

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 833253 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **833253**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C07J

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **12.09.1983**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **12.09.1983**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **16.03.1984**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

15.09.1982 DE P_3234606.9

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Schering Aktiengesellschaft, Müllerstrasse 178, 13353 Berlin, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Kerb, Ulrich, TOWN UNKNOWN, SAKSA, (DE)

2 • Eder, Ulrich, BRD, SAKSA, (DE)

3 • Krähmer, Hansjörg, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

28-metyyli-brassinosteroidi- johdannaiset, menetelmä näiden yhdisteiden valmistamiseksi sekä näitä yhdisteitä sisältävät aineet, joilla on kasvien kasvua säätelevä vaikutus.

28-metyl-brassinosteroid-derivat, förfarande för framställning av dessa derivat samt dessa föreningar innehållande ämnen med växtreglerande verkan.

28-metyyli-brassinosteroidi-johdannaiset, menetelmä
näiden yhdisteiden valmistamiseksi sekä näitä yhdis-
teitä sisältävät aineet, joilla on kasvien kasvua
säätelevä vaikutus

5

Keksintö koskee uusia 2-metyyli-brassinosteroidi-
johdannaisia, menetelmää näiden yhdisteiden valmistami-
seksi sekä näitä yhdisteitä sisältäviä aineita, joilla
on kasvien kasvua säätelevä vaikutus.

10

Rapsin siitepölystä eristettiin kasvien kasvua
edistävä steroidi - brassinolidi - ja sen rakenne selvi-
tettiin. (Kts. M.D. Grove et al., Nature Vol. 281, 216
(1979)). Tämän yhdisteen kasvua säätelevä vaikutus ei
kuitenkaan ole täysin tyydyttävä.

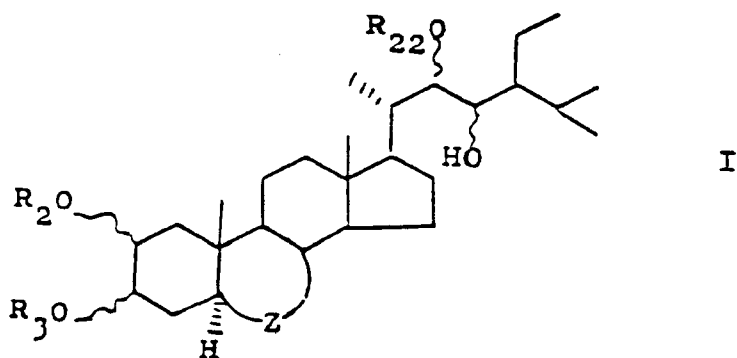
15

Esillä olevan keksinnön tehtävänä on kehittää
uusia brassinosteroidi-johdannaisia, joilla on - tun-
nettuun, rakenteeltaan vastaavaan brassinolidiin verrat-
tuna - parempia kasvien kasvua sääteleviä ominaisuuksia.

20

Tämä tehtävä ratkaistaan keksinnön mukaisesti
aineella, joka on tunnettu siitä, että se sisältää vä-
hintäin yhtä yhdistettä, jolla on yleinen kaava,

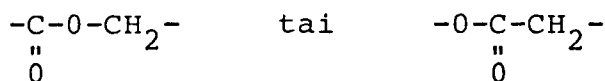
25



30

jossa

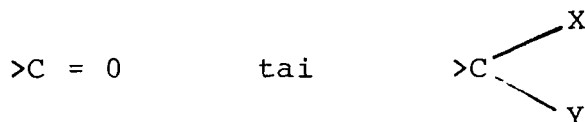
Z merkitsee ryhmiä



35

R_2 , R_3 ja R_{22} ovat samanlaisia tai erilaisia ja merkit-

sevät kulloinkin vetyä tai asyyliiryhmää, jolloin kuitenkin vähintään ryhmistä on asyyliiryhmä, tai mikäli R_{22} merkitsee vetyä tai asyyliiryhmää, niin R_2 ja R_3 merkitsevät yhdessä ryhmiä



jolloin

X on vety, C_1 - C_4 -alkyyli tai C_1 - C_3 -alkoksi ja Y on vety, C_1 - C_4 -alkyyli, C_1 - C_3 -alkoksi tai aryyli.

Keksinnön mukaiset yhdisteet esiintyvät geometrisina isomeereinä, jolloin $-OR_2$ ja $-OR_3$ ovat cis $2\beta, 3\beta$ - tai cis $2\beta, 3\beta$ -orientoituneita ja OR_{22} :lla ja OH_{23} :lla on cis 22R, 23R konfiguraatio tai cis 22S, 23S konfiguraatio. Yksittäiset isomeerit ja niiden seokset ovat myös keksinnön kohteena.

Keksinnön mukaiset yhdisteet soveltuvat erinomaisesti eri viljelykasvien kasvunsäätelyyn ja ne ovat vaikutusspektriltään sekä siedettävyydeltään yllättävää kyllä selvästi parempia kuin aluksi mainittu, saman vaikutussuunnan omaava tuote.

Keksinnön mukaiset yhdisteet kykenevät edistämään viljelykasvien vegetatiivista kasvua määrätyillä konsentraatioalueilla, mutta ne kykenevät myös estämään sen. Tämän lisäksi on mahdollista saavuttaa lisääntynyt sato vaikuttamalla generatiiviseen kehitysvaiheeseen.

Yleensä aineet vaikuttavat viljelykasvien membraanisysteemiin ja muuttavat sen läpäisevyyttä eri aineita kohtaan.

Määrätyissä olosuhteissa ne voivat ne kehittää antistressi-vaikutuksen.

Koska keksinnön mukaiset yhdisteet aiheuttavat kasveihin sekä kvalitatiivisia ja kvantitatiivisia muutoksia että myös muutoksia kasvien aineenvaihduntaan, on ne luokiteltava kasvien kasvua sääteleviksi aineiksi, joil-

la on seuraavia käyttömahdollisuuksia. Puumaisten ja ruo-
homaisten kasvien vegetatiivisen kasvun estäminen, esi-
merkiksi teiden reunustoilla, rautatiekiskojen läheisyy-
dessä ja vastaavilla paikoilla, jotta estettäisiin liian
5 runsas kasvu. Kasvun estäminen viljan kohdalla, jotta
estettäisiin lakoutuminen tai katkeaminen, sekä puuvillan
kohdalla sadon parantamiseksi.

Vaikutus vegetatiivisten ja generatiivisten osien
haaroittumiseen koriste- ja viljelykasveilla kukinnan
10 lisäämiseksi tai tupakan ja tomaatin kohdalla sivuver-
sojen muodostumisen estämiseksi.

Hedelmien laadun parantaminen, esim. sokeripitoi-
suuden kohottaminen sokeriruo'oilla, sokerijuurikkailla
tai hedelmillä ja sadonkorjuutuotteiden tasaisempi kypsy-
15 minen, mikä johtaa runsaampiin satoihin.

Kohotetaan vastustuskykyä stressiä vastaan, siten
esim. ilmastollisia vaikutuksia, kuten kylmyyttä ja kui-
vuutta vastaan, mutta myös kemikaalien fytotoksisia vai-
kutuksia vastaan.

20 Vaikutus kautsumaitiaisenestevirtaukseen kumikas-
veilla.

Ilman hedelmöitystä muodostuneiden hedelmien kehiti-
tyminen, siitepölyn lisääntymiskyvyttömyys sekä sukupuo-
leen kohdistuva vaikutus ovat samoin käyttömahdollisuuksia.
25

Siementen itämisen tai silmujen versomisen kont-
rollointi.

Lehtien pudottaminen tai vaikutus hedelmien pu-
toamiseen sadonkorjuun helpottamiseksi.

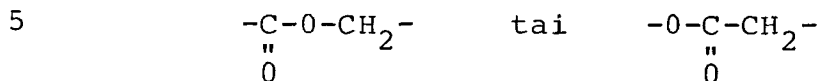
30 Keksinnön mukaiset yhdisteet soveltuvat erityises-
ti vaikuttamaan vegetatiiviseen ja generatiiviseen kas-
vuun joillakin palkokasveilla, kuten esim. soijalla.

Käyttömäärät ovat yleensä aina käyttökohteen mu-
kaan 0,001 - 1 kg vaikuttavaa ainetta/ha, mahdollisesti
35 voidaan myös käyttää suurempia käyttömääriä.

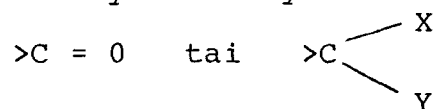
Käyttöaika määräytyy aina käyttökohteen sekä il-
mastollisten olosuhteiden mukaisesti.

Keksinnön mukaisista yhdisteistä on edellä kuvattu vaikutus erityisesti niillä yhdisteillä, joissa edellä esitetyssä yleisessä kaavassa I

Z merkitsee ryhmiä



R_2 , R_3 ja R_{22} ovat samanlaisia tai erilaisia ja merkitsevät kulloinkin vetyä tai asyyliiryhmää, jolloin kuitenkin vähintään yksi näistä ryhmistä merkitsee asyyliiryhmää, tai, mikäli R_{22} on vety tai asyyliiryhmä, niin R_2 ja R_3 merkitsevät yhdessä ryhmiä



jolloin

15 X on vety, C_1 - C_4 -alkyyli tai C_1 - C_3 -alkoksi ja Y on vety, C_1 - C_4 -alkyyli, C_1 - C_3 -alkoksi tai aryyli.

Asyyliiryhminä mainittakoon:

formyyliiryhmä, C_2 - C_7 -alkyyli-CO-ryhmät, C_2 - C_7 -alkoksi- C_1 - C_3 -alkyyli-CO-ryhmät ja aryyli-CO-ryhmät, kuten esimerkiksi asetoksi, metoksiasetoksi, etoksiasetoksi, 20 propionyylioksi, butyryylioksi, valeryylioksi, pentanoyylioksi, heksanoyylioksi, heptanoyylioksi, dimetyyliasetoksi, dietyyliasetoksi, bentsyylioksi ja fenyyliasetoksi.

25 C_1 - C_4 -alkyyliiryhminä mainittakoon esimerkiksi metyyli, etyyli, propyyli, isopropyyli, butyyli, sek-butyli, tert.-butyyli ja kloorimetyyli; C_1 - C_3 -alkoksiryhminä mainittakoon esim. metoksi, etoksi ja propoksi; aryyliiryhminä mainittakoon lopuksi naftyyli, fenyyli, 2-kloorifenyyli, 3-kloorifenyyli, 4-kloorifenyyli, 2,6-dikloorifenyyli, 2,4-dikloorifenyyli, 3,4-dikloorifenyyli, 2,4,6-trikloorifenyyli 4-bromifenyyli, 2,4-dibromifenyyli, 2,6-dibromifenyyli, 2,4,6-tribromifenyyli, 2-fluorifenyyli, 3-fluorifenyyli, 4-fluorifenyyli, 2,4-difluorifenyyli, 2-metyyli-fenyyli, 3-metyylifenyyli, 4-metyylife-

30

35

nyyli, 3,4-dimetyylifenyyli, 2-metoksifenyyli, 3-metoksifenyyli, 4-metoksifenyyli, 3,4-dioksimetyleenifenyyli, 2-fenoksifenyyli, 3-fenoksifenyyli, 2-nitrofenyyli ja 3-nitrofenyyli.

5 Keksinnön mukaisia yhdisteitä voidaan käyttää joko yksinään, seoksena toistensa kanssa tai muiden vaikuttavien aineiden kanssa. Mahdollisesti voidaan lisätä lehtiä pudottavia aineita sekä kasviensuojelu- tai tuho-

10 laisten torjunta-aineita aina halutun käyttötarkoituksen mukaan.

 Mikäli tarkoituksena on laajentaa vaikutusspektriä, voidaan myös lisätä muita biosideja. Herbisidisesti vaikuttaviksi sekoituspartnereiksi soveltuvat esimerkiksi ne vaikuttavat aineet jotka on esitetty julkaisussa

15 "Weed Abstracts, Vol. 31, 1981", otsikolla "List of Common names and Abbreviations employed for currently udes herbicides and plant growth regulators in weed

 abstracts". Tämän lisäksi voidaan myös käyttää ei-fytotoksisia aineita, jolloin käyttämällä niitä herbisidien

20 ja/tai kasvua säätelevien aineiden kanssa voidaan saada tuloseksi synergistinen vaikutuksen kohoaminen, esimerkkinä muun muassa kostutusaineet, emulgaattorit, liuottimet ja öljymäiset lisäaineet.

 Tarkoituksenmukaisesti käytetään keksinnön mukaisia vaikuttavia aineita tai niiden seoksia valmisteina, kuten jauheina, sirotteina, rakeina, liuoksina, emulsioina tai suspensioina, lisäten nestemäisiä ja/tai kiinteitä kantaja-aineita tai laimennusaineita ja mahdollisesti kostutus-, kiinnitys-, emulgointi- ja/tai dispergointiapuaineita.

30

 Sopivia nestemäisiä kantaja-aineita ovat esimerkiksi vesi, alifaattiset ja aromaattiset hiilivedyt, kuten bentseeni, tolueeni, ksyloli, sykloheksanoni, isoforoni, dimetyylisulfoksidi, dimetyyliformamidi, edelleen mineraaliöljyfraktiot.

35

Kiinteiksi kantaja-aineiksi soveltuvat mineraali-
maat, esim. tonsil, silikageeli, talkki, kaoliini,
attacklay, kalkkikivi, piihappo ja kasvistuotteet, esim.
jauhot.

5 Pinta-aktiivisista aineista mainittakoon esimer-
kiksi kalsiumligniinisulfonaatti, polyoksietyleenial-
kyylifenolieetterit, naftaliinisulfonihapot ja niiden
suolat, fenolisulfonihapot ja niiden suolat, formaldehy-
dikondensaatit, rasva-alkoholisulfaattit sekä substitu-
10 oidut bentseenisulfonihapot ja niiden suolat.

Vaikuttavan aineen tai vaikuttavien aineiden osuus
eri valmisteissa voi vaihdella suuresti. Esimerkiksi
sisältävät aineet noin 10-80 paino-% vaikuttavaa ainetta,
noin 90-20 paino-% nestemäisiä tai kiinteitä kantaja-
15 aineita sekä mahdollisesti aina 20 paino-%:iin saakka
pinta-aktiivisia aineita.

Aineiden levitys voi tapahtua tavanomaisella
tavalla, esimerkiksi käyttämällä vettä kantaja-aineena
ruiskutusliuosmäärien ollessa noin 100-1000 litraa/ha.
20 Aineiden käyttö niin sanotulla "Low-Volume" tai "ultra-
Low-Volume"-menetelmällä on yhtä mahdollista kuin nii-
den käyttö niinsanottujen mikrogranulaattien muodossa.

Valmisteiden valmistukseen käytetään esim. seuraa-
via aineosia:

25 A. Ruiskutusjauhe

a) 80 paino-% vaikuttavaa ainetta

15 15 paino-% kaoliinia

5 5 paino-% pinta-aktiivisia aineita, joiden perus-
tana ovat N-metyyli-N-oleyyli-tauriinin natrium-
30 suola ja ligniinisulfonihapon kalsiumsuola.

b) 50 paino-% vaikuttavaa ainetta

40 40 paino-% savimineraaleja

5 5 paino-% sellupikeä

5 5 paino-% pinta-aktiivisia aineita, joiden perus-
35 tana on ligniinisulfonihapon kalsiumsuolan ja
alkyyylifenolipolyglykolieetterien seos.

c) 20 paino-% vaikuttavaa ainetta

70 paino-% savimineraaleja

5 paino-% sellupikeä

5 paino-% pinta-aktiivisia aineita, joiden perustana on ligniinisulfonihapon kalsiumsuolan ja alkyylifenolipolyglykolieetterien seos.

d) 5 paino-% vaikuttavaa ainetta

80 paino-% tonsil'ia

10 paino-% sellupikeä

5 paino-% pinta-aktiivisia aineita, joiden perustana on rasvahappokondensaatiotuote.

B. Emulsiokonsentraatti

20 paino-% vaikuttavaa ainetta

40 paino-% ksylolia

35 paino-% dimetyylisulfoksidia

5 paino-% nonyylifenyylipolyoksietyleenin tai kalsiumdodekyylibentseenisulfonaatin seosta.

C. Tahna

45 paino-% vaikuttavaa ainetta

5 paino-% natriumalumiiniinisiликаattia

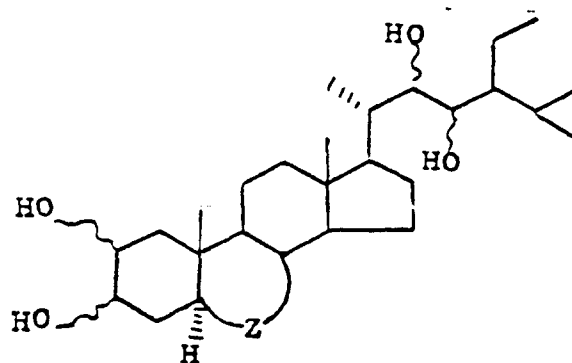
15 paino-% cetyylipolyglykolieetteriä, liittyneenä 8 mooliin etyleenioksidia

2 paino-% värttinäöljyä

10 paino-% polyetyleeniglykolia

23 osaa vettä.

Uusia keksinnön mukaisia yhdisteitä voidaan valmistaa esimerkiksi siten, että yhdisteiden, joilla on yleinen kaava,



. II

annetaan reagoida

a) karbonihappoanhydridien kanssa mahdollisesti katalysaattorin läsnäollessa,

b) booritrifluoridi-eetteraatin kanssa mahdollisesti orgaaniseen liuottimeen liuotettuna

c) trietyyliortoetikkahappoesterin kanssa mahdollisesti katalysaattorin läsnäollessa, orgaaniseen liuottimeen liuotettuna tai

d) asetofenonin kanssa perkloorihapossa

ja halutut menetelmätuotteet eristetään sinänsä tunnetulla tavalla.

Lähtötuotteita 28-metyyli-brassinolideja, valmistetaan stigmasteriinista, esim. kuten julkaisussa "Steroids 39, 89 (1982)" on kuvattu.

Seuraavat esimerkit selventävät keksinnön mukaisien yhdisteiden valmistusta.

Esimerkki 1

1 g 2 Δ ,3 Δ ,22S,23S-tetrahydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5 Δ -kolestan-6-onia liuotettiin 10 ml:aan pyridiiniä, jäädytettiin 0°C:een, lisättiin 0,5 ml asetanhydridiä ja sekoitettiin 5,5 tunnin ajan -5 - 0°C:ssa. Tämän jälkeen saostettiin jäävedessä, tuote imusuodatettiin, pestiin vedellä, kuivattiin ja kromatografioitiin silikageelillä. Sen jälkeen kun on kiteytetty uudelleen asetoni-heksaanista saadaan 810 mg 2 Δ -asetoksi-3 Δ ,22S,23S-trihydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5 Δ -kolestan-6-onia, jp: 125°C.

Esimerkki 2

1 g 2 Δ ,3 Δ ,22S,23S-tetrahydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5 Δ -kolestan-6-onia liuotettiin 10 ml:aan pyridiiniä, jäädytettiin 0°C:een ja lisättiin 1 ml asetanhydridiä ja sekoitettiin 7 tunnin ajan 0°C:ssa. Tämän jälkeen saostettiin jäävedessä, imusuodatettiin, pestiin vedellä ja kuivattiin. Sen jälkeen kun on kromatografioitu silikageelillä (gradientti-eluointi kloroformi-asetonilla) saadaan 320 mg 2 Δ ,3 Δ -diasetoksi-22S,23S-dihydroksi-24-

etyyli-7-oksa-B-homo-5 α -kolestan-6-onia, jp. 120°C
ja 535 mg 2 α ,22S-diasetoksi-3 α ,23S-dihydroksi-24-etyyli-
7-oksa-B-homo-5 α -kolestan-6-onia, jp. 146°C.

Esimerkki 3

5 210 mg:n 2 α ,3 α ,22R,23R-tetrahydroksi-24-etyyli-7-
oksa-B-homo-5 α -kolestan-6-onia annettiin reagoida kuten
esimerkissä 1. kuvattiin. Sen jälkeen kun on kiteytetty
uudelleen asetoni-heksaanista saadaan 170 mg 2 α -asetoksi-
3 α ,22R,23R-trihydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5 α -koles-
10 tan-6-onia, jp. 246-248°C.

Esimerkki 4

500 mg:n 2 α ,3 α ,22S,23S-tetrahydroksi-24-etyyli-6-
oksa-B-homo-5 α -kolestan-7-onia annettiin reagoida vas-
taavasti kuten esimerkissä 1. kuvattiin. Sen jälkeen kun
15 on kiteytetty uudelleen metyleenikloridi-isopropyylieet-
teristä saadaan 385 mg 2 α -asetoni-3 α ,22S,23S-trihydroksi-
24-etyyli-6-oksa-B-homo-5 α -kolestan-7-onia, jp. 198-200°C.

Esimerkki 19

1 g:n 2 α ,3 α ,22S,23S-tetrahydroksi-24-etyyli-6-
20 oksa-B-homo-5 α -kolestan-7-onia annettiin reagoida vastaa-
vasti kuten esimerkissä 2. kuvattiin ja erotettiin.
Saadaan 290 mg 2 α ,3 α -diasetoksi-22S,23S-dihydroksi-24-
etyyli-6-oksa-B-homo-5 α -kolestan-7-onia, jp. 135°C ja
560 mg 2 α ,22S-diasetoksi-3 α ,23S-dihydroksi-24-etyyli-6-
25 oksa-B-homo-5 α -kolestan-7-onia, jp. 152°C.

Esimerkki 6

500 mg 2 β ,3 β ,22S,23S-tetrahydroksi-24-etyyli-
7-oksa-B-homo-5 α -kolestan-6-onia (jp. 182-183°C) asety-
loitiin kuten esimerkissä 1. kuvattiin. Näin saadaan
30 410 mg 3 β -asetoksi-2 β ,22S,23S-trihydroksi-24-etyyli-7-
oksa-B-homo-5 α -kolestan-6-onia, jp. 161-162°C.

Esimerkki 7

300 mg 2 α ,3 α ,22S,23S-tetrahydroksi-24-etyyli-7-
oksa-B-homo-5 α -kolestan-6-onia liuotettiin 3 ml:aan
35 pyridiiniä, jäähdytettiin 0°C:een ja lisättiin 0,6 ml va-
leriaanahappoanhydridiä. Sitten sekoitettiin 10 tunnin

ajan 0°C:ssa, saostettiin jäävedessä, pestiin vedellä ja kuivattiin. Raakatuote kromatografioitiin silikageelillä ja saatu 2~~4~~-valeryylioksi-3~~4~~,22S,23S-trihydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5~~4~~-kolestan-6-oni kiteytettiin uudelleen asetoni-heksaanista, jp. 100-105°C.

Vastaavasti valmistettiin:

2~~4~~-heptanoyylioksi-3~~4~~,22R,23R-trihydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5~~4~~-kolestan-6-oni, jp. 85-87°C

2~~4~~-dimetyyliasetoksi-3~~4~~,22S,23S-trihydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5~~4~~-kolestan-6-oni, jp. 121-122,5°C

2~~4~~-butyryylioksi-3~~4~~,22S,23S-trihydroksi-24-etyyli-6-oksa-B-homo-5~~4~~-kolestan-7-oni, jp. 92-94°C

2~~4~~-dietyyliasetoksi-3~~4~~,22S,23S-trihydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5~~4~~-kolestan-6-oni, jp. 113-115°C.

Esimerkki 8

300 mg 2~~4~~,3~~4~~,22S,23S-tetrahydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5~~4~~-kolestan-6-onia liuotettiin 3 ml:aan pyridiiniä, jäähdytettiin 0°C:een ja lisättiin 1 ml valeriaanahappoanhydridiä. Sitten sekoitettiin 20 tunnin ajan 0°C:ssa, saostettiin jäävedessä, pestiin vedellä ja kuivattiin.

Sen jälkeen kun on kromatografioitu silikageelillä (gradientti-eluointi kloroformi-asetonilla) saadaan 120 mg

2~~4~~,3~~4~~-divaleryylioksi-22S,23S-dihydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5~~4~~-kolestan-6-onia, jp. 109-111°C ja 160 mg

2~~4~~,22S-divaleryylioksi-3~~4~~,23S-dihydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5~~4~~-kolestan-6-onia, jp. 128,5° - 130°C

Vastaavasti valmistettiin:

2~~4~~,3~~4~~-diheksanoyylioksi-22S,23S-dihydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5~~4~~-kolestan-6-oni, jp. 88-90°C

2~~4~~,22S-diheksanoyylioksi-3~~4~~,23S-dihydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5~~4~~-kolestan-6-oni, jp. 117-120°C.

Esimerkki 9

500 mg 2~~4~~,3~~4~~,22R,23R-tetrahydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5~~4~~-kolestan-6-onia liuotettiin 5 ml:an pyridiiniä, jäähdytettiin 0°C:een, lisättiin 0,3 ml etoksietikkahappoanhydridiä ja sekoitettiin 6 tunnin ajan -5° - 0°C:ssa.

Sen jälkeen kun on edelleenkäsitelty ja eristetty, kuten esimerkissä 1. kuvattiin, saadaan 310 mg 2 Δ -etoksiasetoksi-3 Δ ,22R,23R-trihydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5 Δ -kolestan-6-onia, jp. 182-185°C.

Esimerkki 10

1 g:aan 2 Δ ,3 Δ ,22S,23S-tetrahydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5 Δ -kolestan-6-onia lisättiin 100 ml:ssa tetrahydrofuraania ja 100 ml:ssa asetonia 0,5 ml booritrifluoridi-eetteraattia ja sekoitettiin -5° - 0°C:ssa 30 minuutin ajan. Sen jälkeen kun oli lisätty 1 ml pyridiiniä, haihdutettiin vakuumissa, saostettiin vedellä, imusuodatettiin ja pestiin vedellä. Asetonista uudelleenki-
teytyksen jälkeen saadaan 731 mg 2 Δ ,3 Δ -isopropylideenidioksi-22S,23S-dihydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5 Δ -kolestan-6-onia, jp. 198-201°C.

Vastaavasti valmistettiin:

2 Δ ,3 Δ -isopropylideenidioksi-22S,23S-dihydroksi-24-etyyli-6-oksa-B-homo-5 Δ -kolestan-7-oni, jp. 211-213°C
2 β ,3 β -isopropylideenidioksi-22S,23S-dihydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5 Δ -kolestan-6-oni, jp. 189-191°C.

Esimerkki 11

1 g:aan 2 Δ ,3 Δ ,22S,23S-tetrahydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5 Δ -kolestan-6-onia lisättiin 100 ml:ssa bentseeniä 1,5 ml trietyyliortoetikkahappoesteriä ja 5 mg p-tolueenisulfonihappoa ja sekoitettiin 30 min. ajan huoneen lämpötilassa. Sen jälkeen kun oli lisätty 2 tippaa pyridiiniä, haihdutettiin vakuumissa, laimennettiin metyleenikloridilla, pestiin vedellä ja haihdutettiin. Raakatuotetta hierrettiin isopropyylieetterin kanssa ja saadaan 720 mg amorfista 2 Δ ,3 Δ -(1-etoksietyleenidioksi)-22S,23S-dihydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5 Δ -kolestan-6-onia diastereomeerisenä seoksena.

Vastaavasti valmistettiin:

2 Δ , 3 Δ (1-etoksi-propylideenidioksi)-22S, 23S-dihydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5 Δ -kolestan-6-oni, amorfisen

2 Δ , 3 Δ (1-metoksi-metyleenidioksi)-22R, 23R-dihydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5 Δ -kolestan-6-oni, jp. 96-99°C

2 β , 3 β (1-etoksi-etyleenidioksi)-22S, 23S-dihydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5 Δ -kolestan-6-oni, jp. 84-87.

Esimerkki 12

200 mg:aan 2 Δ , 3 Δ , 22S, 23S-tetrahydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5 Δ -kolestan-6-onia lisättiin 2 ml:ssa asetofenonia 0,01 ml 72 %:sta perkloorihappoa ja sekoitettiin 16 tunnin ajan huoneen lämpötilassa. Lopuksi lisättiin 0,1 ml pyridiiniä ja kromatografioitiin silikaageeliä. Suorittamalla gradientti-eluointi käyttäen tolueni-etikkaesteriä saatiin 120 mg amorfista 2 Δ , 3 Δ (1-metyyli-1-fenyyli-metyleenidioksi)-22S, 23S-dihydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5 kolestan-6-onia diastereomeerisenä seoksena.

Vastaavasti valmistettiin:

2 Δ , 3 Δ (1-metyyli-1-fenyyli-metyleenidioksi)-22S, 23S-dihydroksi-24-etyyli-6-oksa-B-homo-5 Δ -kolestan-7-oni.

Esimerkki 13

200 mg 2 Δ , 3 Δ , 22S, 23S-tetrahydroksi-24-etyyli-6-oksa-B-homo-5 Δ -kolestan-7-onia kuumennettiin 7 ml:ssa dietylikarbonaattia ja 2 ml:ssa tetrahydrofuraania sen jälkeen kun oli lisätty 15 mg natriummetylaattia, 2,5 tunnin ajan 130°C:ssa (haudelämpötila). Jäähdyttämisen jälkeen neutraloidaan etikkahapolla ja haihdutetaan vakuu-
missa. Jäännös liuotetaan kloroformi-asetoniin, suodataan silikageelin läpi ja suodos haihdutetaan. Uudelleenkiteyttämällä asetoni-heksaanista saatiin 155 mg 2 Δ , 3 Δ -karbonyylidioksi-22S, 23S-dihydroksi-24-etyyli-6-oksa-B-homo-5 Δ -kolestan-7-onia, jp. 242,5-244°C.

Vastaavasti valmistettiin:

2,3-karboxyylidioksi-22R,23R-dihydroksi-24-etyyli-6-oksab-homo-5-kolestan-7-oni, jp. 216-217°C.

Esimerkki 14

5 200 mg 2,3,22S,23S-tetrahydroksi-24-etyyli-6-oksab-homo-5-kolestan-7-onia liuotetaan 4 ml:aan tetrahydrofuraania, lisätään 1 ml bentsyylidehydria, jäädytetään -15°C:een ja lisätään 0,2 ml perkloorihappo-liuosta (valmistettu 0,5 ml:sta 70 %:sta perkloorihappoa 1,5 ml:ssa tetrahydrofuraania). Sitten sekoitetaan 15 min
10 ajan -15°C:ssa, neutraloidaan pyridiinillä, laimennetaan kloroformilla ja kromatografoidaan silikageelillä. Kloroformi-asetonilla (1:1) eluoidaan 153 mg amorfista
15 2,3-bentsyylideenidioksi-22S,23S-dihydroksi-24-etyyli-6-oksab-homo-5-kolestan-7-onia.

Vastaavasti valmistettiin:

2,3-bentsyylideenidioksi-22R,23R-dihydroksi-24-etyyli-7-oksab-homo-5-kolestan-6-oni
2,3-bentsyylideenidioksi-22S,23S-dihydroksi-24-etyyli-7-oksab-homo-5-kolestan-6-oni.
20

Keksinnön mukaiset yhdisteet ovat yleensä kiteisiä värittömiä ja hajuttomia aineita, jotka liukenevat huonosti veteen ja rajoitetusti alifaattisiin hiilivetyihin kuten petrolieetteriin, heksaaniin, pentaaniin ja sykloheksaaniin, ne liukenevat hyvin halogenoituihin hiilivetyihin kuten kloroformiin, metyleenikloridiin, hiilitetra-
25 kloridiin, aromaattisiin hiilivetyihin kuten bentseeniin, tolueeniin ja ksyloliin, eettereihin kuten dietyylieetteriin, tetrahydrofuraaniin ja dioksaaniin, karbonihappo-nitriileihin kuten asetonitriiliin, ketoneihin kuten asetoniin, alkoholeihin kuten metanoliin ja etanoliin, karbonihappoamideihin kuten dimetyyliformamidiin ja sulfoksideihin kuten dimetyylisulfoksidiin.
30

Seuraavat esimerkit selventävät keksinnön mukaisten
35 yhdisteiden käyttömahdollisuuksia.

Esimerkki 15Kasvun edistyminen pensaspapujen kohdalla

"Pinto"-lajia olevia pensaspapuja kasvatettiin sääkaapissa 25°C:ssa ja ilman kosteuden ollessa 90 %, valossa, jolla oli suuri intensiteetti 660 nm:ssa ja hyvin pieni intensiteetti 730 nm:ssä.

6 päivää kestäneen viljelyn jälkeen levitettiin 10 ja 20 µg tutkittavia yhdisteitä liuottimiin liuotettuina verson, kehittyvään toiseen nivelväliin.

3 päivän kuluttua levityksestä mitattiin versojen nivelvälien venyminen ja määritettiin prosentuaalinen pidentyminen kontrolliin verrattuna.

Taulukko sisältää tämän kokeen tulokset.

Keksinnön mukaiset yhdisteet	Prosentuaalinen edistyminen	
	10 µg	50 µg

2 α -asetoksi-3 α ,22S,23S-tri-hydroksi-24-etyyli-B-homo-7-oksa-5 α -kolestan-6-oni	285	209
--	-----	-----

2 α -asetoksi-3 α ,22R,23R-trihydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5 α -kolestan-6-oni	380	304
---	-----	-----

2 α ,22S-diasetoksi-3 α ,23S-di-hydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5 α -kolestan-6-oni	114	215
---	-----	-----

2 α ,3 α -diasetoksi-22S,23S-di-hydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5 α -kolestan-6-oni	323	279
---	-----	-----

2 α -valeryylioksi-3 α ,22S,23S-tri-hydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5 α -kolestan-6-oni	57	323
---	----	-----

Vertailuaine

2 α ,3 α ,22S,23S-tetrahydroksi-24-etyyli-B-homo-7-oksa-5 α -kolestan-6-oni	89	114
--	----	-----

4-(3-indolyli)-voihappoa	51	38
--------------------------	----	----

Kontrolli	100	100
-----------	-----	-----

Tulokset osoittavat, että keksinnön mukaiset yhdisteet aikaansaavat ilmoitetuissa testiolosuhteissa intensiivisemmän venymisen kuin vertailuaineet ja kontrolli.

5 Vertailuaineet aiheuttavat sitä vastoin ainoastaan enemmän tai vähemmän voimakkaan paksuuskasvun edistymisen, mikä johti osittain jopa nivelvälien litistymiseen.

Esimerkki 16

10 Kurkkujen kasvun estyminen

Kurkun siemenet pantiin kasvihuone-olosuhteissa itämään vesipitoisiin emulsioihin, jotka sisälsivät tutkittavia yhdisteitä konsentraation ollessa 0,01 paino-%.

15 6 päivän kuluttua mitattiin alkiojuurien ja versojen pituus. Taulukko sisältää kasvun prosentuaalisen estymisen ilmoitetulla konsentraatioalueella.

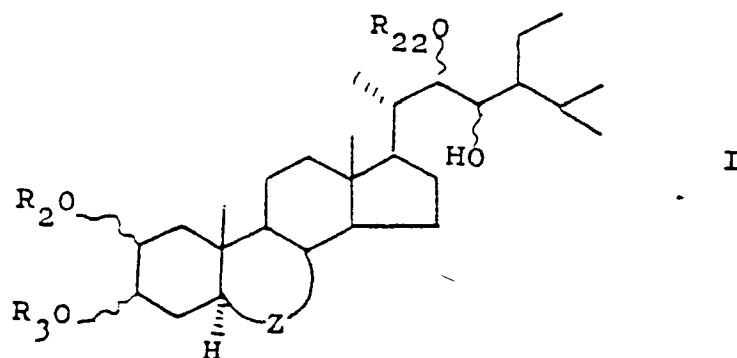
Keksinnön mukaiset yhdisteet Prosentuaalinen kasvun estyminen

		juuri	verso
	2 α -asetoksi-3 α , 22S, 23S-trihydroksi-		
20	24-etyyli-B-homo-7-oksa-5 α -kolestan-6-oni	38	28
	2 α -asetoksi-3 α , 22R, 23R-trihydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5 α -kolestan-6-oni	50	28
25	2 α , 22S-diasetoksi-3 α , 23S-dihydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5 α -kolestan-6-oni	63	0
	2 α , 3 α -diasetoksi-22S, 23S-dihydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5 α -kolestan-6-oni	100	56
30	2 α -valeryylioksi-3 α , 22S, 23S-trihydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5 α -kolestan-6-oni	75	56
	Kontrolli	100	100

35 Keksinnön mukaiset yhdisteet vaikuttavat mainittua koejärjestystä käytettäessä selvästi kasvua estäen.

Patenttivaatimukset

1. 28-metyyli-brassinolidi-johdannaiset, joilla on yleinen kaava,

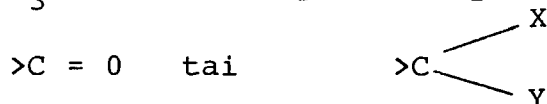


jossa

Z merkitsee ryhmiä $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ tai $\begin{array}{c} -\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$

R_2 , R_3 ja R_{22} ovat samanlaisia tai erilaisia ja merkitsevät kulloinkin vetyä tai asyyliiryhmää, jolloin kuitenkin vähintään yksi näistä ryhmistä merkitsee asyyliiryhmää, tai mikäli R_{22} merkitsee vetyä tai asyyliiryhmää, niin

R_2 ja R_3 merkitsevät yhdessä ryhmiä



jolloin

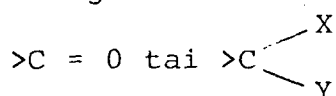
X on vety, C_1 - C_4 -alkyyli tai C_1 - C_3 -alkoksi ja Y on vety, C_1 - C_4 -alkyyli, C_1 - C_3 -alkoksi tai aryyli.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset 28-metyyli-brassinolidi-johdannaiset, joissa

Z merkitsee ryhmiä $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ tai $\begin{array}{c} -\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$

R_2 , R_3 ja R_{22} ovat samanlaisia tai erilaisia ja merkitsevät asyyliiryhmää ryhmästä: formyyliryhmä, C_2 - C_7 -alkyyli-CO-ryhmä, C_2 - C_7 -alkoksi- C_1 - C_3 -alkyyli-CO-ryhmä tai aryyli-CO-ryhmä, jolloin kuitenkin vähintään yksi näistä ryhmistä merkitsee tällaista asyyliiryhmää, tai mikäli R_{22} on

vety tai tällainen asyyliiryhmä, niin
 R_2 ja R_3 merkitsevät yhdessä ryhmiä



5

jolloin

X on vety, C_1 - C_4 -alkyyli tai C_1 - C_3 -alkoksi ja Y on
 vety, C_1 - C_4 -alkyyli, C_1 - C_3 -alkoksi tai aryyli.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaiset 28-me-
 tyyli-brassinosteroidi-johdannaiset:

10

2 Δ -asetoksi-3 Δ , 22S, 23S-trihydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-
 homo-5 Δ -kolestan-6-oni,

2 Δ , 22S-diasetoksi-3 Δ , 23S-dihydroksi-24-etyyli-7-oksa-
 B-homo-5 Δ -kolestan-6-oni,

15

2 Δ -asetoksi-3 Δ , 22R, 23R-trihydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-
 homo-5 Δ -kolestan-6-oni,

2 Δ -asetoksi-3 Δ , 22S, 23S-trihydroksi-24-etyyli-6-oksa-B-
 homo-5 Δ -kolestan-7-oni,

2 Δ , 22S-diasetoksi-3 Δ , 23S-dihydroksi-24-etyyli-6-oksa-B-
 homo-5 Δ -kolestan-7-oni,

20

3 β -asetoksi-2 β , 22S, 23S-trihydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-
 homo-5 Δ -kolestan-6-oni,

2 Δ -valeryylioksi-3 Δ , 22S, 23S-trihydroksi-24-etyyli-7-
 oksa-B-homo-5 Δ -kolestan-6-oni,

2 Δ -heptanoyylioksi-3 Δ , 22R, 23R-trihydroksi-24-etyyli-7-
 oksa-B-homo-5 Δ -kolestan-6-oni,

25

2 Δ -dimetyyliasetoksi-3 Δ , 22S, 23S-trihydroksi-24-etyyli-
 7-oksa-B-homo-5 Δ -kolestan-6-oni,

2 Δ -butyryylioksi-3 Δ , 22S, 23S-trihydroksi-24-etyyli-6-oksa-
 B-homo-5 Δ -kolestan-7-oni,

30

2 Δ -dietyyliasetoksi-3 Δ , 22S, 23S-trihydroksi-24-etyyli-7-
 oksa-B-homo-5 Δ -kolestan-6-oni,

2 Δ , 3 Δ -divaleryylioksi-22S, 23S-dihydroksi-24-etyyli-7-
 oksa-B-homo-5 Δ -kolestan-6-oni,

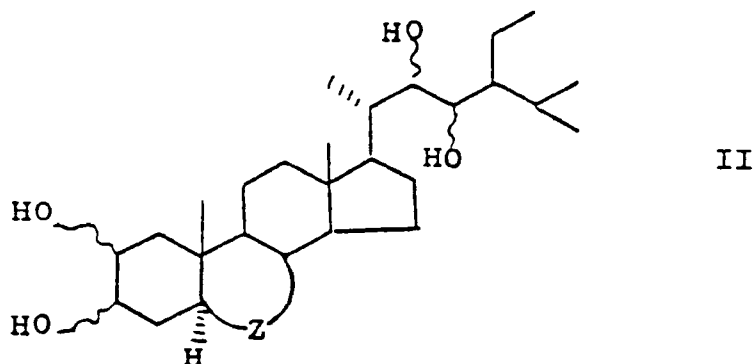
2 Δ , 22S-divaleryylioksi-3 Δ , 23S-dihydroksi-24-etyyli-7-

35

oksa-B-homo-5 Δ -kolestan-6-oni,

- 2 Δ etoksiasetoksi-3 Δ , 22R, 23R-trihydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5 Δ kolestan-6-oni,
- 2 Δ , 3 Δ -isopropylideenidioksi-22S, 23S-dihydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5 Δ kolestan-6-oni,
- 5 2 Δ , 3 Δ -isopropylideenidioksi-22S, 23S-dihydroksi-24-etyyli-6-oksa-B-homo-5 Δ kolestan-7-oni,
- 2 β , 3 β -isopropylideenidioksi-22S, 23S-dihydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5 Δ kolestan-6-oni,
- 2 Δ , 3 Δ (1-etoksi-etyleenidioksi)-22S, 23S-dihydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5 Δ kolestan-6-oni,
- 10 2 Δ , 3 Δ (1-etoksi-propylideenidioksi)-22S, 23S-dihydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5 Δ kolestan-6-oni,
- 2 Δ , 3 Δ (1-metoksi-metyleenidioksi)-22R, 23R-dihydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5 Δ kolestan-6-oni,
- 15 2 β , 3 β - (1-etoksi-etyleenidioksi)-22S, 23S-dihydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5 Δ kolestan-6-oni,
- 2 Δ , 3 Δ - (1-metyyli-1-fenyli-metyleenidioksi)-22S, 23S-dihydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5 Δ kolestan-6-oni,
- 2 Δ , 3 Δ (1-metyyli-1-fenyli-metyleenidioksi)-22S, 23S-24-etyyli-6-oksa-B-homo-5 Δ kolestan-7-oni,
- 20 2 Δ , 3 Δ -karbonyylidioksi-22S, 23S-dihydroksi-24-etyyli-6-oksa-B-homo-5 Δ kolestan-7-oni,
- 2 Δ , 3 Δ -karbonyylidioksi-22R, 23R-dihydroksi-24-etyyli-6-oksa-B-homo-5 kolestan-7-oni,
- 25 2 Δ , 3 Δ -bentsylideenidioksi-22S, 23S-dihydroksi-24-etyyli-6-oksa-B-homo-5 Δ kolestan-7-oni,
- 2 Δ , 3 Δ -bentsylideenidioksi-22R, 23R-dihydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5 Δ kolestan-6-oni,
- 2 Δ , 3 Δ -bentsylideenidioksi-22S, 23S-dihydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5 Δ kolestan-6-oni,
- 30 2 Δ , 3 Δ -diheksanoyylioksi-22S, 23S-dihydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5 Δ kolestan-6-oni ja
- 2 Δ , 22S-diheksanoyylioksi-3 Δ , 23S-dihydroksi-24-etyyli-7-oksa-B-homo-5 Δ kolestan-6-oni.
- 35 4. Tapa valmistaa patenttivaatimuksien 1-3 mu-

kaisia 28-metyyli-brassinolidi-johdannaisia, t u n n e t -
t u siitä, että yhdisteiden, joilla on yleinen kaava,



annetaan reagoida

a) karbonihappoanhydridien kanssa mahdollisesti
15 katalysaattorin läsnäollessa,

b) booritrifluoridi-eetteraatin kanssa, mahdolli-
sesti orgaaniseen liuottimeen liuotettuna

c) trietyyliortoetikkahappoesterin kanssa, mahdol-
lisesti katalysaattorin läsnäollessa, orgaaniseen liuot-
timeen liuotettuna,
20

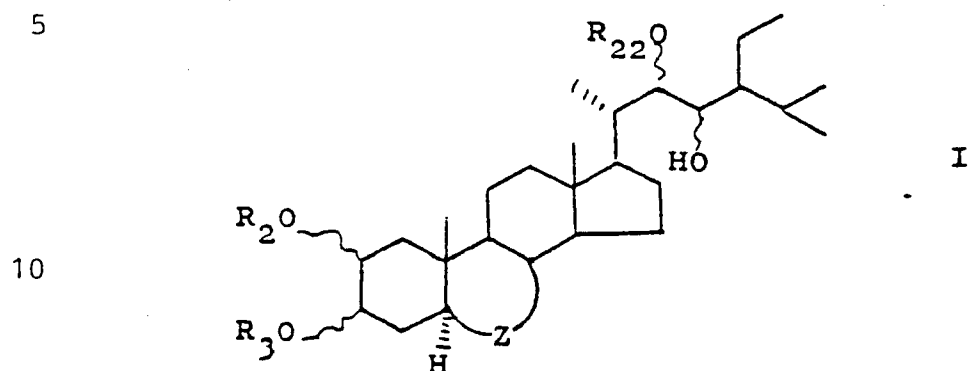
d) asetofenonin kanssa perkloorihapossa tai

e) dietyylikarbonaatin ja katalyyttisten määrien
natriummetylaattia kanssa ja halutut menetelmätuotteet
eristetään sinänsä tunnetulla tavalla.

25 5. Valmisteet, joilla on kasvien kasvua säätelevä
vaikutus, varsinkin vaikutus palkokasvien, erityisesti
soijan vegetatiiviseen ja generatiiviseen kasvuun
t u n n e t u t siitä, että ne sisältävät vähintään yhtä
patenttivaatimuksien 1-3 mukaista yhdistettä seoksena
30 kantaja- ja/tai apuaineiden kanssa.

Patentkrav

1. 28-Metyl-brassinolidderivat med den allmänna formeln

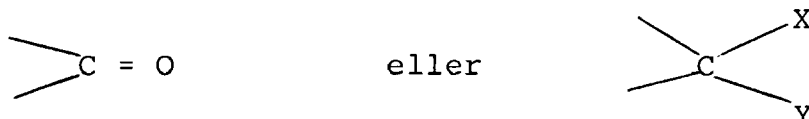


vari Z betecknar gruppen $\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{-}$ eller $\text{-O-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{-}$

15

R_2 , R_3 och R_{22} är lika eller olika och betecknar i vart och ett fall väte eller en acylrest, varvid åtminstone en av dessa rester betyder en acylrest, eller, ifall R_{22} betyder väte eller en acylrest, kan R_2 och R_3 gemensamt

20 beteckna grupperna



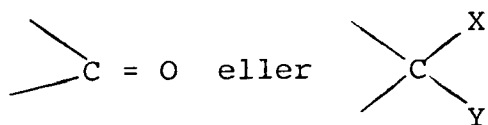
25 vari X är väte, C_1 - C_4 -alkyl eller C_1 - C_3 -alkoxi och Y står för väte, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_3 -alkoxi eller aryl.

2. 28-Metyl-brassinolidderivat enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att Z betecknar gruppen $\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-CH}_2$ eller $\text{-O-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-CH}_2$

30

R_2 , R_3 och R_{22} är lika eller olika och står för en acylrest ur gruppen formylrest, C_2 - C_7 -alkyl-CO-rest, C_2 - C_7 -alkoxi- C_1 - C_3 -alkyl-CO-rest eller aryl-CO-rest, varvid åtminstone en av dessa rester betyder en sådan acylrest

35 eller, ifall R_{22} betyder väte eller en dylik acylrest, kan R_2 och R_3 gemensamt betyda gruppen



vari X är väte, C₁-C₄-alkyl eller C₁-C₃-alkoxi och Y betyder väte, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₃-alkoxi eller aryl.

5 3. 29-Metyl-brassinolidderivat enligt patentkravet 1 eller 2, nämligen

2a-acetoxi-3a,22S,23S-trihydroxi-24-etyl-7-oxa-B-homo-5a-kolestan-6-on,

10

2a,22S-diacetoxi-3a,23S-dihydroxi-24-etyl-7-oxa-B-homo-5a-kolestan-6-on,

2a-acetoxi-3a,22R,23R-trihydroxi-24-etyl-7-oxa-B-homo-5a-kolestan-6-on,

15

2a-acetoxi-3a,22S,23S-trihydroxi-24-etyl-6-oxa-B-homo-5a-kolestan-7-on,

20 2a,22S-diacetoxi-3a,23S-dihydroxi-24-etyl-6-oxa-B-homo-5a-kolestan-7-on,

3B-acetoxi-2B,22S, 23S-trihydroxi-24-etyl-7-oxa-B-homo-5a-kolestan-6-on,

25

2a-valeryloxi-3a,22S,23S-trihydroxi-24-etyl-7-oxa-B-homo-5a-kolestan-6-on,

2a-heptanoyloxi-3a,22R,23R-trihydroxi-24-etyl-7-oxa-B-homo-5a-kolestan-6-on,

30

2a-dimetylacetoxi-3a,22S,23S-trihydroxi-24-etyl-7-oxa-B-homo-5a-kolestan-6-on,

35 2a-butyrylloxi-3a,22S,23S-trihydroxi-24-etyl-6-oxa-B-homo-5a-kolestan-7on,



Missing

page/

pages

2a,3a-(1-metyl-1-fenyl-metylendioxi)-22S,23S-24-etyl-
6-oxa-B-homo-5a-kolestan-7-on,

2a,3a-karbonyldioxi-22S,23S-dihydroxi-24-etyl-6-oxa-
5 B-homo-5a-kolestan-7-on,

2a,3a-karbonyldioxi-22R,23R-dihydroxi-24-etyl-6-oxa-
B-homo-5a-kolestan-7-on,

10 2a,3a-bensylidendioxi-22S,23S-dihydroxi-24-etyl-6-oxa-
B-homo-5a-kolestan-7-on,

2a,3a-bensylidendioxi-22R,23R-dihydroxi-24-etyl-7-oxa-
B-homo-5a-kolestan-6-on,

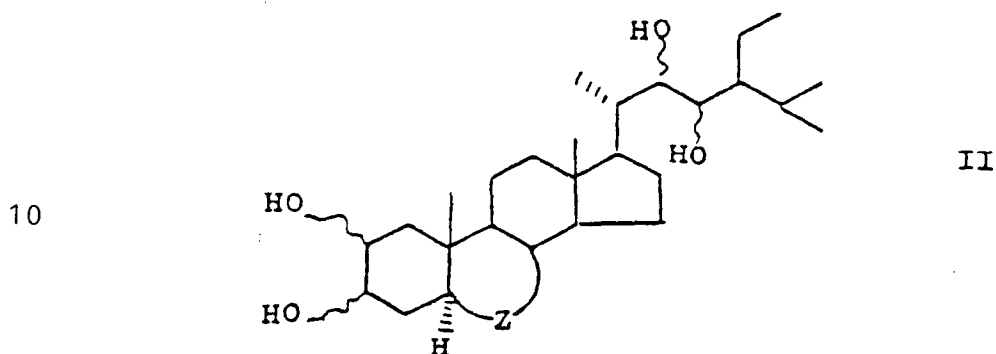
15 2a,3a-bensylidendioksi-22S-23S-dihydroxi-24-etyl-7-oxa-
B-homo-5a-kolestan-6-on,

2a,3a-dihexanoyloxi-22S,23S-dihydroxi-24-etyl-7-oxa-B-
20 homo-5a-kolestan-6-on och

2a,22S-dihexanoyloxi-3a.23S-dihydroxi-24-etyl-7-oxa-B-
homo-5a-kolestan-6-on.

4. Förfarande för framställning av 28-metyl-brassinolidderivat enligt patentkraven 1...3, k ä n n e - t e c k n a d därav, att man omsätter föreningar med den allmänna formeln

5



10

- 15 a) med karbonsyraanhydrider, eventuellt i närvaro av en katalysator,
 b) med borttrifluorid-eterat, eventuellt löst i ett organiskt lösningsmedel,
 c) med trietylortoättiksyraester, eventuellt i
 20 närvaro av en katalysator, i lösning i ett organiskt lösningsmedel,
 d) med acetofenon i perklorsyra eller
 e) med dietylkarbonat och katalytiska mängder natriummetylat,
 25 och på i och för sig känt sätt isolerar de önskade produkterna.

5. Medel med tillväxtreglerande aktivitet för växter, speciellt med verkan på den vegetativa och generativa tillväxten hos leguminösa växter, speciellt hos
 30 soja, k ä n n e t e c k n a d därav, att det innehåller åtminstone en förening enligt patentkraven 1...3 i blandning med bärar- och/eller hjälpämnen.