21; N—11,13

znaleziono: C—60,54; H—7,22; N—11,02

Przykład IV. W naczyniu zaopatrzonym w termometr, mieszadło i nasadkę Dean—Starka z chłodnicą umieszcza się 14,7 g (0,05 mola) 1-(3,4-dwuchlorofenilo)-3-(3-metoksypopylo)-2-tiomocznika i 100 ml benzenu, całość ogrzewa do wrzenia i dodaje, małymi porcjami, 16,2 g żółtego tlenku rtęciowego. Następnie całość utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu 20 minut, oziębia i sączy. Przesącz umieszcza się w naczyniu reakcyjnym zaopatrzonym w mieszadło i chłodnicę zwrotną i dodaje do niego 4,9 g (0,05 mola) N-propylo-N-(propyn-2-ylo)-aminy. Mieszaninę reakcyjną miesza się w pokojowej temperaturze w ciągu 1 godziny i w stanie wrzenia w ciągu 3 godzin. Z kolei usuwa się rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałość rozpuszcza w 10 ml acetonu i dodaje do roztworu 6,3 g dwuwodnianu kwasu szczawiowego w 40 ml acetonu.

Otrzymany roztwór rozcieńcza się 150 ml octanu etylu i oziębia w ciągu nocy otrzymując 9,6 g ciała stałego topniejącego w temperaturze 115–120°C. Ciecz znad osadu zatęże się i pozostałość miesza z 10 ml acetonu otrzymując 1,5 g ciała stałego topniejącego w temperaturze 111–118°C. Oba produkty, razem 11,8 g rekrytalizuje się dwukrotnie z 50 ml acetonu otrzymując szczawian 1-propylo-2-(3-metoksypopylo)-imino-(3,4-dwuchlorofenilo)-4-metylo-4-imidazoliny topniejący w temperaturze 116–119°C.

Dla wzoru $C_{19}H_{25}Cl_2NCO_5$

obliczono: C—51,15; H—5,65; N—9,42

znaleziono: C—51,28; H—5,56; N—9,28.

Przykład V. W naczyniu reakcyjnym zaopatrzonym w termometr, mieszadło i nasadkę Dean—Starka z chłodnicą umieszcza się 14,7 g (0,05 mola) 1-(3,4-dwuchlorofenilo)-3-(3-metoksypopylo)-2-tiomocznika i 100 ml benzenu, całość ogrzewa do wrzenia i dodaje do niej, małymi porcjami, 16,2 g żółtego tlenku rtęciowego. Następnie mieszaninę utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu 20 minut, oziębia i sączy. Przesącz umieszcza się w naczyniu reakcyjnym zaopatrzonym w mieszadło i chłodnicę zwrotną i dodaje do niego 5,5 g N-butylo-N-(propyn-2-ylo)aminy. Całość umieszcza się w temperaturze pokojowej w ciągu 1 godziny i w stanie wrzenia, w ciągu 3 godzin, oziębia i usuwa rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość rozpuszcza się w 10 ml acetonu i dodaje do roztworu 6,3 g dwuwodnianu kwasu szczawiowego w 40 ml acetonu. Roztwór sączy się i przesącz rozcieńcza 125 ml octanu etylu. Po oziębieniu otrzymuje się 10,1 g ciała stałego topniejącego w temperaturze 115–119°C. Po krystalizacji z 90 ml acetonu uzyskuje się szczawian 1-butylo-2-[(3-metoksypopylo)imino]-3-(3,4-dwuchlorofenilo)-4-metylo-4-imidazoliny topniejący w temperaturze 118–122°C.

Dla wzoru $C_{20}H_{27}Cl_2N_3O_5$

obliczono: C—52,18; H—5,91; N—9,13

znaleziono: C—52,47; H—6,14; N—9,09.

Przykład VI. W naczyniu reakcyjnym zaopatrzonym w termometr, mieszadło i nasadkę Dean—Starka z chłodnicą umieszcza się 14,7 g (0,05 mola) 1-(3,4-dwuchlorofenilo)-3-(3-metoksypopylo)-2-tiomocznika i 100 ml benzenu, całość ogrzewa do wrzenia i dodaje, małymi porcjami, 16,2 g żółtego tlenku rtęciowego. Następnie mieszaninę utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu 20 minut, oziębia i sączy. Przesącz umieszcza się w naczyniu reakcyjnym zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną i dodaje 3,5 g (0,05 mola) N-metylo-N-(propyn-2-ylo)aminy. Całość utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu 5 godzin, oziębia i usuwa rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość rozpuszcza się w 10 ml acetonu i dodaje do roztworu 6,2 g dwuwodnianu kwasu szczawiowego w 40 ml acetonu. Otrzymany roztwór rozcieńcza się w 100 ml octanu etylu i oziębia w ciągu nocy otrzymując 13 g ciała stałego. Po rekrytalizacji z izopropanolu otrzymuje się szczawian 1-metylo-2-[(3-metoksypopylo)imino]-3-(3,4-dwuchlorofenilo)-4-metylo-4-imidazoliny topniejący w temperaturze 154–157°C.

Dla wzoru $C_{17}H_{21}Cl_2N_3O_5$

obliczono: C—48,81; H—5,06; N—10,05

znaleziono: C—49,25; H—5,32; N—9,88.

Przykład VII. W naczyniu reakcyjnym zaopatrzonym w termometr, mieszadło i nasadkę Dean—Starka z chłodnicą umieszcza się 11,2 g (0,05 mola) 1-(3-metoksypopylo)-3-fenilo-2-tiomocznika i 100 ml benzenu, całość ogrzewa się do wrzenia i dodaje do niej, małymi porcjami, 16,2 g żółtego tlenku rtęciowego. Następnie mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu 20 minut, oziębia i sączy.

Przesącz umieszcza się w naczyniu reakcyjnym zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną i dodaje do niego 3,5 g (0,05 mola) N-metylo-N-(propyn-2-yl)aminy. Całość utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu 12 godzin, oziębia i usuwa rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość rozpuszcza się w 10 ml acetonu i dodaje do roztworu 6,3 g dwuwodzianu kwasu szczawiowego w 40 ml acetonu. Otrzymany roztwór rozcieńcza się 50 ml octanu etylu i oziębia otrzymując lepkie ciało stałe. Po rekrytalizacji z izopropanolu otrzymuje się 6,1 g szczawianu 1-metylo-2-[(3-metoksypropylo)imino]-3-fenilo-4-metylo-4-imidazolinę topniejącego w temperaturze 131–133°C.

Dla wzoru $C_{17}H_{23}N_3O_5$

obliczono: C—58,44; H—6,64; N—12,03

znaleziono: C—58,33; H—6,49; N—11,92.

Przykład VIII. W naczyniu reakcyjnym zaopatrzonym w termometr, mieszadło i nasadkę Dean–Starka z chłodnicą umieszcza się 14,6 g (0,05 mola) 1-(3-metoksypropylo)-3-(3-trójlfluorometylofenylo)-2-tiomocznika i 100 ml benzenu, całość ogrzewa do wrzenia i dodaje, małymi porcjami, 16,2 g żółtego tlenku rtęciowego. Następnie mieszaninę utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu 20 minut zbierając 0,8 ml wody w nasadce Dean–Starka. Z kolei mieszaninę oziębia się i sączy. Przesącz umieszcza się w naczyniu reakcyjnym zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną i dodaje do niego 4,9 g N-izopropylo-N-(propyn-2-yl)aminy. Całość utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu 12 godzin i usuwa rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość rozpuszcza się w 10 ml acetonu i dodaje do roztworu 6,3 g dwuwodzianu kwasu szczawiowego w 40 ml acetonu. Do tego roztworu dodaje się z kolei 150 ml octanu etylu i oziębia całość w ciągu nocy nie uzyskując jednak żadnego osadu. Rozpuszczalnik usuwa się pod zmniejszonym ciśnieniem a pozostałość miesza z 70 ml octanu etylu i oziębia do temperatury –35°C. Wytrąca się olej, który zestala się po roztarciu. Po dwukrotnej rekrytalizacji z octanu etylu otrzymuje się 7,6 g szczawianu 1-izopropylo-2-[(3-metoksy-propylo)imono]-3-(3-trójlfluorometylofenylo)-4-metylo-4-imidazolinę topniejącego w temperaturze 95–99°C.

Dla wzoru $C_{20}H_{26}F_3N_3O_5$

obliczono: C—53,92; H—5,88; N—9,43

znaleziono: C—54,07; H—5,98; N—9,52.

Przykład IX. W naczyniu reakcyjnym zaopatrzonym w termometr, mieszadło i nasadkę Dean–Starka z chłodnicą umieszcza się roztwór 9,8 g (0,04 mola) 1-(3-metoksypropylo)-3-(3-fluorofenylo)-2-tiomocznika w 100 ml benzenu, ogrzewa do wrzenia i dodaje, małymi porcjami, 12,2 g żółtego tlenku rtęciowego. Następnie całość utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu 20 minut zbierając 0,8 ml wody w nasadce Dean–Starka. Z kolei mieszaninę reakcyjną oziębia się, sączy a przesącz umieszcza w naczyniu reakcyjnym zaopatrzonym w termometr. Do przesączu dodaje się 2,8 g (0,04 mola) N-metylo-N-(propyn-2-yl)aminy, całość utrzymuje się w temperaturze 75°C w ciągu 5 godzin, oziębia i usuwa rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość miesza się z 10 ml acetonu i dodaje do roztworu 5,0 g dwuwodzianu kwasu szczawiowego w 35 ml acetonu. Do całości dodaje się z kolei 80 ml octanu etylu i oziębia do temperatury –35°C. Otrzymuje się olej, który zestala się po roztarciu. Po rekrytalizacji z acetonu otrzymuje się 3,5 g szczawianu 1-metylo-2-[(3-metoksypropylo)imino]-3-(3-fluorofenylo)-4-metylo-4-imidazolinę topniejącego w temperaturze 143–145°C.

Dla wzoru $C_{17}H_{22}FN_3O_5$

obliczono: C—55,57; H—6,03; N—11,43

znaleziono: C—55,61; H—5,93; N—11,17.

Przykład X. W naczyniu reakcyjnym zaopatrzonym w termometr, mieszadło i nasadkę Dean–Starka z chłodnicą umieszcza się 11,2 g (0,05 mola) 1-(2-etoksyetylo)-3-fenilo-2-tiomocznika i 100 ml benzenu, całość ogrzewa się do wrzenia i dodaje do niej, małymi porcjami, 16,2 g żółtego tlenku rtęciowego. Następnie mieszaninę utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu 10 minut, oziębia i sączy. Przesącz umieszcza się w naczyniu reakcyjnym zaopatrzonym w mieszadło i chłodnicę zwrotną i dodaje 3,5 g (0,05 mola) N-metylo-N-(propyn-2-yl)aminy. Całość miesza się w pokojowej temperaturze w ciągu 1 godziny i następnie utrzymuje w stanie wrzenia w ciągu, 4 godzin. Po usunięciu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem pozostałość miesza się z 20 ml acetonu i dodaje do roztworu 6,3 g dwuwodzianu kwasu szczawiowego w 40 ml acetonu. Roztwór sączy się i przesącz rozcieńcza 150 ml octanu etylu. Po oziębieniu otrzymuje się olej, który miesza się z mieszaniną acetonu z octanem etylu i wytrąca po oziębieniu. Oczyszczanie oleju powtarza się trzykrotnie. Następnie rozpuszcza się go w acetonie. Z roztworu, po dłuższym oziębianiu, otrzymuje się ciało stałe. Po rekrytalizacji z acetonu otrzymuje się 2,9 g szczawianu 1-metylo-2-[(3-etoksyetylo)imino]-3-fenilo-4-metylo-4-imidazolinę topniejącego w temperaturze 113–114°C.

Dla wzoru $C_{17}H_{23}N_3O_2$

obliczono: C—58,44; H—6,63; N—12,03

znaleziono: C—58,53; H—6,64; N—12,02.

Przykład XI. W naczyniu reakcyjnym zaopatrzonym w termometr, mieszadło i nasadkę Dean–Starka z chłodnicą umieszcza się 12,1 g (0,05 mola) 1-(3-izopropoksypropylo)-3-fenyl-2-tiomocznika i 100 ml benzenu, całość ogrzewa do wrzenia i dodaje do niej, małymi porcjami, 16,2 g żółtego tlenku rtęciowego. Następnie mieszaninę utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu 10 minut, oziębia i sączy. Przesącz umieszcza się w naczyniu reakcyjnym zaopatrzonym w mieszadło i chłodnicę zwrotną i dodaje do niego 3,5 g (0,05 mola) N-metylo-N(propyn-2-yl)aminy. Mieszaninę reakcyjną miesza się w ciągu 1 godziny, a następnie utrzymuje w stanie wrzenia w ciągu 3 dni. Po usunięciu rozpuszczalnika pozostałość miesza się z jak najmniejszą ilością acetonu i dodaje do roztworu 6,3 g dwuwodnianu kwasu szczawiowego w 40 ml acetonu. Do całości dodaje się z kolei 150 ml octanu etylu otrzymując po oziębieniu 7,1 g szczawianu 1-metylo-2-[(3-izopropoksypropylo)imino]-3-fenyl-4-metylo-4-imidazyliny, który po rekryształizacji z izopropanolu topnieje w temperaturze 133–135°C.

Dla wzoru $C_{19}H_{27}N_3O_5$

obliczono: C—60,45; H—7,21; N—11,13

znaleziono: C—60,31; H—7,25; N—10,89.

Przykład XII. W naczyniu reakcyjnym zaopatrzonym w mieszadło, termometr i nasadkę Dean–Starka z chłodnicą umieszcza się 16,7 g (0,05 mola) 1-(3-metoksypropylo)-3-(3-trójfлуorometylo-4-chlorofenyl)-2-tiomocznika i 100 ml benzenu, całość ogrzewa się do wrzenia i dodaje do niej, małymi porcjami, 16,2 g żółtego tlenku rtęciowego. Następnie mieszaninę utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu 10 minut, oziębia i sączy. Przesącz umieszcza się w naczyniu zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną i dodaje do niego 4,9 g (0,05 mola) N-izopropyl-N(propyn-2-yl)aminy. Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu 24 godzin, oziębia i usuwa rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość miesza się z 20 ml acetonu i dodaje do roztworu 6,3 g kwasu szczawiowego w 40 ml acetonu. Następnie do całości dodaje się 150 ml octanu etylu otrzymując po oziębieniu szczawian 1-izopropyl-2-[(3-metoksypropylo)imino]-3-(3-trójfлуorometylo-4-chlorofenyl)-4-metylo-4-imidazyliny. Po rekryształizacji z izopropanolu otrzymuje się 7,5 g produktu topniejącego w temperaturze 102–105°C.

Dla wzoru $C_{18}H_{25}ClF_3N_3O_5$

obliczono: C—50,05; H—5,25; N—8,76;

znaleziono: C—50,69; H—4,87; N—8,41.

Związki stanowiące substancję czynną środka według wynalazku można również otrzymać w wyniku reakcji pomiędzy odpowiednio podstawionym chlorkiem imidazoliowym i podstawioną aminą, zgodnie ze schematem reakcji 3, w którym R, R¹, R², R³ Z i n mają znaczenia podane powyżej. Dla wygody stosuje się dwa mole aminy na jeden mol chlorku w celu wychwycenia jednego mola chlorowodoru powstającego jako produkt uboczny. Do wychwytywania kwasu można stosować również inne środki.

Sposób otrzymywania podstawionego chlorku imidazoliowego i jednopodstawionej aminy jest znany. Podstawione chlorki imidazoliowe można łatwo otrzymać w wyniku reakcji podstawionego alkinyłomocznika z pięciochlorkiem fosforu zgodnie ze schematem reakcji 4, w którym R¹, R², R³, Z i n mają wyżej podane znaczenie. Szczegóły dotyczące sposobu otrzymywania takich chlorków imidazoliowych można znaleźć w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3136776 oraz w podanych niżej przykładach.

Przykład XIII. Roztwór 22,3 g (0,08 mola) 1-(3,4-dwuchlorofenyl)-3-izopropyl-3-(propyn-2-yl)-mocznika i 17 g (0,08 mola) pięciochlorku fosforu w 50 ml benzenu utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu 2 godzin w odpowiednim naczyniu reakcyjnym. Następnie całość oziębia się i odsącza cięto stałe. Osad przemywa się dwukrotnie 50 ml eteru otrzymując 22 g chlorku imidazoliowego. 11,1 g (0,03 mola) chlorku umieszcza się w naczyniu zawierającym 75 ml chloroformu i wkrapla się 0,06 mola 3-metoksypropylaminy w 50 ml chloroformu. Następnie mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu 2 godzin, oziębia i usuwa rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość, zestaloną po odstaniu, rozpuszcza się w jak najmniejszej ilości gorącego acetonitrylu. Po oziębieniu i roztarciu otrzymuje się cięto stałe. Po dwukrotnej rekryształizacji z acetonitrylu otrzymuje się 2,0 g chlorowodoru 1-izopropyl-2-[(3-metoksypropylo)imino]-3-(3,4-dwuchlorofenyl)-4-metylo-4-imidazyliny topniejącego w temperaturze 220–223°C.

Dla wzoru $C_{17}H_{24}Cl_3N_3O$

obliczono: C—51,99; H—6,16; N—10,70

znaleziono: C—52,20; H—6,47; N—10,63.

Przykład XIV. W odpowiednim naczyniu reakcyjnym zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną umieszcza się roztwór 15,2 g (0,06 mola) 1-(4-chlorofenyl)-3-izopropyl-3-(propyn-2-yl)-mocznika w 100 ml benzenu oraz 0,06 mola pięciochlorku fosforu i całość utrzymuje w stanie wrzenia w ciągu 4 godzin. Następnie mieszaninę oziębia się i sączy. Osad przemywa się dwukrotnie 100 ml eteru i suszy otrzymując 13,5 g (0,045 mola) chlorku imidazoliowego. Chlorek rozpuszcza się w 200 ml chlorku metylenu i dodaje do niego 8,0 g (0,09 mola) 3-metoksypropylaminy w 50 ml chlorku metylenu. Przebiegająca reakcja jest egzotermiczna.

Mieszaninę utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu 5 godzin, oziębia i usuwa rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość umieszcza się w naczyniu zawierającym 50 ml acetonu i oziębia w ciągu nocy otrzymując 8,6 g ciała stałego. Przesącza zatęża się i pozostałość miesza z 50 ml octanu etylu i 10 ml izopropanolu i oziębia w suchym lodzie otrzymując ciało stałe zidentyfikowane jako chlorowodorek 3-metoksypropyloaminy. Przesącza zatęża się i pozostałość miesza z 20 ml acetonu uzyskując dodatkowo 2,1 g produktu. Obie porcje produktu, razem 10,7 g, rekrytalizuje się z mieszaniny acetonu z octanem etylu otrzymując chlorowodorek 1-izopropyl-2-[(3-metoksypropyl)imino]-3-(4-chlorofenyl)-4-metylo-4-imidazolinę topniejący w temperaturze 193–196°C.

Dla wzoru $C_{17}H_{25}Cl_2N_3O$

obliczono: C—56,98; H—7,03; N—11,73

znaleziono: C—56,96; H—7,05; N—11,74.

Przykład XV. Postępując zasadniczo w sposób opisany w przykładzie XIV lecz zastępując mocznik 1-(3,4-dwuchlorofenyl)-3-metylo-3-(1-metylopropyl-2-yl)mocznikiem i aminę metyloaminę otrzymuje się chlorowodorek 1-metylo-2-metyloimino-3-(3,4-dwuchlorofenyl)-4,5-dwumetylo-4-imidazolinę, topniejący w temperaturze 156–160°C.

Przykład XVI. Postępując zasadniczo w sposób opisany w przykładzie III, lecz zastępując aminę metyloaminą otrzymuje się chlorowodorek 1-izopropyl-2-metyloimino-3-(3,4-dwuchlorofenyl)-4-metylo-4-imidazolinę topniejący w temperaturze 238–241°C.

Sole kwasów i pochodnych imidazolu według wynalazku, takie jak chlorowodorki, wodorosiarczany, nadchlorany, dwu- i tróchlorooctany, maleiniany i pokryniany otrzymuje się postępując w sposób opisany w przykładach I–XII, lecz zastępując kwas szczawiowy odpowiednim kwasem. Inny sposób otrzymywania soli różnych kwasów polega na zobojętnieniu chlorowodoru wodorotlenkiem sodowym i potraktowaniu wolnej zasady równomolową ilością odpowiedniego kwasu. Szczegóły tego sposobu opisano w poniższym przykładzie.

Przykład XVII. W odpowiednim naczyniu reakcyjnym umieszcza się roztwór 2,3 g (0,0064 mola) chlorowodoru 1-izopropyl-2-[(3-metoksypropyl)imino]-3-(4-chlorofenyl)-4-metylo-4-imidazolinę otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie XIV, w 5 ml wody i oziębia do temperatury 5°C. Do tego roztworu dodaje się zimny roztwór 0,26 g wodorotlenku sodowego w 5 ml wody i oddziela utworzony syrop. Mieszaninę ekstrahuje się chlorkiem metylenu i ekstrakt suszy nad siarczanem magnezowym. Następnie usuwa się rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałość, 1,86 g, miesza się z jak najmniejszą ilością acetonu i dodaje do roztworu 0,66 g dwuwodzianu kwasu szczawiowego w 4,5 ml acetonu. Z kolei do całości dodaje się 18 ml octanu etylu i roztwór oziębia. Po 6 dniach otrzymuje się 1,52 g szczawianu 1-izopropyl-2-[(3-metoksypropyl)imino]-3-(4-chlorofenyl)-4-metylo-4-imidazolinę topniejącego w temperaturze 102–105°C.

Dla wzoru $C_{19}H_{26}ClN_3O_5$

obliczono: C—55,40; H—6,36; N—10,20

znaleziono: C—55,47; H—6,33; N—10,36.

Wolne zasady substancji czynnej środka według wynalazku są zazwyczaj lepкими cieczami. Sole ich z kwasami są natomiast krystalicznymi ciałami stałymi o barwie białej, rozpuszczalne w większości polarnych rozpuszczalników, w tym również i w wodzie.

Stosując sposoby opisane w powyższych przykładach otrzymano szczawian 1-propyl-2-[(3-metoksypropyl)imino]-3-fenyl-4-metylo-4-imidazolinę,

chlorowodorek 1-izopropyl-2-[(2-izopropoksyetyl)imino]-3-(3,4-dwubromofenyl)-4-metylo-4-imidazolinę,

szczawian 1-izopropyl-2-[(3-metoksypropyl)imino]-3-(3-etoksyfenyl)-4-metylo-4-imidazolinę,

szczawian 1-izopropyl-2-[(3-metoksypropyl)imino]-3-(3,5-dwumetoksyfenyl)-4-metylo-4-imidazolinę,

jodowodorek 1-metylo-2-[(3-izopropoksypropyl)imino]-3-(3-trófluorometylofenyl)-4-metylo-4-imidazolinę,

bromowodorek 1-butylo-2-[(3-metoksypropyl)imino]-3-(3,4-dwuetylfenyl)-4-metylo-4-imidazolinę,

szczawian 1-izopropyl-2-[(3-metoksypropyl)imino]-3-(3,4-dwuchlorofenyl)-4-butylo-4-imidazolinę,

szczawian 1-izopropyl-2-[(2-butoksyetyl)imino]-3-(3-fluoro-4-metylofenyl)-4-metylo-4-imidazolinę,

szczawian 1-propyl-2-(metoksymetyloimino)-3-(3-butoksyfenyl)-4,5-dwumetylo-4-imidazolinę,

szczawian 1-izopropyl-2-[(3-metoksypropyl)imino]-3-(3,4-dwuchlorofenyl)-4,5-dwubutylo-4-imidazolinę,

Y,

chlorowodorek 1-metylo-2-[(3-izopropoksypropyl)imino]-3-(3-bromo-4-metoksyfenyl)-4-metylo-4-imidazolinę,

jodowodorek 1-butylo-2-[(3-metoksypropyl)imino]-3-(3,4-dwuchlorofenyl)-4-metylo-4-imidazolinę,

szczawian 1-izopropyl-2-propyloimino-3-(3,4-dwuchlorofenyl)-4-metylo-4-imidazolinę,

szczawian 1-etylo-2-[(3-metoksypropylo)imino]-3-(3-trójjfluorometylofenylo)-4-metylo-4-imidazoliny
i szczawian 1-izopropylo-2-[(3-butoksypropylo)imino]-3-(3,4-dwuchlorofenylo)-4-metylo-4-imidazoliny.

Związki o ogólnym wzorze 1 są skutecznie działającymi regulatorami wzrostu roślin. Termin „regulator wzrostu roślin” jest tu zastosowany w zwykłym używanym znaczeniu i oznacza substancję, która, dzięki działaniu fizjologicznemu, zwiększa lub zmniejsza szybkość wzrostu lub szybkość dojrzewania lub w inny sposób zmienia zachowanie roślin ozdobnych lub uprawnych lub też produkty z nich otrzymywane. Tak więc, użycie w niniejszym opisie powyższego terminu jest dostosowane do definicji ogłoszonej przez Kongres w Public Law 92-516, The Federal Environmental Pesticide Control Act z 1972 r., sekcja 2, podsekcja v, w według której „regulator wzrostu roślin” oznacza substancję lub mieszaninę substancji, które, dzięki działaniu fizjologicznemu, będą zwiększały lub zmniejszały szybkość wzrostu lub szybkość dojrzewania lub w inny sposób zmieniały zachowanie się roślin ale nie obejmuje substancji, które mają pełnić rolę składników odżywczych, pierwiastków śladowych, żywieniowych chemikalii, organizmów zakażających rośliny lub środków poprawiających właściwości gleby.

Sposób regulacji naturalnego wzrostu lub rozwoju roślin polega na stosowaniu do nich wystarczającej dla uzyskania skutecznej regulacji związku o wzorze 1, w którym R, R¹, R², R³, Z, n, m i X mają wyżej podane znaczenia.

Tak więc sposób regulacji wzrostu roślin polega na traktowaniu zdolnych do życia roślin substancjami chemicznymi zmieniającymi ich naturalny wzrost lub rozwój w celu spotęgowania różnych cech roślin korzystnych z punktu widzenia rolnictwa i ogrodnictwa. Użyty w niniejszym opisie termin „naturalny wzrost lub rozwój” oznacza normalny cykl rozwojowy rośliny, zgodny z jej genetyką i otoczeniem bez oddziaływania sztucznych wpływów zewnętrznych. Termin „składnik aktywny” będzie oznaczał w niniejszym opisie jeden lub więcej związków o wzorze 1.

Należy pamiętać, iż regulacja naturalnego wzrostu i rozwoju roślin nie oznacza działania zabijającego lub chwastobójczego. Chociaż czasem, w celu zniszczenia pewnych roślin, można użyć składnik aktywny w dawce fitotoksycznej lub śmiertelnej, to w niniejszym opisie bierze się pod uwagę jedynie takie dawki składnika aktywnego, które umożliwią regulację naturalnego wzrostu lub rozwoju pożytecznej rośliny bez znacznego jej uszkodzenia. Jak można się spodziewać i jak oddawna stwierdzono, dawka składnika pozwalająca uzyskanie dobrego skutku będzie się zmieniać w zależności nie tylko od wybranego składnika aktywnego, lecz również w zależności od skutku, jaki ma być osiągnięty, od gatunku rośliny i stadium jej rozwoju, oraz od tego, czy skutek ten ma być trwały czy przejściowy. Dawka ta będzie również zależała od środowiska, w którym rośnie roślina, od sposobu jej traktowania składnikiem aktywnym oraz od warunków atmosferycznych, takich jak temperatura, opady deszczu itp.

Stwierdzono, że pożądaną regulację wzrostu lub rozwoju rośliny osiąga się traktując roślinę, w różnym stadium jej rozwoju. Zgodnie z doświadczeniami składnik aktywny można więc stosować do rośliny w stadium wschodu, w stadium kwitnienia lub w stadium owocowania itp., lub też można go stosować w kilku stadiach. Składnikiem aktywnym można traktować różne części rośliny, jedną lub więcej, takie jak łodyga, kwiaty, liście, owoce itp. ale zazwyczaj traktuje się nim liście.

Wzrost lub rozwój roślin reguluje się chemicznie wskutek oddziaływania substancji chemicznej na przebieg procesów fizjologicznych zachodzących w roślinie, który to wpływ może przejawiać się zmianami w morfologii rośliny. Jak łatwo stwierdzić, skutkiem regulacji mogą być równoczesne lub następujące po sobie zmiany w fizjologii i morfologii. Zazwyczaj skutki regulacji naturalnego wzrostu lub rozwoju rośliny, prowadzącej do zmian morfologicznych, można łatwo zaobserwować wizualnie. Działanie takie objawia się w zmianie rozmiaru, kształtu, barwy lub tekstury traktowanej rośliny lub jakiejś jej części. Można również stwierdzić zmiany w ilości uzyskiwanych owoców lub kwiatów.

Skutki regulacji powodującej zmiany jedynie w procesach fizjologicznych w traktowanych roślinach są natomiast z reguły niewidoczne dla oka. Są to najczęściej zmiany w wytwarzaniu, lokalizacji, przechowywaniu lub zużywaniu naturalnie występujących związków chemicznych, w tym również hormonów, w obrębie rośliny. Zmiany fizjologiczne w roślinie są często rozpoznawane, jeżeli po nich następują zmiany w morfologii. Ponadto, istnieją liczne przepisy analityczne pozwalające na określenie natury i wielkości zmian w różnych procesach fizjologicznych.

Poszczególne związki służą do regulacji naturalnego wzrostu lub rozwoju roślin różnymi sposobami. Oczywiście, każdy związek oddziałuje nieco inaczej na różne gatunki roślin, przy czym sposób oddziaływania zależy także od dawki. Jak już wspomniano, skutek zależy od zastosowanego związku, dawki, od rośliny.

Skutek działania związków stosowanych w praktyce według wynalazku można zwykle określić jako opóźnienie wzrostu wegetatywnego, co przejawia się w wielu korzystnych cechach roślin. U pewnych roślin opóźnienie wzrostu wegetatywnego powoduje zmniejszenie lub wyeliminowanie wzrostu wierzchołkowego

prowadzące do uzyskania krótszej łodygi głównej i zwiększenia rozgałęzienia bocznego. Taka regulacja naturalnego wzrostu lub rozwoju rośliny powoduje uzyskania mniejszych, bardziej krzaczkastych roślin, często bardziej odpornych na skrajne warunki klimatyczne, działania szkodników itp. Tak więc, sposób ten pozwala na otrzymanie roślin w dobrym stanie zdrowotnym i lepszą wydajność upraw.

Jak wynika z zamieszczonych niżej przykładów, związki o wzorze 1 regulują naturalny wzrost lub rozwój traktowanych nimi roślin dwuliściennych powodując również inne zmiany, jak na przykład wzbudzenie rozwoju pąków pachwinowych, zmianę kształtu baldachimu, opóźnienie lub przyspieszenie zawiązywania się owoców lub strąków itp. Często skutek taki jest podstawowym wynikiem działania regulującego, choć tylko czasami jest on pożądanym. Ma on pierwszorzędne znaczenie ekonomiczne w hodowli roślin uprawnych i estetyczne w przypadku roślin ozdobnych. Tak więc, przy ocenie skutków działania regulującego wzrost lub rozwój rośliny zawsze należy brać pod uwagę wzrost wydajności poszczególnych roślin, wzrost wydajności na jednostkę uprawianej powierzchni, poprawę jakości produktów, poprawę żywotności rośliny i zmniejszenie kosztów zbiorów i/lub następujących po nich czynności.

Środek według wynalazku jest szczególnie użyteczny przy zwiększaniu wydajności dwuliściennych upraw międzyrzędowych, takich jak sola (Glycine). Zastosowanie pochodnych imidazolu do tak rosnących roślin uprawnych zmniejsza ich wzrost bez spodziewanego znaczenia zmniejszenia wydajności nasion. W ten sposób poprawiona zostaje produktywność roślin, a zastosowane środki, przyczyniają się do uzyskania optymalnych efektów hodowlanych poprzez zwiększenie populacji na jednostkę powierzchni i traktowanie tych upraw środkiem aktywnym w stadium wzrostu. Takie zmniejszenie wzrostu roślin ułatwia również dostęp do pola w celu dodatkowego traktowania roślin, uprawiania ich oraz zbiorów.

Ustalenie odpowiedniej niechwastobójczej dokładnej dawki składnika aktywnego zależy od gatunku rośliny poddanej działaniu tego składnika, od stadium rozwoju rośliny, od zastosowanego środka, od sposobu stosowania środka i różnych innych znanych czynników. Zazwyczaj składnik aktywny stosuje się w ilości od około 0,056 do około 11,2 lub więcej kg/ha. Przy stosowaniu składnika aktywnego na liście korzystnie jest stosować go w ilości od 0,11 do 5,6 kg/ha. Szczególnie korzystne jest stosowanie składnika aktywnego na liście w stadium kwitnienia, na przykład przy 10% kwiatów.

Użyteczne i niespodziewane zdolności regulowania wzrostu pochodnych imidazolu o podanym wzorze zademonstrowano na przykładowym teście opisanym poniżej w przykładzie XVIII. W następnych przykładach zastosowano środek chemiczny w postaci wodnej kompozycji w ilości równoważnej wskazanej ilości składnika aktywnego. Kompozycje wodne przygotowano przez rozpuszczenie pożądanego ilości środka chemicznego w odpowiedniej objętości acetonu lub wody i zmieszanie z podobną objętością wodnego roztworu zawierającego 0,5% wagowych jednolaurynianu polisorbitanu o nazwie handlowej Tween 20, będącego środkiem powierzchniowo-czynnym. Otrzymaną kompozycję stosowano w ilości odpowiadającej 190 litrom/ha, co pozwala na zastosowanie chemikaliów we wskazanej dawce.

Przykład XVIII. Kilka roślin soi przedstawicieli roślin dwuliściennych hodowano z nasion w aluminiowych naczyniach umieszczonych w cieplarni w ciągu około 1 tygodnia do osiągnięcia stadium 1 liścia. Rośliny przerwano tak, by w każdym naczyniu zostały trzy, zmierzono wysokość rośliny do końcowego pąka i obliczono średnią. Każde naczynie traktowano innym środkiem a cztery pozostawiono jako czynia kontrolne. Następnie rośliny potraktowano wodnymi kompozycjami drogą opryskiwania z góry w ustalonej ilości, wyrażonej w kg/ha. Zarówno naczynia potraktowano środkiem, jak i kontrolne, podlewano z dołu, nawożono i hodowano w cieplarni w jednakowych warunkach.

Dwa tygodnie po potraktowaniu roślin środkiem ponownie zmierzono wysokość roślin, i obliczono średnią. Różnica między wysokością przed i wysokością po traktowaniu rośliny środkiem jest miarą rozwoju roślin traktowanych. Rozwój ten porównano ze średnim rozwojem roślin kontrolnych w tym samym okresie czasu. Zmiany o 25% lub więcej w wysokości roślin traktowanych chemicznie w porównaniu ze zmianą wysokości roślin kontrolnych wskazuje, że środek według wynalazku jest skutecznie działającym regulatorem naturalnego wzrostu lub rozwoju roślin. Zgodnie z powyższym, środek chemiczny uważa się za skutecznie działający regulator, jeżeli potraktowane nim rośliny wykazują, w stosunku do roślin kontrolnych, zmniejszenie wysokości o co najmniej 25%, to znaczy środek opóźnia wzrost wegetatywny.

Postępując w sposób opisany w przykładzie XVIII i stosując pochodne imidazolu w ilościach podanych w tablicy I uzyskano opóźnienie wzrostu wegetatywnego w więcej niż 25%.

Ciemny kolor liści zaobserwowany w testach oznacza roślinę w kolorze ciemniejszym zielonym i wskazuje na wyższą aktywność chlorofilową, co z kolei oznacza większą szybkość fotosyntezy. Nieco spalona liście zaobserwowane podczas testów ograniczają się jedynie do istniejących liści traktowanej rośliny, natomiast nie występują w przypadku nowo rozwiniętych liści ani nie wydają się wpływać szkodliwie na rozwój rośliny. Chociaż przeprowadzono dodatkowe testy stosując mniejsze i większe dawki środka chemicznego, to dawki

powyżej cytowane są wskaźniki rodzaju regulacji wzrostu rośliny otrzymanego dzięki zastosowaniu składników aktywnych według wynalazku, w przypadku stosowania ich do roślin we wczesnym stadium rozwoju.

Przykład XIX. Do niniejszego testu stosowano rośliny soi rosnące w doniczkach pojedynczo i wyhodowane w stadium 3–4 liści (po 4 tygodniach) i do stadium 5–6 liści (po 6 tygodniach). Rośliny opryskano od góry wodną kompozycją w ilościach podanych w tablicy II. Każdą kompozycję traktowano po 2 doniczki w różnym wieku. Jako rośliny kontrolne służyły 2–4 zestawy roślin nie traktowanych chemicznie. Wszystkie doniczki przechowywano w dobrych dla hodowli warunkach, podlewano i nawożono jednakowo w jednakowych warunkach.

Dwa tygodnie po opryskiwaniu rozwój roślin opryskanych porównano z rozwojem roślin kontrolnych. Wysokość roślin mierzone do szczytu końcowego pąka. Zmniejszenie wysokości średniej rośliny o 15% lub więcej w porównaniu z roślinami kontrolnymi wskazywało na to, że zastosowany środek jest skutecznie działającym regulatorem naturalnego wzrostu lub rozwoju rośliny. W czasie testu dodatkowo zaobserwowano inne zmiany zachodzące w roślinach pod wpływem działania regulatorów, oprócz opóźnienia wzrostu wegetatywnego.

Postępując w sposób opisany w przykładzie XIX zbadano niektóre związki według wynalazku i stwierdzono, że redukują one wysokość rośliny o więcej niż 15% przy stosowaniu ich w ilościach podanych w tablicy II do roślin cztero- i sześciotygodniowych.

Związek otrzymany sposobem opisanym w przykładzie I zastosowano do testu polowego w dwu różnych miejscach. W obu testach rosła soja Wayne w nadmiernym zagęszczeniu wynoszącym około 500000 roślin na ha. Związek stosowano w postaci wodnej kompozycji do roślin w stadium wczesnego kwitnienia, około 10% kwiatów, i traktowane rośliny porównywano z roślinami kontrolnymi rosnącymi w takich samych warunkach. W jednym miejscu zastosowano środek w ilości 1, 12 i 2, 24 kg/ha. W przypadku obu dawek stwierdzono, że rośliny, w porównaniu z kontrolnymi, są krótsze i bardziej zwarte, ciemniejsze zielone i że wydajność nasion jest większa.

Przy zastosowaniu środka w ilości 1,12 kg/ha uzyskano lepszą wydajność. W drugim miejscu rośliny opryskano związkami w ilości 0,84, 1,40 i 2,80 kg/ha. Uzyskano rośliny krótsze bardziej zwarte o ciemniejszym zabarwieniu zielonym. W przypadku pierwszym (0,84 kg/ha) nie stwierdzono wpływu działania środka na wydajność. W przypadku zastosowania go w ilości 1,40 uzyskano lepszą wydajność, a w przypadku zastosowania środka w ilości 2,80 kg/ha uzyskano wydajność nieco mniejszą niż dla roślin kontrolnych. Tak więc najkorzystniejszą do stosowania w takich warunkach dawką dla związku otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie I jest 1,12 do 2,24 kg/ha.

Wobec aktywności pochodnych imidazolu przy niskich stężeniach korzystnie jest stosowanie kompozycji zawierających skuteczną ilość składnika aktywnego i dodatek ułatwiający równomierne rozprządzenie pochodnej imidazolu na rośliny. Dodatek w postaci jednego lub więcej składnika można stosować w postaci stałej lub ciekłej. Odpowiednimi dodatkami są rozcieńczalniki, wypełniacze, nośniki, środki powierzchniowo-czynne, środki pianotwórcze, środki do kondycjonowania, rozpuszczalniki i, zazwyczaj, ich mieszaniny.

Kompozycję można stosować w różnych formach użytkowych, jak na przykład pyły, proszki, proszki zwilżalne, roztwory, piany, dyspersje lub emulsje. Zazwyczaj korzystnie jest, aby kompozycja zawierała jeden lub więcej środków powierzchniowo-czynnych ułatwiających zwilżanie powierzchni rośliny, zwiększających trwałość dyspersji składnika aktywnego w różnych obojętnych nośnikach lub rozcieńczalnikach w kompozycji lub też dodawać je do kompozycji przed jej zastosowaniem. Odpowiednimi środkami powierzchniowo-czynnymi, które można stosować w kompozycji według wynalazku, są znane środki powierzchniowo-czynne, takie jak środki zwilżające, emulgatory, środki dyspergujące zarówno anionowe, kationowe jak i niejonowe. Korzystnymi środkami powierzchniowo-czynnymi są niejonowe lub anionowe środki powierzchniowo-czynne szeroko stosowane w kompozycjach używanych w rolnictwie. Jako niejonowe środki powierzchniowo-czynne stosuje się estry kwasów tłuszczowych i glikolu polioksyetylenowego, oksyetylenowany oktylofenol, oksyetylenowe pochodne alkoholi długołańcuchowych itp. Jako anionowe środki powierzchniowo-czynne stosuje się sole alkaliczne lub metale ziem alkalicznych kwasów alkiloarenosulfonowych takich jak sól sodowa sulfonianu laurylu, sól sodowa sulfestu dwualkilowego itp.

Zazwyczaj kompozycje według wynalazku regulujące wzrost roślin przygotowuje się w postaci koncentratu, który można łatwo rozcieńczyć obojętnym nośnikiem przed zastosowaniem kompozycji do roślin. Takie koncentraty, w postaci płynu, zawierają rozpuszczalnik, środek powierzchniowo-czynny i około 25–27% wagowych pochodnej imidazolu. Można je rozcieńczyć wodą w celu uzyskania kompozycji nadającej się do użycia, zawierającej od około 0,1 do około 15% wagowych składnika aktywnego. Koncentraty w postaci stałej są zwilżalnymi proszkami, zawierającymi rozdrobnione ciała stałe, takie jak atapulgit, środek powierzchniowo-czynny i od około 5 do 50% wagowych lub więcej pochodnej imidazolu. Rozcieńcza się je wodą przed użyciem.

Przy wykorzystywaniu sposobów i kompozycji według wynalazku korzystnie jest traktować dwuliścienne uprawy posadzone w nadmiernym zagęszczeniu przy użyciu odpowiedniej ilości imidazolu w celu wywołania dużego efektu, który zrównoważy zagęszczenie na polu i, zazwyczaj, zmniejszoną wydajność.

Środek według wynalazku można łatwo stosować w rolnictwie wraz z innymi, takimi jak traktowanie roślin środkami owadobójczymi, grzybobójczymi, nicieniobójczymi, nawozami itd. Zastosowanie kompozycji według wynalazku zawierającej pochodne imidazolu i inne chemikalia używane w rolnictwie, takie jak środki chwastobójcze, owadobójcze, grzybobójcze, nicieniobójcze, nawozy itd. jest szczególnie korzystne dla uzyskania żądanych efektów przy minimalnych kosztach stosowania tych środków.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek do regulacji wzrostu roślin zawierający substancję czynną, stały lub ciekły nośnik i ewentualnie środek powierzchniowo-czynny oraz znane dodatki, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza niższy rodnik alkilowy lub niższy rodnik alkoksylalkilowy, R¹ oznacza niższy rodnik alkilowy, R² oznacza niższy rodnik alkilowy lub atom wodoru, R³ oznacza niższy rodnik alkilowy lub atom wodoru, Z oznacza atom fluoru, atom chloru, atom bromu, niższy rodnik alkilowy, niższy rodnik chlorowcoalkilowy lub niższy rodnik alkoksylowy, n oznacza liczbę całkowitą 0–2, m jest równe 0 lub 1 a X oznacza anion mocnego kwasu.

2. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza rodnik 3-metoksypropylowy a R¹ oznacza rodnik izopropylowy a pozostałe podstawniki mają znaczenie podane w zastrz. 1.

3. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera szczawian 1-izopropyl-2-[(3-metoksypropyl)imino]-3-(3,4-dwuchlorofenyl)-4-metylo-4-imidazoliny.

4. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera chlorowodorek 1-izopropyl-2-[(3-metoksypropyl)imino]-3-(3,4-dwuchlorofenyl)-4-metylo-4-imidazoliny.

5. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera szczawian 1-propyl-2-[(3-metoksypropyl)imino]-3-(3,4-dwuchlorofenyl)-4-metylo-4-imidazoliny.

6. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera szczawian 1-izopropyl-2-[(3-metoksypropyl)imino]-3-(3,4-trójkfluorometylo-4-chlorofenyl)-4-metylo-4-imidazoliny.

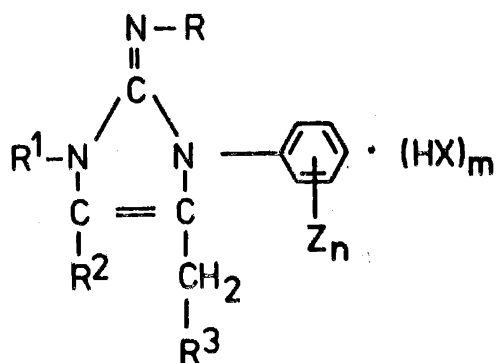
7. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera chlorowodorek 1-izopropyl-2-[(3-metoksypropyl)imino]-3-(4-chlorofenyl)-4-metylo-4-imidazoliny.

Tablica I

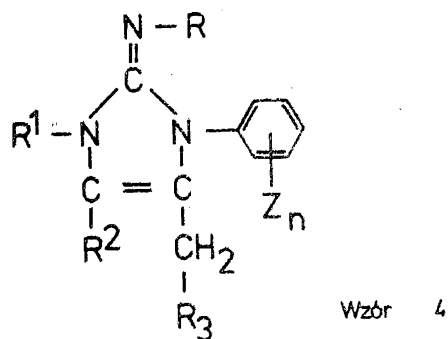
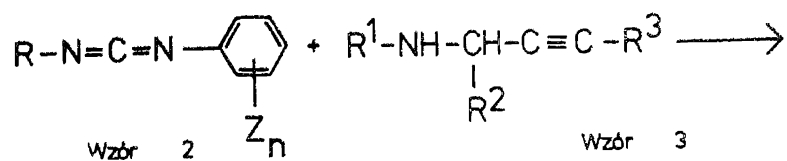
Związek z przykładu nr	kg/ha	Inne zaobserwowane zmiany
I	3,36	ciemny kolor liści
	2,01	ciemny kolor liści
	0,33	ciemny kolor liści
II	3,36	nieco spalone liście, zmieniony baldachim
	1,34	zmieniony baldachim
III	3,36	ciemny kolor liści
	1,34	ciemny kolor liści
IV	3,36	nieco spalone liście, ciemny kolor liści
	1,34	ciemny kolor liści
V	3,36	nieco spalone liście
	1,34	
VI	3,36	nieco spalone liście, ciemny kolor liści
VII	3,36	nieco spalone liście
	1,34	
VIII	3,36	nieco spalone liście, ciemny kolor liści, zmieniony baldachim
	1,34	nieco spalone liście, ciemny kolor liści, zmieniony baldachim
	0,67	ciemny kolor liści, zmieniony baldachim
IX	3,36	nieco spalone liście, zmieniony baldachim
X	3,36	nieco spalone liście, ciemny kolor liści, zahamowanie wzrostu liści
XI	3,36	nieco spalone liście, ciemny kolor liści, zmieniony baldachim
	1,34	nieco spalone liście, ciemny kolor liści, zmieniony baldachim
	0,67	ciemny kolor liści, zmieniony baldachim
XII	3,36	ciemny kolor liści, zmieniony baldachim, rozwój pąków pachwinowych
	1,34	ciemny kolor liści, zmieniony baldachim, rozwój pąków pachwinowych
XIII	3,36	nieco spalone liście, ciemny kolor liści, rozwój pąków pachwinowych
	1,34	ciemny kolor liści, zmieniony baldachim, rozwój pąków pachwinowych
XIV	3,36	nieco spalone liście, ciemny kolor liści, zmieniony baldachim
	1,34	ciemny kolor liści, zmieniony baldachim, rozwój pąków pachwinowych
XVII	3,36	nieco spalone liście, ciemny kolor liści, zmieniony baldachim.

T a b l i c a I I

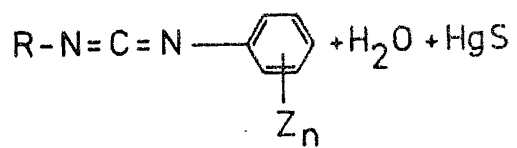
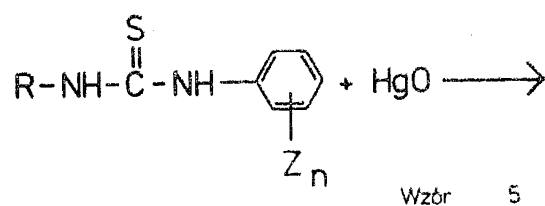
Związek z przykłądu nr	Ilość kg/ha	Inne zaobserwowane zmiany
I	0,56	ciemny kolor liści, rozwój pąków pachwinowych
II	2,80	ciemny kolor liści
III	1,12	ciemny kolor liści, opóźnienie w zawiązywaniu strąków
IV	2,80	ciemny kolor liści
V	1,12	
	2,80	
VI	1,12	
	2,80	
VII	2,80	
VIII	1,12	ciemny kolor liści, liście nieco spalone
	0,56	ciemny kolor liści, wczesne zawiązywanie strąków, zahamowany rozwój strąków
XII	1,12	ciemny kolor liści
	0,56	ciemny kolor liści
XIII	1,12	ciemny kolor liści
XIV	1,12	nieco spalone liście, ciemny kolor liści
	0,56	ciemny kolor liści, wczesne zawiązywanie strąków, zahamowanie rozwoju strąków.



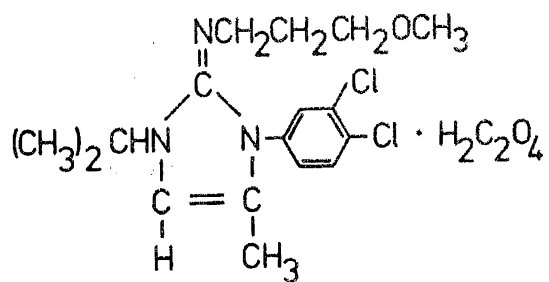
Wzór 1

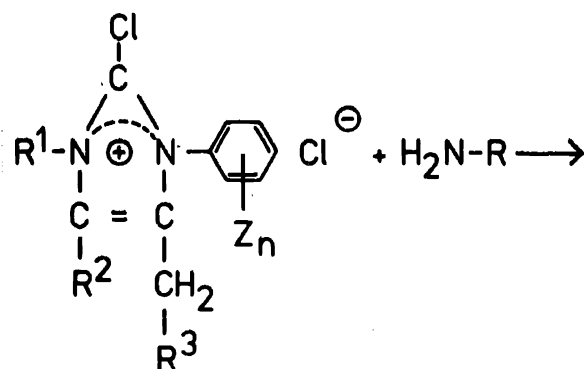


Schemat 1

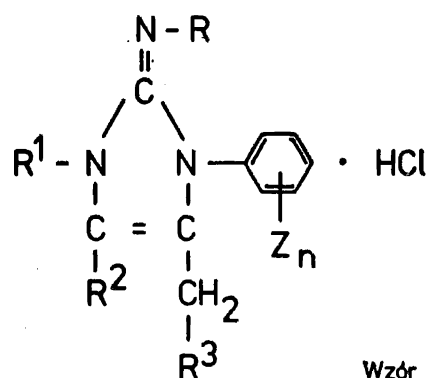


Schemat 2



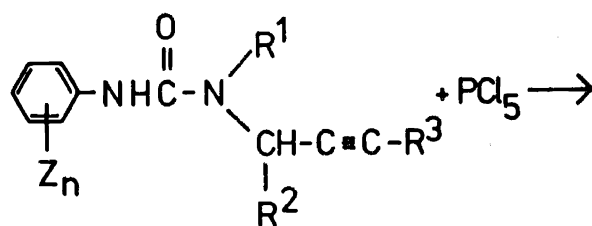


Wzór 6

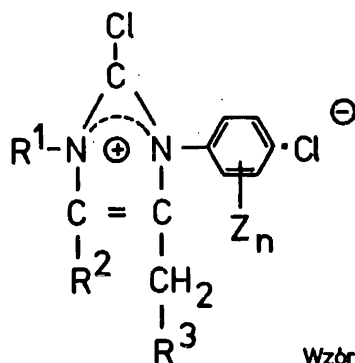


Wzór 7

Schemat 3



Wzór 8



Wzór 6

Schemat 4