



Patent dodatkowy

do patentu nr _____

Zgłoszono: 01.06.79 (P. 216029)

Pierwszeństwo: 03.06.78 Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 24.03.80

Opis patentowy opublikowano: 30.03.1984

Int. Cl.³

A01N 53/00

CZYTELNIKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (Republika
Federalna Niemiec)

Środek do regulowania wzrostu roślin

1

Przedmiotem wynalazku jest środek do regulowania wzrostu roślin zawierający pochodne kwasu cykloalkanokarboksylowego jako substancję czynną.

Wiadomo, że chlorek (2-chloroetylo)-trójmetyloamoniowy wykazuje właściwości regulujące wzrost roślin (opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 3 156 554). Aktywność tej substancji, zwłaszcza w niższych dawkach, nie zawsze jednak jest zadowalająca.

Wiadomo ponadto, że handlowy produkt „Off-Shoot-T”^(R) na podstawie alkoholi tłuszczowych o 6, 8, 10 i 12 atomach węgla nadaje się do regulowania wzrostu roślin, zwłaszcza do hamowania wzrostu pędów bocznych tytoniu (Farm. Chem. Handbook 1975, Meister Publishing Co., Willoughby, Ohio. 1975, Pesticide Dictionary D 147). W niektórych przypadkach, zwłaszcza w niższych dawkach, aktywność tego produktu pozostawia jednak wiele do życzenia.

Wiadomo również, że kwas 2-chloroetylofosfonowy można stosować jako regulator wzrostu roślin (opis patentowy RFN DOS nr 2 050 245). Także jego działanie w niższych dawkach nie zawsze jest zadowalające.

Niespodziewanie pochodne kwasów cykloalkanokarboksylowych o wzorze 1 wykazują znacznie wyższą aktywność regulującą wzrost roślin, w porównaniu ze znanymi ze stanu techniki substancjami, takimi jak chlorek (2-chloroetylo)-trójmetyloamoniowy, Off-Shoot-T^(R) i kwas 2-chloroetylofosfonowy, które są wysoko aktywnymi substan-

2

cjami czynnymi, o tym samym kierunku działania. Substancje te stanowią więc wzbogacenie stanu techniki.

Stanowiące substancję czynną środka według wynalazku pochodne kwasów cykloalkanokarboksylowych są ogólnie określone wzorem 1.

We wzorze tym korzystnie R oznacza grupę hydroksylową, grupę alkoksylową o 1–20 atomach węgla, grupę benzyloksylową, aminową, alkiloaminową o 1–4 atomach węgla, dwualkiloaminową o 1–4 atomach węgla w każdym rodniku alkilowym, albo grupę $O(-)M^{(+)}$, w której $M^{(+)}$ oznacza jon sodu lub potasu, równoważnik jonowy magnezu lub wapnia, jon amonowy, alkiloamoniowy o 1–4 atomach węgla, jon dwualkiloamoniowy, trójalkiloamoniowy lub czteroalkiloamoniowy o 1–4 atomach węgla w każdym rodniku alkilowym, R^1 oznacza grupę aminową albo grupę o wzorze 11, w której R^2 oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy o 1–4 atomach węgla lub rodnik fenylowy, albo R^1 oznacza grupę $-N^{(+)}H_3Cl^{(-)}$, a n oznacza 1 lub 2.

Szczególnie korzystne są związki o wzorze 1, w którym R oznacza grupę hydroksylową, grupę alkoksylową o 1–10 atomach węgla, grupę benzyloksylową, aminową, alkiloaminową o 1 lub 2 atomach węgla, grupę dwualkiloaminową o 1 lub 2 atomach węgla w każdym rodniku alkilowym albo grupę $O(-)M^{(+)}$, w której $M^{(+)}$ oznacza jon sodu lub potasu, równoważnik jonowy magnezu lub

3

wapnia, jon amonowy, alkiloamoniowy o 1 lub 2 atomach węgla, jon dwualkiloamoniowy, trójalkiloamoniowy lub czteroalkiloamoniowy o 1 lub 2 atomach w każdym rodniku alkilowym, R^1 oznacza grupę aminową, formyloaminową, acetyloaminową, propionyloaminową, benzoiloaminową albo grupę $NH_3^{(+)}Cl^{(-)}$, a n oznacza 1 lub 2.

Jako przykłady związków o wzorze 1 wymienia się kwas α -amino-, α -formyloamino-, α -acetyloamino-, α -benzoiloamino-cyklopropanokarboksylowy i -cyklobutanokarboksylowy, ich sole sodowe, potasowe, magnezowe, wapniowe, amonowe, metyloamoniowe, etyloamoniowe, dwumetyloamoniowe, dwuetyloamoniowe, trójmetyloamoniowe, trójetyloamoniowe, czterometyloamoniowe i czteroetyloamoniowe, ponadto ich estry metylowe, etylowe i benzylowe oraz ich amidy, metyloamidy, etyloamidy, dwumetyloamidy i dwuetyloamidy, poza tym chlorowodorek estru metylowego, etylowego, propylowego, butylowego, pentylowego, heksylowego, oktylowego, benzylowego kwasu α -aminocyklopropano- i α -aminocyklobutanokarboksylowego, jak również chlorowodorek kwasu α -amino-cyklopropano- i α -aminocyklobutanokarboksylowego.

Związki o wzorze 1 są częściowo znane (Liebigs Ann. Chem. 1973, 611—618; Chem. Ber. 108 (1975), 1580—1592; J. Chem. Soc. 1960, 2119—2132 i 1962, 3977—3980).

Niektóre spośród związków, które odpowiadają wzorowi 1 są nowe. Te nowe związki określone są wzorem 1a, w którym R^3 oznacza grupę alkoksylową, aralkoksylową, aminową, alkiloaminową, dwualkiloaminową, albo grupę $O^{(-)}M^{(+)}$, w której $M^{(+)}$ oznacza równoważnik jonowy metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych, albo jon amonowy, alkiloamoniowy, dwualkiloamoniowy, trójalkiloamoniowy lub czteroalkiloamoniowy, R^4 oznacza grupę aminową, albo grupę o wzorze 12, w której R^5 oznacza atom wodoru, gdy R^3 nie oznacza grupy etoksylowej, oraz oznacza rodnik alkilowy jeżeli R^3 nie oznacza grupy metoksylowej, a ponadto oznacza rodnik aryłowy, albo R^4 oznacza grupę $-N^{(+)}H_3X^{(-)}$, w której $X^{(-)}$ oznacza jodek, bromek i — jeżeli R^3 nie oznacza grupy etoksylowej — również chlorek, a n oznacza 1—2.

Te nowe związki można otrzymywać w ten sposób, że a) w przypadku wytwarzania pochodnych kwasów cykloalkanokarboksylowych o wzorze 1a, w którym R^4 oznacza grupę formyloaminową, pochodne kwasów α -izocyjano-cykloalkanokarboksylowych o wzorze 2, w którym R^6 oznacza grupę alkoksylową z wyjątkiem grupy etoksylowej, grupę aralkoksylową, aminową, alkiloaminową, dwualkiloaminową lub grupę $O^{(-)}M^{(+)}$, w której $M^{(+)}$ oznacza równoważnik jonowy metalu alkalicznego, albo metalu ziem alkalicznych, albo jon amonowy, alkiloamoniowy, dwualkiloamoniowy, trójalkiloamoniowy lub czteroalkiloamoniowy, a n ma znaczenie wyżej podane, hydrolizuje się za pomocą wody ewentualnie w obecności katalizatora i ewentualnie w obecności dodatkowego rozcieńczalnika, albo b) w przypadku wytwarzania pochodnych kwasu cykloalkanokarboksylowego o wzorze 1a, w którym R^4 oznacza grupę formyloaminową, a R^3 oznacza grupę OM, przy czym M oznacza jon metalu al-

4

kalicznego, pochodne kwasu α -izocyjanocykloalkanokarboksylowego o wzorze 3, w którym R^7 oznacza rodnik alkilowy, a n ma znaczenie wyżej podane, poddaje się reakcji z wodorotlenkami metalu alkalicznych w łagodnych warunkach, ewentualnie w obecności dodatkowych rozcieńczalników i otrzymane sole kwasów α -izocyjano-karboksylowych o wzorze 4, w którym M' oznacza jon metalu alkalicznego, a n ma znaczenie wyżej podane, poddaje się hydrolizie drogą gotowania w wodnym roztworze alkoholu, albo c) w przypadku wytwarzania pochodnych kwasów cykloalkanokarboksylowych o wzorze 1a, w którym R^4 oznacza grupę formyloaminową, a R^3 oznacza grupę OM, w której M ma znaczenie wyżej podane z wyjątkiem jonu metalu alkalicznego, wytwarzane zgodnie z wariantem b) sole kwasów α -formyloamino-cykloalkanokarboksylowych o wzorze 1b, w którym M' i n mają znaczenie wyżej podane, traktuje się w obecności rozcieńczalnika równoważną ilością mocnego kwasu i otrzymane kwasy α -formyloaminocykloalkanokarboksylowe o wzorze 1c, w którym n ma znaczenie wyżej podane, poddaje się reakcji ze związkami o wzorze 5, w którym M'' oznacza równoważnik jonowy metalu ziem alkalicznych, jon amonowy, mono-, dwu-, trój- lub czteroalkiloamoniowy, a R^8 oznacza atom wodoru, rodnik metylowy lub etylowy, ewentualnie w obecności rozcieńczalnika, albo d) w przypadku wytwarzania pochodnych kwasów cykloalkanokarboksylowych o wzorze 1a, w którym R^4 oznacza grupę formyloaminową, a R^3 oznacza grupę aminową, alkiloaminową lub dwualkiloaminową, wytwarzane zgodnie z wariantem b) sole kwasów α -izocyjano-karboksylowych o wzorze 4, w którym M' i n mają znaczenie wyżej podane, poddaje się reakcji ze związkami o wzorze 6, w którym R^9 i R^{10} są jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru lub rodniki alkilowe, w obecności kwasu solnego i ewentualnie w obecności rozcieńczalnika, albo e) w przypadku wytwarzania związków o wzorze 1a, w którym R^3 oznacza grupę alkoksylową lub aralkoksylową, a R^4 oznacza grupę $-N^{(+)}H_3X^{(-)}$, przy czym $X^{(-)}$ oznacza jon jodku, bromku i — jeżeli R^3 nie oznacza grupy etoksylowej — również chlorku, wytwarzane zgodnie z wariantem a) pochodne kwasów α -formyloaminocykloalkanokarboksylowych o wzorze 1d, w którym R^{11} oznacza rodnik alkilowy lub aralkilowy, a n ma znaczenie wyżej podane, poddaje się reakcji ze związkami o wzorze 7, w którym $X^{(-)}$ ma znaczenie wyżej podane, ewentualnie w obecności rozcieńczalnika, albo f) w przypadku wytwarzania pochodnych kwasu cykloalkanokarboksylowego o wzorze 1a, w którym R^4 oznacza grupę $-NH-CO-R^5$, pochodne kwasu α -aminocykloalkanokarboksylowego o wzorze 1e, w którym R^3 i n mają znaczenie wyżej podane, poddaje się reakcji ze środkami acylującymi o wzorze 8, w którym R^{12} oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy lub aryłowy, a Y oznacza chlor albo grupę $-O-CO-R^{12}$, w której R^{12} ma znaczenie wyżej podane, w obecności środka wiążącego kwas oraz ewentualnie w obecności rozcieńczalnika albo g) w przypadku wytwarzania pochodnych kwasu cykloalkanokarboksylowego o

wzorce 1a, w którym R^4 oznacza grupę aminową, chlorki kwasów α -aminocykloalkanokarboksylowych o wzorze 9, w którym n ma znaczenie wyżej podane, poddaje się reakcji ze związkami o wzorze 10, w którym R^3 ma znaczenie wyżej podane, ewentualnie w obecności środka wiążącego kwas i ewentualnie w obecności rozcieńczalnika.

Korzystnymi nowymi pochodnymi kwasu cykloalkanokarboksylowego są związki o wzorze 1a, w którym R^3 oznacza grupę alkoksylową o 1—20, zwłaszcza 1—10 atomach węgla w rodniku alkilowym, grupę benzyloksylową, aminową, alkiloaminową o 1—4, zwłaszcza 1 lub 2 atomach węgla, grupę dwualkiloaminową o 1—4, zwłaszcza 1 lub 2 atomach węgla w każdym rodniku alkilowym, albo grupę o wzorze $O(-)M^{(+)}$, w której $M^{(+)}$ oznacza jon sodu lub potasu, równoważnik jonowy magnezu lub wapnia, jon amonowy, alkiloamoniowy o 1—4, zwłaszcza 1 lub 2 atomach węgla, dwualkiloamoniowy, trójalkiloamoniowy lub czteroalkiloamoniowy o 1—4, zwłaszcza 1 lub 2 atomach węgla w każdym rodniku alkilowym, R^4 oznacza grupę aminową lub grupę o wzorze 12, w którym R^5 oznacza atom wodoru, gdy R^3 nie oznacza grupy etoksylowej, ponadto oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, lecz nie oznacza rodnika metylowego, gdy R^3 oznacza grupę metoksylową, R^5 oznacza ponadto grupę fenylową, a R^4 oznacza grupę $-N^{(+)}H_3Cl^{(-)}$, jeżeli R^3 nie oznacza grupy etoksylowej.

W przypadku stosowania jako związków wyjściowych w wariantcie a) estru metylowego kwasu α -izocyjano-cyklopropanokarboksylowego i wodno-alkoholowego roztworu kwasu solnego, w wariantcie b) estru metylowego kwasu α -izocyjano-cyklopropanokarboksylowego i wodorotlenku sodu w etanolu, w wariantcie c) w pierwszym etapie soli sodowej kwasu α -formyloaminocyklopropanokarboksylowego i stężonego kwasu solnego, a w drugim etapie wodno-alkoholowego roztworu wodorotlenku wapnia, w wariantcie d) soli sodowej kwasu α -izocyjano-cyklopropanokarboksylowego i stężonego amoniaku w połączeniu ze stężonym kwasem solnym, w wariantcie e) estru metylowego kwasu α -formyloamino-cyklopropanokarboksylowego i rozcieńczonego kwasu solnego, w wariantcie f) kwasu α -amino-cyklopropanokarboksylowego i chlorku benzoilu, a w wariantcie g) chlorku kwasu α -aminocyklopropanokarboksylowego i dwuetyloaminy, przebieg reakcji według wariantów a)—g) można przedstawić za pomocą schematów 1—7.

Stosowane w wariantach a) i b) jako substancje wyjściowe pochodne kwasu α -izocyjano-cykloalkanokarboksylowego są ogólnie określone wzorami 2 i 3. We wzorze 2 podstawnik R^6 korzystnie oznacza grupę alkoksylową o 1 względnie 3—20, zwłaszcza 3—10 atomach węgla, grupę benzyloksylową, aminową, alkiloaminową o 1—4, zwłaszcza 1 lub 2 atomach węgla, grupę dwualkiloaminową o 1—4, zwłaszcza 1 lub 2 atomach węgla w każdym rodniku alkilowym, albo grupę $O(-)M^{(+)}$, w której $M^{(+)}$ oznacza jon sodu lub potasu, równoważnik jonowy magnezu lub wapnia, jon amonowy, alkiloamoniowy o 1—4, zwłaszcza 1 lub 2 atomach węgla, jon dwualkiloamoniowy, trójalkiloamoniowy lub

czteroalkiloamoniowy o 1—4, zwłaszcza 1 lub 2 atomach węgla w każdym rodniku alkilowym; R^7 we wzorze 3 korzystnie oznacza rodnik alkilowy o 1—13 atomach węgla, zwłaszcza rodnik metylowy lub etylowy. We wzorach 2 i 3 n oznacza 1 albo 2.

Pochodne kwasów α -izocyjano-cykloalkanokarboksylowych o wzorach 2 i 3 są znane lub też można je wytwarzać znanymi metodami (opis patentowy RFN DOS nr 2 063 502, Agnew. Chemie 83 (1971), 357—358; Chem. Ber. 108 (1975), 1580—1592 i Liebig's Am. Chem. 1973, 611—618).

Związki stosowane jako substancje wyjściowe w wariantach c)—g) są ogólnie określone wzorami 5, 6, 7, 8 i 10. We wzorze 5 M'' korzystnie oznacza grupy wymienione jako korzystne znaczenie M przy omawianiu pochodnych kwasów α -izocyjano-cykloalkanokarboksylowych o wzorze 2, lecz nie oznacza sodu i potasu. We wzorze 6 podstawniki R^9 i R^{10} niezależnie od siebie korzystnie oznaczają atomy wodoru lub rodniki alkilowe o 1—4, zwłaszcza 1 lub 2 atomach węgla. We wzorze 7 symbol X korzystnie oznacza chlor. We wzorze 8 symbol R^{12} korzystnie oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla albo rodnik fenylowy. We wzorze 10 podstawnik R^8 korzystnie oznacza grupy wymienione już jako korzystne dla R^3 przy omawianiu związków o wzorze 1a. Związki o wzorach 5, 6, 7, 8 i 10 są już znane.

Stosowane w wariantcie f) jako substancje wyjściowe pochodne kwasów α -amino-cykloalkanokarboksylowych są ogólnie określone wzorem 1e. We wzorze tym R^3 oznacza korzystnie grupy wymienione już jako korzystne grupy R^3 przy omawianiu związków o wzorze 1a. Związki o wzorze 1e można wytwarzać zgodnie z wariantem g).

Stosowane w wariantcie g) jako substancje wyjściowe chlorki kwasów α -amino-cykloalkanokarboksylowych są ogólnie określone wzorem 9. Związki o wzorze 9 nie są dotychczas znane. Można je jednak wytwarzać w ten sposób, że odpowiednie kwasy przeprowadza się według znanych metod, np. za pomocą chlorku tionylu, w chlorki kwasowe. Stosowane tu kwasy α -amino-cykloalkanokarboksylowe, leżące u podstawy związków o wzorze 9, są znane lub można je wytwarzać znanymi metodami (J. Org. Chem. 29 (1964), 2764—2766; Synthesis 1978, 46; J. Chem. Soc. 1960, 2119—2132 i 1962, 3977—3980).

W wariantcie a) reakcję prowadzi się na ogół w roztworze wodnym albo w rozcieńczalniku zawierającym wodę i organiczny rozpuszczalnik, np. alkohol, dioksan lub czterowodorofuran. Reakcję można prowadzić w warunkach kwaśnej katalizy, stosując na przykład kwas solny jako katalizator. Temperatura reakcji może zmieniać się w szerokich granicach. Na ogół reakcję prowadzi się w temperaturze 0—100°C, a przy zastosowaniu katalizatora korzystnie w temperaturze 10—40°C, poza tym korzystnie w temperaturze 60—90°C.

Produkt reakcji w wariantcie a) wyodrębnia się znanymi metodami. Mieszaninę ekstrahuje się nie mieszącym się z wodą rozpuszczalnikiem, np. chlorkiem metylenu, suszy fazę organiczną, sączy

i rozpuszczalnik oddestylowuje się w próżni. Otrzymany jako pozostałość surowy produkt można oczyścić drogą destylacji albo ewentualnie przez przekrystalizowanie.

Wariant b) prowadzi się na ogół z zastosowaniem jednego lub kilku rozpuszczalników organicznych. Jako rozpuszczalniki stosuje się zwłaszcza etery, takie jak eter etylowy, eter butylowy, czterowodorofuran i dioksan, ketony, takie jak aceton, metyloetyloketon, metyloizopropylketon i metyloizobutyloketon, nityle, takie jak acetonitryl i propionitryl, oraz alkohole, takie jak metanol, etanol i propanol. Reakcję prowadzi się na ogół w temperaturze 0–100°C, w pierwszym etapie reakcji korzystnie w temperaturze 5–25°C, w drugim etapie reakcji korzystnie w temperaturze 25–90°C.

Reakcję można prowadzić w dwóch odrębnych etapach albo jako proces jednoreaktorowy. Na ogół postępuje się tak, że stosowaną jako substancja wyjściowa pochodną kwasu α -izocyjano-cykloalkanokarboksylowego dysperguje się w jednym z podanych rozpuszczalników i zadaje alkoholowym roztworem wodorotlenku metalu alkalicznego, zawierającym 1–1,2 mola wodorotlenku na 1 mol pochodnej kwasu karboksylowego. Powstające początkowo sole kwasów α -izocyjano-cykloalkanokarboksylowych wykryształizowują na ogół przy dłuższym mieszaniu i można je wyodrębnić przez odsysanie. Dalsze przekształcanie tych produktów pośrednich prowadzi się na ogół drogą gotowania z wodnym roztworem alkoholu, zawierającym 1–1,2 mola wody na 1 mol soli kwasu α -izocyjano-cykloalkanokarboksylowego. Obróbkę prowadzi się na przykład w ten sposób, że chłodzoną mieszaninę reakcyjną zadaje się eterem i odsysa wykryształizowaną przy tym sól kwasu α -formyloamino-cykloalkanokarboksylowego.

Do reakcji według wariantu c) wprowadza się na ogół sole kwasów α -formyloaminocykloalkanokarboksylowych rozpuszczone w wodzie i zadaje równomolową ilością stężonego kwasu solnego.

Reakcję prowadzi się w temperaturze 0–30°C. Produkty wykryształizowujące po dłuższym odstaniu mieszaniny reakcyjnej można wyodrębnić przez odsysanie. Przy przeprowadzaniu drugiego etapu wariantu c) stosuje się na ogół alkohole, zwłaszcza metanol i etanol, jako rozpuszczalniki. Na 1 mol kwasu α -formyloaminocykloalkanokarboksylowego wprowadza się 1 mol zasady o wzorze 5. Reakcję prowadzi się w temperaturze 10–40°C. Po krótkotrwałym mieszanym mieszaniny reakcyjnej rozpuszczalnik oddestylowuje się w próżni, a pozostałość rozciera się z eterem, odsysa i suszy.

Do reakcji według wariantu d) wprowadza się na ogół do 3 moli amoniaku lub aminy o wzorze 6 i 1 mol kwasu solnego na 1 mol pochodnej kwasu α -izocyjano-cykloalkanokarboksylowego. Reakcję prowadzi się na ogół z zastosowaniem wody jako rozpuszczalnika w temperaturze 0–40°C. Po kilkugodzinnym mieszanym mieszaniny reakcyjnej oddestylowuje się lotne składniki i rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymany jako pozostałość surowy produkt poddaje się obróbce znanyymi metodami, np. drogą ekstrakcji za pomocą

chlorku metylenu, suszenia, sączenia i zatężania przesącza.

Reakcję według wariantu e) prowadzi się zazwyczaj z zastosowaniem wodnego roztworu kwasu solnego jako środowiska reakcji.

Na ogół w środowisku tym miesza się stosowane jako substancje wyjściowe pochodne kwasów α -formyloamino-cykloalkanokarboksylowe w ciągu kilku dni w temperaturze pokojowej, albo w ciągu kilku godzin w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Następnie mieszaninę odparowuje się do sucha pod obniżonym ciśnieniem, a otrzymane jako pozostałość krystaliczne produkty suszy się w eksykatorze nad pięciotlenkiem fosforu.

W reakcji według wariantu f) jako rozpuszczalnik stosuje się na ogół wodę. Na 1 mol pochodnej kwasu α -amino-cykloalkanokarboksylowego stosuje się 1–1,2 mola środka acylującego i 2–2,5 mola środka wiążącego kwas. Jako środki acylujące stosuje się korzystnie bezwodnik octowy, chlorek acetylu, bezwodnik kwasu propionowego, chlorek propionylu i chlorek benzoilu.

Jako środki wiążące kwas stosuje się korzystnie wodorotlenki metali alkalicznych, takie jak wodorotlenek sodu i potasu, albo węglany i wodorowęglany metali alkalicznych, takie jak węglan i wodorowęglan sodu.

Reakcję według wariantu f) prowadzi się w temperaturze 10–40°C. Po krótkotrwałym mieszanym mieszaniny reakcyjnej nastawia się wartość pH na 1 za pomocą mocnego kwasu, np. kwasu solnego. Wydzielające się przy tym krystaliczne produkty można wyodrębnić przez odsysanie i oczyszczać drogą przekrystalizowania.

W reakcji według wariantu g) jako rozcieńczalniki stosuje się wodę i obojętne rozpuszczalniki organiczne. W wielu przypadkach jako rozcieńczalniki można też stosować nadmiar wprowadzanego do reakcji związku o wzorze 10.

Jako środki wiążące kwas w wariantcie g) można stosować wszelkie zwykłe używane akceptory kwasów. Korzystnie jednak jako środek wiążący kwas stosuje się stosowany w nadmiarze związek o wzorze 10.

Temperatura reakcji może zmieniać się w szerokim zakresie. Na ogół reakcję prowadzi się w temperaturze 0–40°C, korzystnie 10–25°C.

Do reakcji według wariantu g) wprowadza się na 1 mol chlorku kwasu α -amino-cykloalkanokarboksylowego o wzorze 9 około 1–2 moli związku o wzorze 10 oraz ewentualnie 1 mol środka wiążącego kwas. Obróbkę prowadzi się zwykłymi metodami. Substancje czynne stosowane zgodnie z wynalazkiem oddziałują na metabolizm roślin i w związku z tym można je stosować jako regulatory wzrostu roślin.

Na podstawie doświadczeń w dziedzinie działania regulatorów wzrostu roślin można stwierdzić, że substancja czynna może wywierać na rośliny jedno lub kilka różnych działań. Działanie substancji zależy zasadniczo od momentu stosowania w odniesieniu do stadium rozwojowego nasion lub roślin oraz od ilości substancji czynnej naniesionej na rośliny lub ich otoczenie, jak również od sposobu aplikowania. W każdym przypadku regula-

tory wzrostu roślin muszą mieć dodatni wpływ na rośliny hodowlane.

Substancje regulujące wzrost roślin można stosować na przykład do hamowania wegetatywnego wzrostu roślin. Takie hamowanie wzrostu ma między innymi gospodarcze znaczenie w przypadku traw, gdyż wskutek ograniczenia wzrostu trawy można zredukować na przykład częstotliwość ścięcia trawy w ogrodach, parkach i boiskach sportowych albo na obrzeżach dróg. Duże znaczenie ma także hamowanie wzrostu roślin zielonych i zdrewniałych na obrzeżach dróg i w pobliżu linii wysokiego napięcia, albo ogólnie biorąc w obszarach, w których silny wzrost roślin jest niepożądany.

Ważne jest też stosowanie regulatorów wzrostu do hamowania wzrostu wzdłużnego u zbóż, gdyż wskutek skrócenia źdźbła zmniejsza się lub całkowicie usuwa niebezpieczeństwo wylegania roślin przed żniwami. Poza tym regulatory wzrostu mogą u zbóż wywołać wzmocnienie źdźbła, co również powstrzymuje wyleganie.

Hamowanie wegetatywnego wzrostu w przypadku wielu roślin uprawnych pozwala na gęściejsze sadzenie roślin, co prowadzi do zwiększenia plonów z powierzchni gleby.

Inny mechanizm podnoszenia plonów za pomocą regulatorów wzrostu polega na tym, że substancje odżywcze w większym stopniu przyczyniają się do wytwarzania kwiatów i owoców, podczas gdy wegetatywny wzrost zostaje ograniczony.

Za pomocą regulatorów wzrostu można również osiągnąć przyspieszenie wzrostu wegetatywnego. Ma to duże znaczenie w przypadku, gdy zbiorom podlegają wegetatywne części roślin. Przyspieszenie wzrostu wegetatywnego może jednak równocześnie prowadzić do przyspieszenia wzrostu generatywnego, tak, że tworzy się na przykład więcej owoców lub są one większe.

Podwyższenie plonów można również w niektórych przypadkach osiągnąć przez wniknięcie w przemianę materii w roślinach bez zauważalnych zmian we wzroście wegetatywnym. Regulatory wzrostu mogą ponadto oddziaływać na zmianę składu roślin w celu uzyskiwania lepszej jakości produktów żywnych. Tak na przykład możliwe jest podwyższenie zawartości cukru w burakach cukrowych, trzcinie cukrowej, ananasach oraz owocach cytrusowych albo zawartości białka w soi lub w zbożu.

Pod wpływem regulatorów wzrostu można uzyskiwać owoce ze zjawiskiem partenokarpii. Ponadto można wpływać na płec kwiatów.

Regulatory wzrostu mogą mieć również dodatni wpływ na produkcję lub wydzielanie drugorzędnych produktów roślinnych. Jako przykład wymienia się stymulowanie wypływu lateksu u drzew kauczkowych.

Przez wprowadzanie regulatorów wzrostu w czasie wzrostu rośliny można również rozmnażać boczne rozgałęzienia przez chemiczne przerwanie dominacji wierzchołkowej. Ma to na przykład znaczenie w przypadku rozmnażania sadzonek roślin. Można jednak też hamować wzrost pędów bocznych, na przykład w roślinach tytoniu, aby po

dekapitacji zapobiegać tworzeniu pędów bocznych i tym samym przyspieszać wzrost liści.

Pod wpływem regulatorów wzrostu można tak sterować ulistnieniem roślin, aby osiągnąć opadanie liści w żądanym momencie. Ma to znaczenie przy ułatwianiu mechanicznego zbioru np. winogron lub bawełny, albo przy obniżaniu transpiracji w momencie przesadzania rośliny.

Dzięki stosowaniu regulatorów wzrostu można zapobiegać przedwczesnemu opadaniu owoców. Możliwe jest jednak również przyspieszanie opadania owoców do określonej ilości w celu przerezedzania. Regulatory wzrostu mogą też służyć do zmniejszania u roślin uprawnych w momencie zbiorów siły niezbędnej do oddzielania owocu, tak, by umożliwić zbiór mechaniczny względnie ułatwić zbiór ręczny.

Za pomocą regulatorów wzrostu można też uzyskać przyspieszenie albo opóźnienie dojrzewania produktu żywnego przed albo po zbiorach. Jest to szczególnie korzystne, gdyż pozwala na optymalne dopasowanie się do wymogów rynku. Ponadto regulatory wzrostu mogą w niektórych przypadkach poprawiać zabarwienie owoców. Za pomocą regulatorów wzrostu można też osiągnąć skoncentrowanie dojrzewania w czasie.

Dzięki temu można np. tytoń, pomidory lub kawę zebrać mechanicznie lub ręcznie w całości w jednym etapie pracy.

Przez stosowanie regulatorów wzrostu można również wpływać na okres spoczynku nasion lub pąków roślin, a więc na endogenne rytmy roczne, tak, że na przykład ananas albo rośliny ozdobne w ogrodnictwie zaczynają kiełkować, wzrastać lub kwitnąć w okresie, w którym normalnie nie wykazują gotowości do tego.

Za pomocą regulatorów wzrostu można też osiągnąć opóźnienie rozwoju pąków lub kiełkowania nasion, na przykład w celu zabezpieczenia przed uszkodzeniem wskutek spóźnionych przymrozków w okolicach nawiedzanych mrozem.

Regulatorami wzrostu można również wywołać halofilie u roślin uprawnych. W ten sposób stwarza się warunki do uprawy roślin na glebach zasolonych.

Za pomocą regulatorów wzrostu można również uodpornić rośliny na mróz i suszę.

Substancje czynne można przeprowadzać w znane preparaty, takie jak roztwory, emulsje, proszki zwilżalne, zawiesiny, proszki, środki do opylania, pianki, pasty, proszki rozpuszczalne, granulaty, aerozole, koncentraty zawiesinowo-emulsyjne, pudry do materiału siewnego, substancje naturalne i syntetyczne impregnowane substancją czynną, drobne kapsułki w substancjach polimerycznych i w otoczkach do nasion, ponadto preparaty ULV do mgławicowego rozpylania na zimno i ciepło.

Preparaty te można wytwarzać w znany sposób, na przykład przez zmieszanie substancji czynnej z rozcieńczalnikami, a więc ciekłymi rozpuszczalnikami, znajdującymi się pod ciśnieniem, skroplonymi gazami i/lub stałymi nośnikami, ewentualnie z zastosowaniem środków powierzchniowo czynnych, na przykład emulgatorów i/lub dyspergatorów i/lub środków pianotwórczych.

W przypadku stosowania wody jako rozcieńczalnika można stosować na przykład rozpuszczalniki organiczne jako środki ułatwiające rozpuszczanie. Jako ciekłe rozpuszczalniki stosuje się na ogół związki aromatyczne, takie jak ksylen, toluen albo alkilonaftaleny, chlorowane związki aromatyczne lub chlorowane węglowodory alifatyczne, takie jak chlorobenzeny, chloroetyleny lub chlorek metylenu, węglowodory alifatyczne, takie jak cykloheksan lub parafiny, na przykład frakcje ropy naftowej, alkohole, takie jak butanol lub glikol oraz ich estery, ketony, takie jak aceton, metyloetyloketon, metyloizobutyloketon lub cykloheksanon, rozpuszczalniki silnie polarne, takie jak dwumetyloformamid i sulfotlenek dwumetylowy, oraz woda. Jako skroplone gazowe rozcieńczalniki i nośniki stosuje się ciecze, które są gazami w normalnej temperaturze i pod normalnym ciśnieniem, takie jak gazy aerozolutwórcze, na przykład chlorowcowęglowodory, a także butan, propan, azot i dwutlenek węgla.

Jako stałe nośniki stosuje się naturalne mączki skalne, takie jak kaoliny, glinki, talk, kreda, kwarc, atapulgite, montmorylonit lub ziemia okrzemkowa i syntetyczne mączki mineralne, takie jak kwas krzemowy o wysokim stopniu rozdrobnienia, tlenek glinu i krzemiany. Jako stałe nośniki dla granulatów stosuje się skruszone i frakcjonowane mączki naturalne, takie jak kalcyt, marmur, pumeks, sepiolit, dolomit oraz syntetyczne granulaty z mączek nieorganicznych i organicznych, jak również granulaty z materiału organicznego, takiego jak trociny, łupiny orzechów kokosowych, kolby kukurydzy i łodygi tytoniu. Jako emulgatory i/lub środki pianotwórcze stosuje się emulgatory niejonotwórcze i anionowe, takie jak estery polioksietylenu i kwasów tłuszczowych, estery polioksietylenu i alkoholi tłuszczowych, na przykład estery alkiloarylopoliglikolowe, alkilosulfoniany, siarczany alkilowe, arylosulfoniany oraz hydrolizaty białka. Jako dyspergatory stosuje się na przykład ligninę, ługi posulfitowe i metylocelulozę.

Preparaty mogą zawierać środki zwiększające przyczepność, takie jak karboksymetyloceluloza, polimery naturalne i syntetyczne, sproszkowane, ziarniste lub w postaci lateksu, takie jak guma arabska, alkohol poliwinylowy i polioctan winylu.

Można również dodawać barwniki, takie jak pigmenty nieorganiczne, na przykład tlenek żelaza, tlenek tytanu, błękit żelazowy i barwniki organiczne, takie jak barwniki alizarynowe, azowe i metaloftalocyjaninowe, a także substancje śladowe, takie jak sole żelaza, manganu, boru, miedzi, kobaltu, molibdenu i cynku.

Preparaty zawierają na ogół 0,1–95% wagowych substancji czynnej, korzystnie 0,5–90% wagowych.

Nowe substancje czynne mogą występować w preparatach w mieszaninie z innymi znanymi substancjami czynnymi, takimi, jak substancje grzybobójcze, owadobójcze, roztoczbójcze i chwastobójcze, a także w mieszaninie z nawozami i innymi regulatorami wzrostu.

Substancje czynne można stosować same, w postaci koncentratów lub sporządzonych z nich postaci użytkowych, takich jak gotowe do użycia

roztwory, koncentraty emulsyjne, emulsje, pianki, zawiesiny, proszki, pasty, proszki zwilżalne, środki do opylania i granulaty. Środki stosuje się w znany sposób, na przykład drogą podlewania, spryskiwania, spryskiwania mgławicowego, posypywania, opylania, spieniania, gazowania itp. Można również substancje czynne nanosić metodą Ultra-Low-Volume, smarować rośliny lub części roślin preparatem substancji czynnej lub samą substancją czynną albo wprowadzać preparat substancji czynnej lub samą substancję czynną do gleby. Można również poddawać obróbce materiał siewny.

Stężenie substancji czynnej może zmieniać się w szerokich granicach. Na ogół stosuje się na hektar powierzchni gleby 0,01–50 kg, korzystnie 0,05–10 kg substancji czynnej.

Regulatory wzrostu należy stosować w korzystnym okresie czasu, który ustala się według warunków klimatycznych i wegetatywnych.

Następujące przykłady bliżej wyjaśniają wynalazek.

Przykład I. Hamowanie wzrostu pędów bocznych tytoniu

Rozpuszczalnik: 30 części wagowych dwumetyloformamidu,

Emulgator: 1 część wagowa monolaurynianu polioksietylenosorbitanu.

W celu uzyskania korzystnego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika i emulgatora i dopełnia wodą do uzyskania żądanego stężenia.

Rośliny tytoniu hoduje się w cieplarni do chwili rozwinięcia 7 liścia właściwego. W tym stadium usuwa się w roślinach wierzchołkowy stożek wzrostu, a rośliny spryskuje aż do ociekania preparatem substancji czynnej. Po upływie 3 tygodni odłamuje się pędy boczne rośliny i waży. Ciężar pędów bocznych roślin traktowanych porównuje się z roślinami kontrolnymi, przy czym 100% hamowanie oznacza brak pędów bocznych, a 0% oznacza wzrost pędów bocznych taki, jak u roślin kontrolnych.

W tablicy 1 podaje się badane substancje czynne, stężenie substancji czynnej i uzyskane wyniki.

Tablica 1

Hamowanie wzrostu pędów bocznych tytoniu

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w %	Hamowanie wzrostu w %
próba kontrolna „Off-Shoot-T” ^(R) (znany)	—	0
związek o wzorze 13	0,2	20
	0,2	64

Przykład II. Hamowanie wzrostu jęczmienia.

Rozpuszczalnik: 30 części wagowych dimetyloformamidu,

Emulgator: 1 część wagowa monolaurynianu polioksyetylenosorbitanu.

W celu uzyskania korzystnego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika i emulgatora i dopełnia wodą do uzyskania żadanego stężenia.

Rośliny jęczmienia hoduje się w cieplarni do momentu wykształcenia 2 liścia. W tym stadium rośliny spryskuje się do orosienia preparatem substancji czynnej. Po upływie 3 tygodni mierzy się przyrost u wszystkich roślin i oblicza hamowanie wzrostu na podstawie przyrostu w stosunku procentowym do roślin kontrolnych, przy czym 100% oznacza brak wzrostu, a 0% oznacza wzrost równy roślinom kontrolnym.

W tablicy 2 podaje się badane substancje czynne, stężenie substancji czynnych i uzyskane wyniki.

Tablica 2

Hamowanie wzrostu jęczmienia

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w %	Hamowanie wzrostu w %
próba kontrolna	—	0
związek o wzorze 13	0,05	25
związek o wzorze 14	0,05	30

Przykład III. Hamowanie wzrostu pszenicy.

Rozpuszczalnik: 30 części wagowych dwumetyloformamidu,

Emulgator: 1 część wagowa monolaurynianu polioksyetylenosorbitanu.

W celu uzyskania korzystnego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika i emulgatora i dopełnia wodą do uzyskania żadanego stężenia.

Rośliny pszenicy hoduje się w cieplarni do stadium 2 liści. W tym stadium rośliny spryskuje się do orosienia preparatem substancji czynnej. Po upływie 3 tygodni mierzy się przyrost u wszystkich roślin i oblicza hamowanie wzrostu w stosunku procentowym do przyrostu roślin kontrolnych, przy czym 100% oznacza brak wzrostu, a 0% oznacza wzrost odpowiadający roślinom kontrolnym.

W tablicy 3 podaje się badane substancje czynne, stężenia substancji czynnych oraz uzyskane wyniki.

Przykład IV. Hamowanie wzrostu soi.

Rozpuszczalnik: 30 części wagowych dwumetyloformamidu,

Emulgator: 1 część wagowa monolaurynianu polioksyetylenosorbitanu.

W celu wytworzenia korzystnego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika i emulgatora i dopełnia wodą do uzyskania żadanego stężenia.

Rośliny soi hoduje się w cieplarni aż do chwili

Tablica 3

Hamowanie wzrostu pszenicy

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w %	Hamowanie wzrostu w %
próba kontrolna	—	0
związek o wzorze 14	0,05	45
związek o wzorze 15	0,05	30

pełnego wykształcenia pierwszego liścia typowego. W tym stadium rośliny spryskuje się do orosienia preparatem substancji czynnej. Po upływie 3 tygodni mierzy się przyrost u wszystkich roślin, i oblicza hamowanie wzrostu w stosunku procentowym do przyrostu roślin kontrolnych, przy czym 100% oznacza brak wzrostu, a 0% oznacza wzrost odpowiadający roślinom kontrolnym.

W tablicy 4 podaje się badane substancje czynne, stężenie substancji czynnych i uzyskane wyniki.

Tablica 4

Hamowanie wzrostu soi

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w %	Hamowanie wzrostu w %
próba kontrolna	—	0
$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^{(-)}$	0,05	0
związek o wzorze 13	0,05	85
związek o wzorze 14	0,05	75*)
związek o wzorze 16	0,05	25

*) rośliny wykazujące ciemnozielone zabarwienie

Przykład V. Przyspieszanie dojrzewania pomidorów.

Rozpuszczalnik: 30 części wagowych dwumetyloformamidu,

Emulgator: 1 część wagowa monolaurynianu polioksyetylenosorbitanu.

W celu wytworzenia korzystnego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika i emulgatora i dopełnia wodą do uzyskania żadanego stężenia.

Pomidory hoduje się w cieplarni w zwykły sposób do chwili, gdy około 30% owoców dojrzeje. W tym stadium rośliny spryskuje się do ociekania preparatem substancji czynnej. Po różnych okresach czasu określa się ilość dojrzałych owoców w przypadku poszczególnych członów doświadczania i oblicza w procentach ogólnej liczby owoców danego członu doświadczania, przy czym 100% oznacza, że wszystkie owoce są dojrzałe.

W tablicy 5 podaje się wyniki tego doświadczenia.

Tablica 5

Przyspieszenie dojrzewania pomidorów

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w %	Ilość dojrzałych owoców w % po		
		2 dniach	4 dniach	7 dniach
próba kontrolna	—	37	40	44
związek o wzorze 17 (znany)	0,1	46	57	79
związek o wzorze 13	0,1	53	65	86

Przykład VI. Stymulowanie biosyntezy etylenowej.

Rozpuszczalnik: 30 części wagowych dwumetyloformamidu.

Emulgator: 1 część wagowa monolaurynianu polioksyetyleno-sorbitanu.

W celu wytworzenia korzystnego preparatu substancji czynnej miesza się 1 część wagową substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika i emulgatora i dopełnia wodą do uzyskaniażądanego stężenia.

Z liści soi wykrawa się kawałki jednakowej wielkości. W szalkach Petriego napełnionych 10 ml roztworów substancji czynnej względnie roztworów kontrolnych bez substancji czynnej przetrzymuje się każdorazowo stałą liczbę kawałków liści w ciągu 1 godziny. Następnie kawałki liści wraz z 1 ml każdorazowego preparatu substancji czynnej względnie roztworu kontrolnego zamyka się w naczyniach bez dostępu powietrza. Po upływie 24 godzin oznacza się zwykłymi metodami etylen zebrany w naczyniach. Stopień wydzielania etylenu kawałków liści traktowanych preparatem substancji czynnej porównuje się z wydzielaniem etylenu próby kontrolnej.

W tablicy 6 zebrane są wyniki doświadczenia, przy czym stosuje się następujące oznaczenia:

- 0 brak działania,
- + słabe stymulowanie etylenowej biosyntezy,
- ++ średnie stymulowanie etylenowej biosyntezy,
- +++ silne stymulowanie etylenowej biosyntezy.

Test ten szczególnie nadaje się do uwypuklenia właściwości regulujących wzrost wykazywanych przez nowe związki. Hormon roślinny etylen bierze udział w licznych procesach podczas rozwoju rośliny. Podwyższenie etylenowej biosyntezy, tak jak to można osiągnąć za pomocą substancji czynnej środka według wynalazku, pozwala na sterowanie tymi procesami. Jako przykłady, dla których istnieje duże zainteresowanie handlowe, wymienia się: oddzielanie owoców, przyspieszanie dojrzewania owoców i liści, wpływ na kwitnienie, kiełkowanie nasion, przersedzanie owoców, pobudzanie wypływu lateksu, np. w przypadku Hevea, wpływ

na pięć oraz hamowanie wzrostu, np. w celu zapobiegania wyleganiu zboża.

W tablicy 6 zebrane są wyniki doświadczenia.

Tablica 6

Stymulowanie biosyntezy etylenowej

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej w %	Działanie
próba kontrolna	—	0
$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^{(-)}$ (+) (znany)	0,001	0
związek o wzorze 13	0,001	++
związek o wzorze 14	0,001	+++
związek o wzorze 18	0,001	+
związek o wzorze 19	0,001	+
związek o wzorze 20	0,001	++
związek o wzorze 15	0,001	+
związek o wzorze 21	0,001	+++
związek o wzorze 22	0,001	+++
związek o wzorze 23	0,001	+++
związek o wzorze 24	0,001	+++
związek o wzorze 25	0,001	+++
związek o wzorze 26	0,001	++
związek o wzorze 27	0,001	+++
związek o wzorze 28	0,001	+++
związek o wzorze 29	0,001	+++
związek o wzorze 30	0,001	++
związek o wzorze 31	0,001	+++
związek o wzorze 32	0,001	+++
związek o wzorze 33	0,001	+++
związek o wzorze 34	0,001	+++

Następujące przykłady bliżej wyjaśniają sposób wytwarzania substancji czynnej środka według wynalazku.

Przykład VII. Związek o wzorze 35.

Do 40 ml wody wprowadza się w temperaturze 20°C kolejno 0,3 ml stężonego kwasu solnego i roztwór 5 g (0,04 mola) estru metylowego kwasu α -izocyjano-cyklopropanokarboksylowego w 10 ml metanolu. Mieszaninę reakcyjną miesza się w ciągu 6 godzin, po czym ekstrahuje się dwukrotnie porcjami po 50 ml chlorku metylenu, fazę organiczną suszy nad siarczanem magnezu, sączy i oddestylowuje rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem. Jako pozostałość w postaci bezbarwnej cieczy otrzymuje się 4 g (70% wydajności teoretycznej) estru metylowego kwasu α -formyloamino-cyklopropanokarboksylowego o współczynniku załamania $n_D^{20} = 1,4730$.

Przykład VIII. Związek o wzorze 13.

Do roztworu 7 g (0,05 mola) estru etylowego kwasu α -izocyjano-cyklopropanokarboksylowego w

100 ml eteru wkrapla się w temperaturze 5°C roztwór 3,1 g (0,55 mola) wodorotlenku potasu w 50 ml etanolu. Mieszaninę miesza się w ciągu 12 godzin w temperaturze 20°C. Następnie odsysa się i przemywa eterem, otrzymując 6,4 g (85% wydajności teoretycznej) soli potasowej kwasu α -izocyjanocyklopropanokarboksylowego w postaci białego proszku o temperaturze topnienia 225°C.

Zawiesinę 9 g (0,06 mola) soli potasowej kwasu α -izocyjanocyklopropanokarboksylowego w 50 ml etanolu zadaje się 1,18 g (0,066 mola) wody. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 12 godzin i po ochłodzeniu do temperatury 20°C zadaje 50 ml eteru. Następnie odsysa się i otrzymuje 7 g (70% wydajności teoretycznej) soli potasowej kwasu α -formyloamino-cyklopropanokarboksylowego w postaci białych kryształów o temperaturze 186°C.

Przykład IX. Związek o wzorze 14.

8,36 g (0,05 mola) soli potasowej kwasu α -formyloaminocyklopropanokarboksylowego rozpuszcza się w 20 ml wody i w temperaturze 0°C zadaje 5 g (0,05 mola) stężonego kwasu solnego. Mieszaninę pozostawia się przez noc w temperaturze 5°C, po czym odsysa i suszy, otrzymując 5,2 g (80% wydajności teoretycznej) kwasu α -formyloamino-cyklopropanokarboksylowego w postaci bezbarwnych kryształów o temperaturze topnienia 189°C.

Przykład X. Związek o wzorze 16.

Do roztworu 6,7 g (0,15 mola) dwumetyloaminy w 50 ml wody wprowadza się, miesząc, w temperaturze 20°C 7,46 g (0,05 mola) soli potasowej

kwasu α -izocyjano-cyklopropanokarboksylowego. Po ochłodzeniu do temperatury 5°C mieszaninę reakcyjną zadaje się 5 g (0,05 mola) stężonego kwasu solnego i pozostawia w zamkniętym naczyniu w ciągu 12 godzin w temperaturze 20°C. W temperaturze 60°C usuwa się lotne składniki pod ciśnieniem zmniejszonym za pomocą strumieniowej pompy wodnej. Z pozostałości ekstrahuje się produkt za pomocą chlorku metylenu. Roztwór suszy się nad siarczanem magnezu i po przesączeniu oddestylowuje się rozpuszczalnik w próżni. Jako pozostałość otrzymuje się 5,5 g (70% wydajności teoretycznej) N,N-dwumetyloamidu kwasu α -formyloamino-cyklopropanokarboksylowego w postaci jasnożółtej cieczy o współczynniku załamania $n_D^{20} = 1,4350$.

Przykład XI. Związek o wzorze 18.

Mieszaninę 2,5 g (0,02 mola) kwasu α -formyloamino-cyklopropanokarboksylowego i 40 ml etanolu zadaje się, miesząc, w temperaturze 25°C 0,74 g (0,01 mola) wodorotlenku wapnia, po czym miesza dalej w ciągu 12 godzin w temperaturze pokojowej. Następnie roztwór odparowuje się w próżni, a pozostałość rozciera z eterem, po czym odsysa się i suszy, otrzymując 2,6 g (97% wydajności teoretycznej) soli wapniowej kwasu α -formyloamino-cyklopropanokarboksylowego w postaci białego proszku o temperaturze topnienia 290°C.

Przykład XII. Związek o wzorze 29.

Mieszaninę 19,4 g (0,15 mola) kwasu α -formyloamino-cyklopropanokarboksylowego i 200 ml 18% kwasu solnego ogrzewa się w ciągu 3 godzin do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Następnie odparo-

Tablica 7

Nr kodowy związku	n	R	R ¹	Wydajność (% wydajności teoretycznej)	Współczynnik załamania n_D^{20} ; Temperatura topnienia w °C; Temperatura wrzenia w °C/10 ³ Pa
8	1	wzór 36	NHCHO	74	1,5079
9	2	O ⁻ K ⁺	NHCHO	31	100 (rozkład)
10	1	O ⁻ HN(C ₂ H ₅) ₂ ⁺	NHCHO	85	1,4461
11	1	OC ₂ H ₅	NHCHO	71	110/0,1
12	1	NH ₂	NHCHO	70	145
13	2	OC ₂ H ₅	NHCHO	24	65/4
14	1	OCH ₃	NH ₃ ⁺ Cl ⁻	81	180
15	1	OCH ₃	NH ₂	77	1,4491
16	1	wzór 36	NH ₃ ⁺ Cl ⁻	51	92
17	1	wzór 36	NH ₂	86	1,4849
18	1	O ⁻ Na ⁺	NH ₂	97	216
19	1	OH	NH ₂	75	220
20	1	OC ₂ H ₅	NH ₃ ⁺ Cl ⁻	83	108
21	1	OC ₂ H ₅	NH ₂	75	1,4440
22	1	O ⁻ K ⁺	NHCOCH ₃	82	246
23	1	OC ₂ H ₅	NHCOCH ₃	90	76
24	1	O(CH ₂) ₇ CH ₃	NHCHO	95	1,4321
25	1	O(CH ₂) ₇ CH ₃	NH ₃ ⁺ Cl ⁻	91	1,4429
26	1	O ⁻ Na ⁺	NHCHO	90	221
27	1	OC ₂ H ₅ -III-rz.	+NH ₃ Cl ⁻	73	108

wuje się do sucha w próżni, a otrzymane jako pozostałość ciało stałe suszy się nad pięciotlenkiem fosforu w eksykatorze próżniowym. Otrzymuje się 18 g (92% wydajności teoretycznej) chlorowodoru kwasu α -amino-cyklopropanokarboksylowego o temperaturze topnienia 232°C.

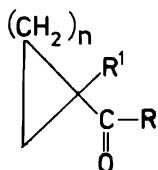
Przykład XIII. Związek o wzorze 30.

Mieszaninę 2 g (0,02 mola) kwasu α -amino-cyklopropanokarboksylowego, 25 ml wody i 2,55 g (0,044 mola) wodorotlenku potasowego zadaje się, mieszając, w temperaturze 20°C 3,1 g (0,022 mola) chlorku benzoilu. Następnie miesza się dalej w ciągu 30 minut, po czym zakwasza się stężonym kwasem solnym do wartości pH = 1 i odsysa. W celu oczyszczenia produkt wygotowuje się z 30 ml wody. Otrzymuje się 2,1 g (51% wydajności teoretycznej) kwasu α -benzoiloamino-cyklopropanokarboksylowego o temperaturze topnienia 209°C.

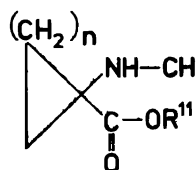
Analogicznie do wyżej podanych przykładów można wytwarzać również związki o wzorze 1 zebrane w tablicy 7.

Zastrzeżenie patentowe

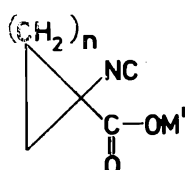
Srodek do regulowania wzrostu roślin zawiera-
jący substancję czynną, rozcieńczalnik oraz ewen-
tualnie substancje powierzchniowo czynne, **zna-**
mienne tym, że jako substancję czynną zawiera co
najmniej jedną pochodną kwasu cykloalkanokar-
boksylowego o wzorze 1, w którym R oznacza
grupę hydroksylową, alkoksylową o 1—20 atomach
węgla, grupę benzyloksylową, aminową, alkiloami-
nową o 1—4 atomach węgla, grupę dwualkiloami-
nową o 1—4 atomach węgla w każdym rodniku
alkilowym, albo grupę o wzorze $O^{(-)}M^{(+)}$, przy
czym $M^{(+)}$ oznacza jon sodu albo potasu, równo-
ważnik jonowy magnezu lub wapnia, albo jon
amonowy, alkiloamoniowy o 1—4 atomach węgla,
jon dwualkiloamoniowy, trójalkiloamoniowy lub
czterualkiloamoniowy każdorazowo o 1—4 atomach
węgla w każdym rodniku alkilowym, R^1 oznacza
grupę aminową albo grupę o wzorze 11, w której
 R^2 oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy o 1—4
atomach węgla lub rodnik fenyłowy albo R^1 ozna-
cza grupę $-N^{(+)}H_3Cl^{(-)}$, a n oznacza 1 lub 2.



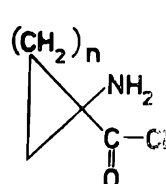
wzór 1



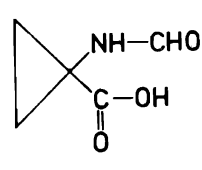
wzór 1d



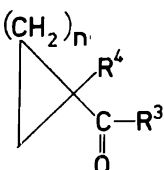
wzór 4



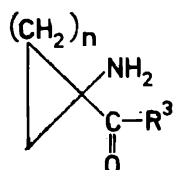
wzór 9



wzór 14



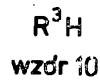
wzór 1a



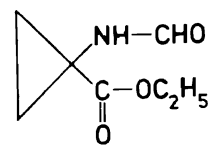
wzór 1e



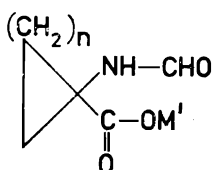
wzór 5



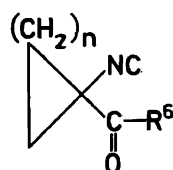
wzór 10



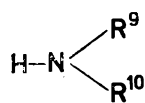
wzór 15



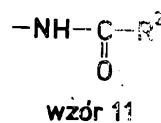
wzór 1b



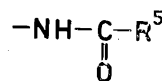
wzór 2



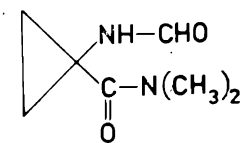
wzór 6



wzór 11



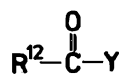
wzór 12



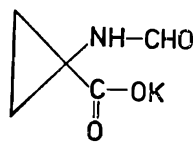
wzór 16



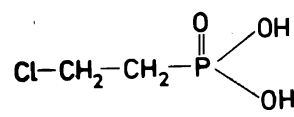
wzór 7



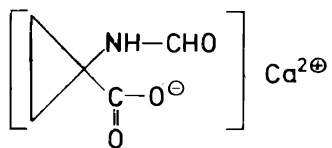
wzór 8



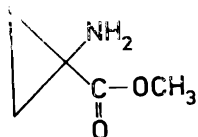
wzór 13



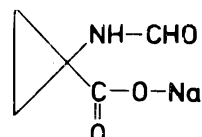
wzór 17



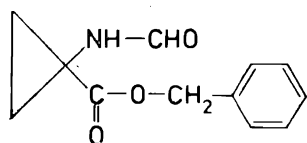
wzór 18



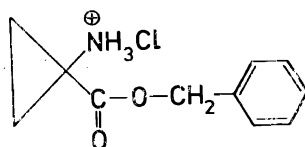
wzór 22



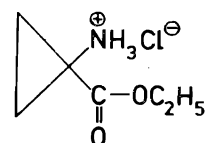
wzór 26



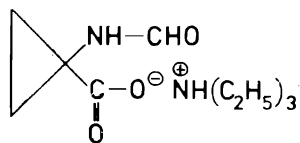
wzór 19



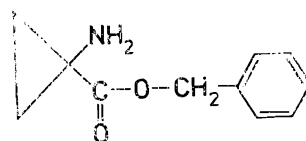
wzór 23



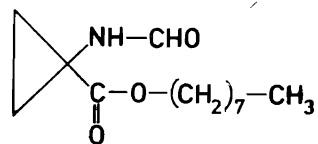
wzór 27



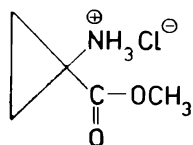
wzór 20



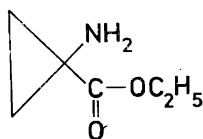
wzór 24



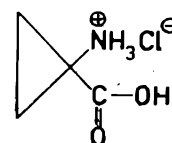
wzór 28



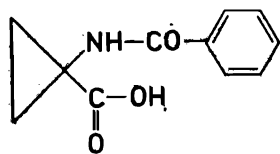
wzór 21



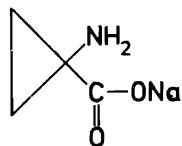
wzór 25



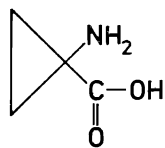
wzór 29



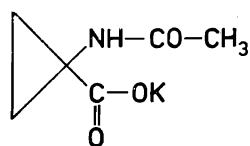
wzór 30



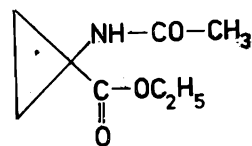
wzór 31



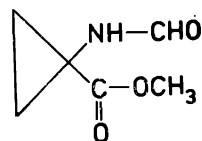
wzór 32



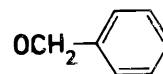
wzór 33



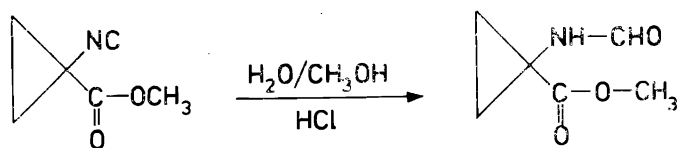
wzór 34



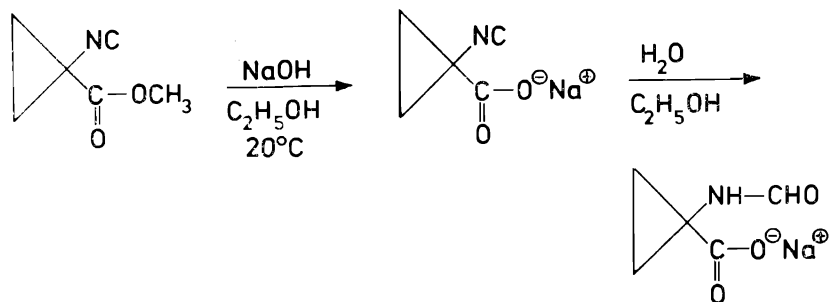
wzór 35



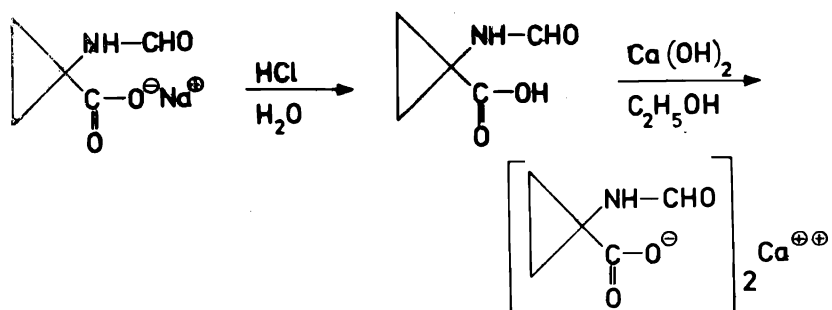
wzór 36



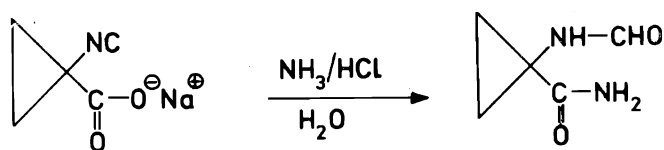
Schemat 1



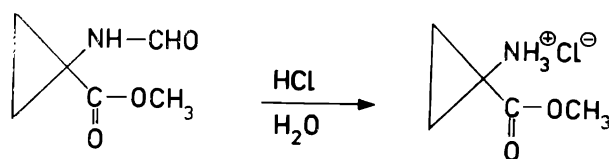
Schemat 2



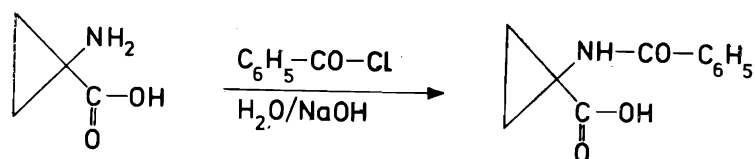
Schemat 3



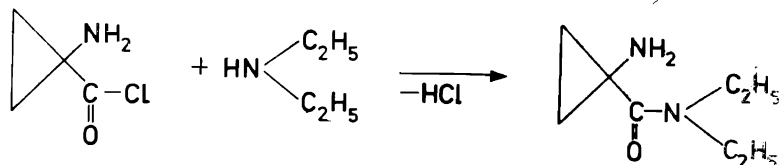
Schemat 4



Schemat 5



Schemat 6



Schemat 7