



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 28.XI.1963 (P 103 082)

Pierwszeństwo: 01.XII.1962 Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 30.XI.1968

Kl. 45 1, 5/00

MKP A 01 n 5/00

UKD

Właściciel patentu: E. Merck Aktiengesellschaft, Darmstadt (Niemiecka
Republika Federalna)

Środki regulujące morfologię roślin

1

Stwierdzono, że kwas fluoreno-9-karboksylowy, jego sole, estry, amidy i produkty ich podstawienia wykazują wybitne działanie na regulację morfologii roślin.

W opisie patentowym nr 51945 opisano środek do zwalczania niepożądanego wzrostu roślin zawierający w mieszaniu jako substancję czynną pochodną kwasu fluoreno-9-karboksylowego ewentualnie z jedną lub kilkoma substancjami chwastobójczymi i/lub regulującymi wzrost roślin.

Przedmiotem wynalazku są środki regulujące morfologię roślin, zawierające wyżej wymienione związki ewentualnie w połączeniu ze znanymi substancjami dodatkowymi dla ochrony roślin i/lub wypełniaczami.

Pod określeniem „działanie regulujące morfologię roślin” należy rozumieć wpływ na rozwój roślin pod względem histologiczno-anatomicznym i morfologicznym, który prawdopodobnie dotyczy podziału i określania komórek.

Środki te po pobraniu ich przez rośliny i przeniesieniu do tkanek działają selektywnie na aktywność podziału tkanki, szczególnie w miejscach wegetacji. Nie wywołując toksycznego działania ubocznego, hamują one rozwój komórek i tworzenie się nowych organów.

Nieprawidłowości rozwoju spowodowane przez pochodne kwasu fluoreno-9-karboksylowego są różne zależnie od rodzaju związku, jego stężenia i rodzaju traktowanych roślin.

2

Związki stanowiące substancję czynną środka według wynalazku działają jedynie na tkanki zdolne do podziału, natomiast nie wywołują widocznego działania na tkanki ukształtowane. Działanie regulujące morfologię wykazują te związki już w bardzo dużym rozcieńczeniu, a dzięki temu, że są one tylko w niewielkim stopniu fitotoksyczne, można je stosować do regulacji morfologicznej w bardzo szerokim zakresie stężeń, na przykład 0,01—100 ppm (części na milion). Na przykład związek stanowiący jedną z najbardziej aktywnych substancji czynnych zastosowany w ilości 0,1—0,02 milionowych części grama na liściach powoduje deformację u wielu rodzajów roślin. Substancje czynne przenikają do nasion z wodą, w której się je moczy, lecz wywierają działanie dopiero na kiełki roślin.

Poza tym substancje te wchłaniane przez liście, pędy, jak również przez korzenie i następnie roznoszone w obrębie całej rośliny.

Nieprawidłowości w rozwoju spowodowane przez te nowe środki zaobserwowano na różnych częściach rośliny. Na przykład stwierdzono zmniejszony rozwój liści właściwych lub przykwiatowych prowadzący do całkowitej ich utraty, braku liści, a także ich deformacji lub przerośnięcia. Często można stwierdzić wcześniejsze lub zwiększone rozwijanie się pączków kwiatowych, zbyt dużą ilość liści przykwiatowych i przerost kwiatów, a także

3 przedwczesny lub spóźniony rozwój innych organów i inne anomalie.

Za pomocą środków według wynalazku można uzyskać również zwiększone tworzenie się chlorofilu, tworzenie się owoców partenokarpowych, a także przerwanie okresu spoczynkowego nasion przy endogenicznym opóźnieniu kiełkowania. Poza tym substancje czynne wpływają na wymianę wody przez rośliny (np. aktywne wydzielanie wody przez liście roślin jednoliściennych).

Środki regulujące morfologię roślin, będące przedmiotem wynalazku, jako substancję czynną zawierają jeden lub kilka związków z grupy kwasu fluoreno-9-karboksylowego o wzorze 1 lub 2, w którym A oznacza H, chlorowiec np. F, Cl, Br, J, grupę OH, O-alkil, O-acyl o alifatycznym rodniku alkilowym zawierającym do 7 atomów węgla lub rodniku benzoilowym, grupę $-\text{NO}_2$ lub $-\text{NR}_1\text{R}_2$, w której R_1 i R_2 są jednakowe lub różne i oznaczają H lub alkil zawierający do 4 atomów węgla, Z oznacza grupę $-\text{NR}_3\text{R}_4$, w której R_3 i R_4 są jednakowe lub różne i oznaczają H lub alkil zawierający do 12 atomów węgla, lub razem z atomem azotu tworzą pierścień 5-cio lub 6-cio członowy, który może zawierać również dalszy heteroatom, jak S, N lub O, albo Z oznacza grupę $-\text{OR}_5$, w której R_5 oznacza H, alkil zawierający do 7 atomów węgla lub Z oznacza równoważnik atomu metalu, a R , R' i R'' oznaczają wodór, chlor, brom, grupę NO_2 , grupę OH lub grupę $-\text{NR}_1\text{R}_2$, w której R_1 i R_2 są jednakowe lub różne i oznaczają H lub alkil zawierający do 4 atomów węgla, w postaci mieszaniny z dodatkowymi substancjami do ochrony roślin i/lub wypełniaczami.

Szczególnie aktywne są pochodne kwasu fluoreno-9-karboksylowego, przedstawione wzorami 3-11, przy czym we wzorach 8, 9, 10 i 11 Z, R , R' , R'' mają wyżej podane znaczenie, a co najmniej jeden z podstawników R , R' i R'' oznacza wodór.

Poszczególnymi czynnymi związkami są np. następujące: kwas 9-fluoreno-9-karboksylowy, jego sole amonowe i z metalami alkalicznymi, jego estry metylowe, etylowe, n-propylowe, izopropylowe, n-butylowe, izobutylowe, trzeciorzędowe butylowe, n-amyłowe, izoamyłowe, n-heksylowe, n-heptyłowe, n-oktyłowe i izoktyłowe; amid kwasu 9-fluoreno-9-karboksylowego, jego pochodne podstawione przy atomie azotu grupy amidowej, np. amidy: metylowy, etylowy, n-propylowy, izopropylowy, n-butylowy, izobutylowy, III-rzęd. butylowy, n-heptyłowy, dodecylowy, dwumetyłowy, dwuetyłowy, dwu-n-propylowy, dwu-izopropylowy, dwu-n-butylowy, dwu-izobutylowy i metylo-n-butylowy; piperyd, piperaz, 4'-(β -hydroksyetylo)-piperaz, 4'-metylopiperaz, pirolid, morfolid i tiomorfolid kwasu 9-fluoreno-9-karboksylowego; kwasy 9-metyloksyfluoreno-, 9-etoksyfluoreno-, 9-n-butoksyfluoreno- i 9-acetoksyfluoreno-9-karboksylowe, ich sole z metalami alkalicznymi oraz sole amonowe, a także odpowiednie estry metylowe, etylowe, n-propylowe, izopropylowe, n-butylowe, izobutylowe, III-rzęd. butylowe i n-heptyłowe oraz ich amidy kwasu karboksylowego i ich pochodne podstawione przy atomie azotu grupy amidowej, jak np. metylowa, etylowa, n-propylowa, dwu-n-propylowa, dwu-n-butylowa a także

4 odpowiednie pochodne piperydynowe i morfolidynowe, kwas 9-chlorofluoreno-9-karboksylowy i jego sole z metalami alkalicznymi oraz amonowe, a także ich estry i amidy jak ester metylowy, etylowy, n-propylowy, izopropylowy, n-butylowy, izobutylowy, III-rzęd. butylowy, amyłowy, izoamyłowy i heptyłowy i amid metylowy, etylowy, propylowy, n-butylowy, izobutylowy, III-rzęd. butylowy, dwumetyłowy, dwuetyłowy, dwu-n-propylowy, dwuizopropylowy jak i odpowiedni piperyd i morfolid. Dalsze pochodne tych grup związków jedno- lub dwupodstawione w pierścieniu aromatycznym są podstawione przede wszystkim w pozycji 2, 4- lub 2,7-, zwłaszcza odpowiednio w pozycji 2, 3 lub 4 przez chlor, brom, NO_2 , NH_2 , OH, $-\text{NR}_1\text{R}_2$ (gdzie R_1 i R_2 mają wyżej podane znaczenie) alkoksy, acetoksy lub benzoiloksy podstawione związki, tak jak odpowiednio 1,4-, 2,7- lub 3,6- dwuchloro lub dwubromopochodne, jak zwłaszcza kwas 2-chloro-9-fluoreno-9-karboksylowy, jego sole z metalami alkalicznymi i sole amonowe; estry: metylowy, etylowy, n-propylowy, izopropylowy, n-butylowy, izobutylowy, III-rzęd. butylowy, n-amyłowy, izoamyłowy, n-heksylowy, n-heptyłowy, n-oktyłowy i izooktyłowy. Przez bezpośrednie chlorowanie pochodnych fluorenowych niepodstawionych w rdzeniu aromatycznym otrzymuje się związki x,x-dwuchlorowce lub x,x-dwubromowe o niezidentyfikowanych miejscach podstawienia atomów chlorowca. Oprócz tego odpowiednio 2,5- i 2,7-dwunitro- i dwuamino- jak i 2-bromowo - 7 - nitro - pochodne uprzednio wymienionych związków. Dalej kwas fluoreno-9-karboksylowy jak i jego sole z metalami alkalicznymi i amonowe, a także jego estry: metylowy, etylowy, n-propylowy, izopropylowy, n-butylowy, izobutylowy, III-rzęd. butylowy, n-pentylowy, n-heksylowy i n-heptyłowy; amidy kwasu fluoreno-9-karboksylowego jak i pochodne ich podstawione przy atomie azotu grupy amidowej, jak na przykład pochodne amidowe metylowe, etylowe, n-propylowe, izopropylowe, n-butylowe, izobutylowe, III-rzęd. butylowe, n-heptyłowe, n-dodecylowe, dwumetyłowe, dwuetyłowe, dwu-n-propylowe, dwu-n-butylowe i dwu-izo-butylowe lub piperyd, piperaz, 4'-(β -hydroksyetylo)-piperaz, pirolid albo morfolid kwasu fluoreno-9-karboksylowego.

Pochodne fluorenowe stanowiące substancję 50 czynną środków według wynalazku wykazujące powolne i długotrwałe działanie zapobiegające podziałowi komórek różnią się zasadniczo działaniem od znanych podstawowych kwasów fenoksyalkanokarboksylowych, przy stosowaniu których typowe objawy, jak narośla, ubytki, zrośnięcia, skręcanie) występują znacznie prędzej i działaniu ich z reguły towarzyszy szybkie żółknięcie rośliny.

Kwasy indolo-3-alkanokarboksylowe mają podobne działanie jak kwasy fenoksyalkanokarboksylowe. Również ich działanie różni się zasadniczo od działania pochodnych fluorenowych. Należy przy tym zaznaczyć, że regulujący wzrost roślin, kwas indolo-3-octowy przy zewnętrznym stosowaniu na rośliny nietraktowane w stężeniu 65 równym fizjologicznemu jest bezskuteczny.

Pochodne fluorenowe według wynalazku mają również działanie odmienne niż kwas giberelinowy i jego pochodne. Typowe działanie gibereliny na wyższe rośliny polega często na krańcowo wzmocnionym wydłużaniu się międzywęzła przy zasadniczo normalnym rozwoju liści i łatwiejszym rozprowadzeniu chlorofilu. Natomiast pochodne fluorenowe wpływają na skrócenie międzywęzła, zmniejszenie ilości liści i zwiększone tworzenie się chlorofilu.

Pochodne fluorenowe różnią się również działaniem na rośliny od chlorowcowanych pochodnych kwasu benzoowego i kwasu aryloborowego, które w przeciwieństwie do substancji według wynalazku nie wywołują na przykład efektu partenokarpii, a poza tym ich działanie hamujące jest słabsze.

Hydrazyd kwasu maleinowego jak również czwartorzędowe związki azotu typu chlorku 2-chloroetylotrójmetiloamoniowego lub [5-izopropyl-2-metylo-4-(piperidynokarbonylksy)-fenylo]-trójmetilo-amoniowego są związkami hamującymi wzrost roślin o ograniczonym zakresie działania. Powodują one ogólne zahamowanie wzrostu bez właściwego zaniku lub przeobrażeń organów.

Dotychczas żaden ze stosowanych związków nie wykazuje tak wielostronnego działania na budowę roślin jak wchodzące w skład środka według wynalazku pochodne fluorenowe. Różnią się one od wszystkich znanych grup związków regulatorów charakterem, sposobem i zakresem działania. Związki według wynalazku były wypróbowane na różnych rodzajach roślin jak na przykład na pomidorach, dyni, ogórkach, fasoli, rzodkwi, marchwi, selerach, sałacie, ziemniakach, owsie, pszenicy, przytulicy czepnej, poziomniku, żółtnicy drobnokwiatowej, rdeście, gorczycy polnej, gwiazdnicy pospolitej, brodawniku jesiennym, dmuchawcu, odmianach jaskrowatych, babkowatych, na podbiale, pokrzywie, rumianku, złocieniu polnym, ostrożeńcu polnym, poza tym na bawełnie, winorośli, jabłkach i kaktusach.

W pracy R. A. Heacock et al. w *Annals of applied Biology* 46 (3), str. 352—356 (1958) opisano między innymi badanie kwasu fluorenokarboksylowego co do jego właściwości jako regulatora wzrostu w klasycznej próbie rozwoju komórki z rozdzielonymi częściami organów. Jednak praca ta nie zawiera żadnych danych co do morforegulującego działania badanych substancji na traktowane rośliny. W wymienionych publikacjach nie znajdują się również żadne dane o jakichkolwiek właściwościach morforegulujących badanych związków.

W publikacji R. L. Jones et al. w *Journal of the Science of Food and Agriculture* tom 5, str. 44—47 (1954) opisano wpływ niektórych pochodnych fluorenowych na geotropowe i fototropowe zachowanie kiełków. Geotropowe lub fototropowe zachowanie się roślin jest jak wiadomo następstwem reakcji na wzrost wzdłużny tak, że z wymienionej publikacji można jedynie wywnioskować, że wymienione tam związki wywierają pewne działanie na powiększanie się komórki. Jakiegokolwiek wskazówki dotyczące morforegulującego

działania wymienionych w tej publikacji związków nie zostały podane. Oprócz tego znane są działania na zachowanie geotropowe i fototropowe roślin także z szeregu innych związków najrozmaitszej chemicznej budowy na przykład eozyny lub dwuetylostilbestrolu, które jednak żadnych właściwości regulujących wzrost roślin nie posiadają.

Związki wchodzące w skład środka według wynalazku wykazują wielorakie efekty przy ich zastosowaniu do roślin i mogą być stosowane również w połączeniu z substancjami czynnymi wpływającymi na wzrost roślin takimi jak na przykład giberelina, kinina itd.; możliwość ekonomicznego wykorzystania ich jest bardzo różnorodna.

Środki według wynalazku można również stosować do opóźnienia okresu kwitnienia kwiatów ciętych i ozdobnych lub owocowania i winobrania dla zabezpieczenia przed mrozem, do opóźnienia powstawania pędów kwiatowych w sałacie lub do wpływania na terminy dojrzewania i zbiorów. Środki te nadają się również do polepszenia owocowania jak i do zapobiegania opadaniu owoców.

Środki według wynalazku wpływają dodatnio na tworzenie się kwiatów. Ten efekt może być wykorzystany w hodowli kwiatów i roślin ozdobnych lub bawełny. Przy zastosowaniu środków według wynalazku można otrzymywać owoce bezpestkowe na przykład pomidory. Środki te wpływają również na polepszenie trwałości zbiorów. Uzyskuje się na przykład zahamowanie kiełkowania okopowizny i dłuższą świeżość (zachowanie zieloności) zebranej rzodkiewki, rzodkwi i buraków.

Wreszcie środki według wynalazku mogą być również stosowane do zwiększenia odporności na wyleganie np. zboża lub do polepszenia jakości włókien roślin włóknistych. Dalej mogą one wpływać na zakorzenienie sadzonek zielonych i przyspieszenie wegetatywnego rozmnażania przez tworzenie pędów.

Pochodne fluorenu otrzymuje się znanymi metodami. Związki pochodzące ze znanych kwasów fluorenokarboksylowych także ich estry i amidy, mogą być otrzymane za pomocą zwykłych metod otrzymywania estrów lub amidów. Estry lub amidy kwasu fluorenolokarboksylowego według wzorów 4 i 9 można otrzymać przez bezpośrednią estryfikację odpowiednich kwasów, albo też poprzez chlorek kwasu 9-chloro-fluorenokarboksylowego, którymi znanymi metodami przeprowadza się w pożądaną ester lub amid, przy czym następnie atom chloru znajdujący się w pozycji — 9, można przez potraktowanie wodorotlenku srebra zastąpić grupą wodorotlenową. Jeżeli związek chlorowcowy traktuje się nie wodorotlenkiem srebra lecz azotanem srebra w obecności alkoholu, otrzymuje się bezpośrednio odpowiedni eter np. o wzorze 5 lub 8. Przez acylowanie estru lub amidu kwasu fluorenokarboksylowego otrzymuje się odpowiednie związki acylowe np. o wzorze 6 i 11. Jako substancję wyjściową do wytwarzania związków o wzorach 8 i 11 stosuje się podstawiony kwas fluorenolokarboksylowy o wzorze 9 otrzymany z odpowiedniej podstawionej pochodnej fenantrenochinonu przez zwykłe przegrupowanie.

wanie kwasem benzylovym. Niektóre podstawniki można również wprowadzić bezpośrednio do niepodstawionych związków np. przez chlorowcowanie lub nitrowanie. Przy tak otrzymanych produktach chlorowcowania nie zawsze można stwierdzić w jakiej pozycji znajdują się atomy chlorowca.

Substancje czynne można przerabiać zwykłymi metodami na środki ochrony roślin lub też środki do zwalczania roślin. Jako substancje dodatkowe lub wypełniacze stosuje się bolus, kaolin, bentonit, mąkę łupkową, talk, krede, dolomit lub żel krzemionkowy, przy przygotowywaniu preparatu w stanie stałym. Dla otrzymania preparatu ciekłego jako rozpuszczalnik stosuje się korzystnie przede wszystkim ksilen, solvent naftę, aceton, cykloheksan, dwumetyloformamid lub alkohole alifatyczne. Wytworzone w ten sposób koncentraty emulsyjne można jako takie wprowadzać do handlu. Przed użyciem koncentraty te w zwykły sposób rozcieńcza się wodą. Przy stosowaniu środka zawierającego jako składnik substancje rozpuszczalne w wodzie, jako rozpuszczalnik lub rozcieńczalnik do otrzymania koncentratu można oczywiście stosować wodę. Środek stosuje się przez traktowanie gleby przed siewem, przed wzejściem roślin lub przez traktowanie roślin po ich wzejściu przez spryskiwanie, podlewanie, rozsiewanie, rozpylanie jak i przez smarowanie, pudrowanie, wstrzykiwanie, infiltrację lub moczenie roślin lub części roślin takich jak bulwy, cebulki lub nasiona.

Pochodne fluorenowe wchodzi w skład koncentratów emulsyjnych o całkowitej zawartości substancji czynnej wynoszącej 5–95%, korzystnie 50% wagowych.

Szczególnie odpowiednimi składnikami substancji czynnej są związki o wzorach 3 i 4 jak również 8 i 9.

Niespodziewane morforegulujące działanie pochodnych fluorenowych według wynalazku, zostało sprawdzone na podstawie prób biologicznych.

Substancje czynne zastosowane w opisanych próbach są oznaczone jak następuje:

Nr próbki Substancja czynna według wynalazku

1. Kwas 9-fluorenolo-9-karboksylowy
2. Ester n-butylový kwasu 9-fluorenolo-9-karboksylowego
3. Ester metylowy kwasu 9-chlorofluoreno-9-karboksylowego
4. Amid kwasu 9-chlorofluoreno-9-karboksylowego
5. Kwas X,X'-dwuchloro-9-fluorenolo-9-karboksylowy
6. Ester n-butylový kwasu X,X'-dwuchloro-9-fluorenolo-9-karboksylowego
7. Kwas 2-chloro-9-fluorenolo-9-karboksylowy
8. Ester n-butylový kwasu 9-butoksyfluoreno-9-karboksylowego
- 8a. Ester metylowy kwasu 2-chloro-9-fluoreno-9-karboksylowego

Znane substancje czynne

9. Kwas 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowy

10. Ester izooktylový kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego
11. Kwas 2,4-dwuchlorofenoksyoctowy
12. Kwas 4-chloro-2-metylo-fenoksypropionowy
13. Ester butyloglikolowy kwasu 4-chloro-2-metylofenoksypropionowego
14. Kwas 2,3,5-trójodobenzoowy
15. Kwas idolo-3-masłowy
16. Kwas β -naftoksyoctowy
17. Chlorek 2-chloroetyltrójmetyloamoniowy
18. Kwas giberelinowy (Gibberellin A 3)
19. 6-(2-furfurylo)-aminopuryna (kinetina)

Przykład I. Próba regulującego morfologię działania na przytulicę czepną w porównaniu ze znanymi regulatorami wzrostu.

Młode siewki przytulicy czepnej (*Galium aparine*) pikuje się do 8 cm doniczek z tworzywa (po 3 do doniczki) i po dwóch dniach, we wczesnym stadium blaszki zarodkowej, traktuje się je preparatem, przez naniesienie kropelki 0,02 ml na blaszkę zarodkową (0,04 ml na roślinę). Traktuje się 6 roślin.

W 14 dni po traktowaniu bonituje się u roślin traktowanych w porównaniu z roślinami nietraktowanymi zmianę w rozwoju kielka, występowanie deformacji (zniekształcenie, zwłaszcza rozwój wsteczny liści) podniesienie osi pędu jak i jej położenia. Bonitacja bierze za podstawę następującą skalę wartości: 0 = bez zmian, 1 = słabe zmiany dochodzące do 25%, 2 = silne zmiany lub do 50%, 3 = bardzo silne zmiany dochodzące do 100%. „Deformacja 3” oznacza tu praktycznie bezlistną część pędu. Przeprowadzono dla każdego rodzaju traktowania po 3 próby, każda na 6 roślinach. Dawka wynosi 0,04 ml roztworu preparatu 20 części na milion.

Wypróbowano preparaty 1, 2, 3, 6 i 7 w porównaniu ze znanymi preparatami 9, 10, 11, 12, 13, 14, 17, 18 i 19.

Preparaty rozpuszczono w acetonie i zsuspendowano w demineralizowanej wodzie ze znanym emulgatorem Tween 20 w stosunku wagowym 1:2.

Wyniki

Cecha bonitacji	Numer substancji czynnej																	
	1	2	3	6	7	9	10	12	11	13	14	17	19	18				
Rozwój kielka w %																		
Hamowanie	40	45	40	25	45	0	17	0	0	8	0	0	0	—				
Przyspieszenie	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+18				
Podwyższenie kąta wyrostania liścia w %	60	80	50	40	60	0	0	0	30	0	0	0	0	0				

Cecha bonitacji	Numer substancji czynnej																
	1	2	3	6	7	9	10	12	11	13	14	17	19	18			
Deformacja liści głównego pędu	2	3	3	3	3	0	0	1	1	1	1	0	0	0			
Deformacja kąta wyrostania liścia	3	3	3	3	3	0	0	1	1	1	1	0	0	0			

W tablicy uwidocznione jest wybitne działanie morforegulujące poszczególnych środków według wynalazku (1, 2, 3, 6, 7) na przytulicę czepną. W szczególności stwierdzono, że nastąpiło przyspieszenie wyrostania kąta liści. Zastosowanie nawet drobnej części mikrograma środka według wynalazku powoduje trwałą regulację morfologiczną.

Przykład II. Próba działania morforegulującego na nasiona roślin.

Nasiona rzodkwi, ogórków, poziewnika, żóltlicy drobnokwiatowej w ilości po 100 sztuk zanurza się w 50 ml roztworu preparatu o stężeniu 0,025% i 0,05% na okres 24 godzin, a następnie spłukuje wodą w celu usunięcia czynnej substancji z powierzchni nasion, które następnie wysiewa się do skrzynek zawierających kompost i piasek. Wypróbowano preparaty 1 i 7. Zastosowano wodne roztwory soli sodowych (woda demineralizowana).

Wynik:

Nasiona kiełkowały normalnie. Również preformowane w nasieniu kiełki tworzyły się w zasadzie normalnie. W miarę rozwoju widoczne jest morforegulujące działanie substancji czynnej na kształtowanie się liści typowych (zdeformowanych, zahamowanych w rozwoju). Kąt pędu ulegał przeobrażeniu deformacji w mniejszym lub większym stopniu.

Na podstawie tej próby można stwierdzić, że środek według wynalazku wraz z wodą spęczniającą został wchłonięty przez nasiona roślin i przeniesiony do stożka wzrostu. Poza tym próbka nie wykazała działania toksycznego, a jedynie działanie specyficznie regulujące budowę tkanki.

Przykład III. Próba morforegulującego działania przez podlewanie młodych roślin.

Kiełkującą fasolę karłowatą, dynię, poziewnik, żóltlicę drobnokwiatową w stadium rozwoju aż do wyrostania pierwszych liści typowych lub do wypuszczenia 2—3 liści (poziewnik, żóltlica drobno-

kwiatowa) posadzono do 8 cm doniczek z tworzywa sztucznego.

Górną warstwę ziemi każdej doniczki traktowano 23 ml wodnej zawiesiny substancji czynnej unikając zwilżenia rośliny.

Po 2—3 tygodniach zaobserwowano objawy morforegulacji takie jak deformacja liści (D) przyrostu i kąta wyrostania liści (A). Skala wartości 0—3 (0 = bez zmian, 3 = bardzo duże zmiany). Wypróbowano preparaty 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 i 8. Substancje czynne przygotowano jak w przykładzie I.

Wynik:

Tablica poniższa zawiera bonitację dla preparatu 2. Wartości pozostałych związków nie różnią się zasadniczo.

Roślina	Stężenie części/milion	Bonitacja morforegulująca			
		po 3 tygod.		po 6 tygod.	
		D	A	D	A
fasola karłowa	100	2	2	3	3
dynia	100	2	2	3	2—3
kapusta francuska	50	2	1	3	2—3
poziewnik	50	1—2	1	3	2
próba kontrolna	—	0	0	0	0

Próba ta dowodzi, że środek według wynalazku został wchłonięty przez korzeń i przeniesiony do miejsc tworzenia tkanek. Wykazuje ona poza tym wzrastające działanie kształtujące, typowe dla substancji czynnych.

Przykład IV. Próba morforegulującego działania na opóźnienie kwitnienia, dojrzewania i opadania liści fasoli karłowatej.

Fasolę karłowatą (Saxa) opryskano preparatami według wynalazku we wczesnym stadium wypuszczania liści i we wczesnym stadium kwitnienia. Zużycie wody odpowiada 600 l/ha. Wypróbowano preparaty 1 i 2 jako 50 procentowe koncentraty emulsji przygotowane według przykładu I.

Bonitowano dane przy opryskiwaniu przed stadium kwitnienia i podczas kwitnienia, gdy na każdym poletku doświadczalnym wyliczono po 3—5 kwiatów na roślinę (wartość średnia dla 20 roślin).

Przy opryskiwaniu we wczesnym stadium kwitnienia fasolę oceniano na podstawie dwóch różnych terminów w jej rozwoju, w których całkowite zawiązywanie owoców podzielono na trzy klasy dojrzewania: 1 = młody owoc (do 3 cm długości), 2 = średnia wielkość owocu (gładki), 3 = dojrzałe owoce (nasiona są widoczne). Wytypowano do bonitacji grupy po 20 roślin. Następnie ustalono termin, w którym opadanie liści pod koniec okresu wegetacji osiąga około 50 procent.

Wynik:

Opóźnienie kwitnienia

Środek nr	Stężenie w %	Opóźnienie rozpoczęcia kwitnienia o dni	Opóźnienie końca kwitnienia o dni
		w stosunku do próby kontrolnej	
1	0,05	5	4
	0,1	10	8
	0,2	16	13
2	0,05	7	7
	0,1	15	14
	0,2	23	20
Próba kontrolna	—	Rozpoczęcie kwitnienia po 23 dniach	Koniec kwitnienia po 48 dniach

Opóźnienie dojrzewania i opadania liści

Środek nr	Stęże- nie w %	Podział na klasy dojrzewania (% całkowitej ilości owoców)						Opóź- nienie opada- nia liści w dniach
		po 4 tygod- niach			po 6 tygod- niach			
		1	2	3	1	2	3	
2	0,025	72	26	2	26	44	30	7
	0,05	78	22	0	22	48	20	12
	0,1	93	7	0	43	50	7	18
Próba kon- trolna	—	60	30	10	12	37	51	0

Tablice wykazują silne działanie morforegulujące środka według wynalazku, wykazane na przykładach przebiegu kwitnienia, rozwoju owoców i opadania liści fasoli karłowatej. Pod wpływem tych substancji występuje intensywne zielone zabarwienie roślin. Deformacje ograniczają się do części wegetatywnych i częściowo zanikają.

Przykład V. Morforegulujące działanie na kwiaty i owoce oraz na rozwój kielka u fasoli karłowatej.

Wyniki:

Preparat nr	Stężenie części/ml	L i c z b a							
		rozgałęzień przy kolankach				nasady kwiatów i owoców przy kolankach			
		Suma	1-C	2-P	3-F	Suma	1-C	2-P	3-F
2	0,01	3	1-2	1-2	0	2	1	1	0
	0,025	3,5	2	1-2	0	2	1	1	0
	0,05	5/8/	3	2	(1)	3-5	2	1-2	0
Próba kontrolna	—	-	0	0	0	0	1	0	0

Fasolę karłowatą gatunku „Saxa” opryskano w stadium rozwoju pierwszych liści na stole obrotowym 0,02% środkiem zwilżającym, zawierającym substancję czynną według wynalazku i trzymano w szklarni w temperaturze 20°C. Wypróbowano preparat 2, który zdyspergowano w stosunku 1:1 z emulgatorem Tween 20 w demineralizowanej wodzie.

1-C oznacza kolanka liścieni

2-P oznacza kolanka liści młodocianych

3-F oznacza kolanka liści typowych

Wynik wskazuje na silne morforegulujące działanie środków według wynalazku. Szczególnie obserwuje się, że rozgałęzienie i nasada kwiatów szeroko występują na kolankach 1-C i 2-P, na których spoczywają pączki pachwinowe przy nietraktowanej fasoli.

Przykład VI. Badanie morforegulującego działania na partenokarpie. Próba na pomidorach.

Pączki kwiatów na pomidorach odmiany Lukullus zostały wykastrowane przez usunięcie pręcików i słupka za pomocą pincety. Następnego dnia traktowano każdy z tak spreparowanych kwiatów 0,02 ml kroplami substancji czynnej za pomocą strzykawki Rekord o pojemności 1 ml. Obok środka 1 według wynalazku wprowadza się dla porównania preparat ze znanych grup substancji wzrostowych kwasów alkanooarylooksykarboksylowych (16) i chlorowcowanych kwasów benzoesowych, głównie w postaci wolnych kwasów. Substancję czynną rozpuszczono w etanolu i zmieszano z nietoksyczną mieszaniną lanoliny z parafiną (2:3) o odpowiedniej lepkości. Po 3 tygodniach zbadano, czy w skropionych kwiatach rozwijają się bezpestkowe owoce.

Preparat nr	% traktowanych kwiatów z zacięciem owoców	
	Stężenie % 0,05	Stężenie 0,1
1	35	50
16	0	0
14	0	0
próba kontrolna	brak rozwoju owoców	opadanie kwiatów

Przykład VII. Morforegulujące działanie przez zmianę rozgałęzienia kaktusów kulistych.

Kaktusy iglaste (Echinocactus spec.) ϕ około 3—4 cm traktowano przez wstrzykiwanie strzykawką do miękiszu pędu 0,5 ml roztworu substancji czynnej o stężeniu 50—100 części/milion. Traktowano substancje czynne preparatem grupy zawierającej po 3 rośliny. Substancję czynną w postaci soli sodowej stosowano w roztworze w demineralizowanej wodzie.

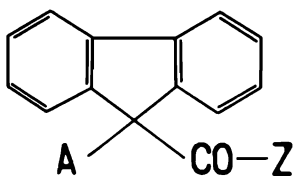
Wynik:

Traktowane rośliny rozwijały w ciągu 3—5 tygodni 6—12 bocznych pędów na roślinę. Wynik wykazuje możliwość wpływania w pożądanym sposób na rośliny przez traktowanie środkami według wynalazku.

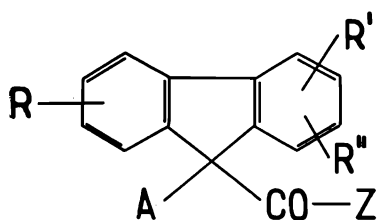
Zastrzeżenia patentowe

1. Środki regulujące morfologię roślin, **znamiennie tym**, że zawierają jako substancję czynną jeden

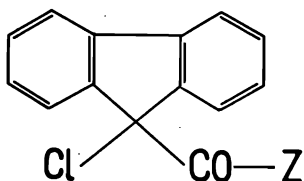
lub kilka związków grupy kwasu fluoreno-9-karboksylowego o wzorze 1 lub 2, w którym A oznacza H, chlorowiec na przykład F, Cl, Br, J, grupę OH, O-alkil, O-acyl o alifatycznym rodniku alkilowym zawierającym do 7 atomów węgla lub o rodniku benzoilowym, grupę $-\text{NO}_2$ lub $-\text{NR}_1\text{R}_2$, w której R_1 i R_2 są jednakowe lub różne i oznaczają H lub alkil zawierający do 4 atomów węgla, Z oznacza grupę $-\text{OR}_3$, w której R_3 oznacza H, alkil zawierający do 7 atomów węgla, lub grupę $-\text{NR}_3\text{R}_4$, w której R_3 i R_4 są jednakowe lub różne i oznaczają H lub alkil zawierający do 12 atomów węgla, lub razem z atomem azotu tworzą pierścień 5-cio lub 6-cioczłonowy, który może zawierać również dalszy heteroatom jak S, N lub O, albo Z oznacza równoważnik atomu metalu, a R, R'



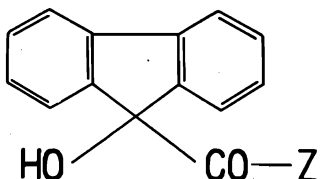
Wzór 1



Wzór 2



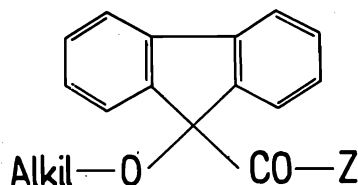
Wzór 3



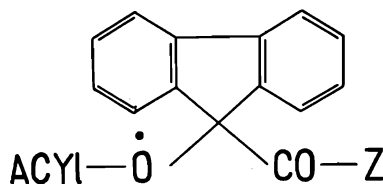
Wzór 4

i R'' oznaczają wodór, chlor, brom grupę NO_2 , grupę OH lub grupę $-\text{NR}_1\text{R}_2$, w której R_1 i R_2 są jednakowe lub różne i oznaczają H lub alkil zawierający do 4 atomów węgla, w postaci mieszaniny z dodatkowymi substancjami do ochrony roślin i/lub wypełniaczami.

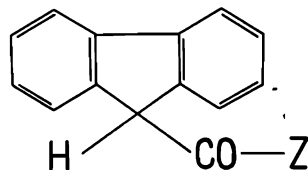
2. Środki według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że zawierają jako substancję czynną kwas 9-chlorofluoreno-9-karboksylowy i (lub) kwas 9-fluorenolo-9-karboksylowy i (lub) kwas 2-chloro-9-fluorenolo-9-karboksylowy i (lub) sole korzystnie sodowe albo estry lub amidy tych kwasów, korzystnie estry metylowe, etylowe, n-propylowe i butylowe kwasu 9-fluorenolo-9-karboksylowego, i ich 2-chloropochodne, jak też dodatkowe substancje do ochrony roślin i wypełniacza.



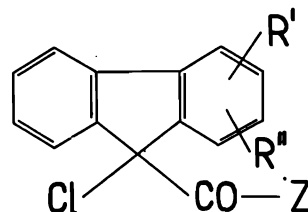
Wzór 5



Wzór 6



Wzór 7



Wzór 8

