



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑪ CH 651 839 A5

⑯ Int. Cl.: C 07 F 9/38
C 08 B 37/16
A 01 N 57/20
A 01 N 25/00

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑯ Gesuchsnummer: 9440/80

⑯ Inhaber:
Chinoin Gyogyszer- és Vegyészeti Termékek
Gyara RT, Budapest IV (HU)

⑯ Anmeldungsdatum: 19.12.1980

⑯ Erfinder:
Szejtli, Jozsef, Budapest (HU)
Budai, Zsuzsanna, Budapest (HU)
Tétényi, Magda (-Erdösi), Budapest (HU)
Pap, Gabriella (-Imrényi), Budapest (HU)

⑯ Priorität(en): 28.12.1979 HU CI 2000

⑯ Patent erteilt: 15.10.1985

**⑯ Patentschrift
veröffentlicht:** 15.10.1985

⑯ Vertreter:
Kirker & Cie SA, Genève

⑯ Stoffe mit Pflanzenwachstum regulierender Wirkung, Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Anwendung zur Regulierung des Pflanzenwachstums.

⑯ Stoffe mit pflanzenhormoneller Wirkung sind Einschlussverbindungen der 2-Chloräthylphosphonsäure mit Cyclodextrinen.

Die Einschlussverbindungen werden hergestellt, indem man 1 Gew.-Teil α -Cyclodextrin oder β -Cyclodextrin oder γ -Cyclodextrin oder deren in beliebigem Verhältnis bereitetes Gemisch oder das Gemisch eines oder mehrerer dieser Cyclodextrine mit linearen Dextrinen und/oder mit zum Teil abgebauter Stärke in Gegenwart von Wasser und/oder in Gegenwart von mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln mit 0,05-0,4 Gew.-Teilen 2-Chloräthylphosphonsäure kontaktiert.

PATENTANSPRÜCHE

1. Einschlusverbindungen aus α -, β - und/oder γ -Cyclodextrin und 2-Chloräthylphosphonsäure.
2. Einschlusverbindungen aus 2-Chloräthylphosphonsäure und α -Cyclodextrin nach Anspruch 1 enthaltend 20-30 Gew.% 2-Chloräthylphosphonsäure.
3. Einschlusverbindungen aus 2-Chloräthylphosphonsäure und β -Cyclodextrin nach Anspruch 1 enthaltend 10-30 Gew.% 2-Chloräthylphosphonsäure.
4. Einschlusverbindungen aus 2-Chloräthylphosphonsäure und γ -Cyclodextrin nach Anspruch 1 enthaltend 10-30 Gew.% 2-Chloräthylphosphonsäure.
5. Mittel zur Regulierung des Pflanzenwachstums, gekennzeichnet durch einen Gehalt der Einschlusverbindungen nach Anspruch 1.
6. Verfahren zur Herstellung von Einschlusverbindungen der 2-Chloräthylphosphonsäure nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Gew.-Teil α -Cyclodextrin oder β -Cyclodextrin oder γ -Cyclodextrin oder deren Gemisch oder das Gemisch eines oder mehrerer dieser Cyclodextrine mit linearen Dextrinen und/oder mit zum Teil abgebauter Stärke in Gegenwart von Wasser und/oder in Gegenwart eines mit Wasser mischbaren Lösungsmittels mit 0,05-0,4 Gew.-Teilen 2-Chloräthylphosphonsäure kontaktiert und die 2-Chloräthylphosphonsäure enthaltenden Einschlusverbindungen isoliert.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man zu der wässrigen Lösung der Cyclodextrine oder der wässrigen Lösung des Gemisches aus Cyclodextrinen und linearen Dextrinen die wässrige Lösung von 2-Chloräthylphosphonsäure gibt.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man zu der wässrigen Lösung der Cyclodextrine oder der wässrigen Lösung des Gemisches aus Cyclodextrinen und linearen Dextrinen die mit Wasser und wasserlöslichen organischen Lösungsmitteln bereitete Lösung der 2-Chloräthylphosphonsäure gibt.
9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lösungsmittel niedere Alkohole und/oder Ketone verwendet.
10. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man durch Umsetzen von 2-Chloräthylphosphonsäure mit α -Cyclodextrin in wässriger Lösung Einschlusverbindungen herstellt, die 10-30 Gew.% 2-Chloräthylphosphonsäure enthalten.
11. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man durch Umsetzen von β -Cyclodextrin und 2-Chloräthylphosphonsäure in wässriger Lösung Einschlusverbindungen herstellt, die 10-30 Gew.% 2-Chloräthylphosphonsäure enthalten.
12. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man durch Umsetzen von 2-Chloräthylphosphonsäure und γ -Cyclodextrin in wässriger Lösung Einschlusverbindungen herstellt, die 10-30 Gew.% 2-Chloräthylphosphonsäure enthalten.
13. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die 2-Chloräthylphosphonsäure enthaltenden Einschlusverbindungen in kristalliner Form isoliert.
14. Verfahren zur Regulierung des Pflanzenwachstums durch Anwendung von Einschlusverbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die oben definierten Einschlusverbindungen mit Pflanzen in Berührung bringt.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass man die Einschlusverbindungen gewünschtenfalls mit einem festen Trägermaterial vermischt und vor oder nach dem Aufbringen auf die Pflanze in einem flüssigen Lösungsmittel, vorzugsweise in Wasser auflöst und dabei die

Konzentration der entstehenden 2-Chloräthylphosphonsäure-Lösung auf 0,01-5 Gew.% einstellt.

Die Erfindung betrifft Stoffe mit das Pflanzenwachstum regulierender Wirkung, ein Verfahren zur Herstellung dieser Stoffe sowie deren Anwendung zur Regulierung des Pflanzenwachstums.

10 Es ist bekannt, dass das Äthylen ein natürliches pflanzliches Hormon ist, das bereits in einer Konzentration von 0,02-1 ppm in der Lage ist, das Wachstum der Stengel zu hemmen, eine defoliante Wirkung auszuüben, die Reifung der Früchte zu beschleunigen usw. (J. Plant Growth Regulators, S.C.I. Monograph. No. 31, S. 236/1968).

In der Praxis werden zur Erzielung der Äthylenwirkung Verbindungen verwendet, bei deren Zersetzung auf der Oberfläche der Pflanzen oder im Inneren der Zellen Äthylen freigesetzt wird. Die verbreitetste dieser Verbindungen ist die 20 2-Chloräthylphosphonsäure, die – wird sie auf die Pflanzen aufgesprüht – die Intensivität der Atmung erhöht, die Aktivität des Enzyms Chlorophyllase vergrößert und dadurch den Chlorophyllgehalt der Blätter verringert, was zu einer defolianten Wirkung führt.

25 Die im Handel erhältlichen 2-Chloräthylphosphonsäure-Konzentrate haben einen pH-Wert von etwa 2, was den Zweck hat, die Zersetzung der Verbindung zu hemmen. Dieser niedrige pH-Wert ist ungünstig sowohl unter dem Aspekt der Anwendung (Korrosion) wie auch pflanzenphysiologisch, weil die in die Pflanze gelangende 2-Chloräthylphosphonsäure nicht nur die gewünschte lokale Wirkung ausübt, sondern resorbiert wird und durch ihre systemische Wirkung noch im folgenden Jahr die Knospen schädigt. Bei höherem pH-Wert ist die Lösung nicht stabil.

30 Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, dass die 2-Chloräthylphosphonsäure mit Cyclodextrinen kristalline, stabile Einschlusverbindungen bildet, die in fester Form unbegrenzt lagerfähig sind und vor der Anwendung einfach aufgelöst werden müssen.

35 Gegenstand der Erfindung sind daher 2-Chloräthylphosphonsäure enthaltende Cyclodextrinverbindungen. Die erfindungsgemäßen enthalten vorzugsweise 10-30% 2-Chloräthylphosphonsäure.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur 40 Herstellung von Einschlusverbindungen der 2-Chloräthylphosphonsäure. Für das Verfahren ist kennzeichnend, dass man 1 Gew.-Teil α -Cyclodextrin oder β -Cyclodextrin oder γ -Cyclodextrin oder deren im beliebigen Verhältnis bereitetes Gemisch oder das Gemisch eines oder mehrerer dieser Cyclodextrine mit linearen Dextrinen und/oder mit zum Teil abgebauter Stärke in Gegenwart von Wasser und/oder in Gegenwart eines mit Wasser mischbaren Lösungsmittels mit 45 0,05-0,4 Gew.-Teilen 2-Chloräthylphosphonsäure kontaktiert und gewünschtenfalls den die 2-Chloräthylphosphonsäure enthaltenden kristallinen Einschlusverbindungen isoliert.

Die Erfindung erstreckt sich auch auf die Anwendung der erfindungsgemäßen Einschlusverbindungen zur Regulierung des Pflanzenwachstums.

50 Es wurde festgestellt, dass das erfindungsgemäße Produkt – wird es auf die Oberfläche der Pflanze aufgebracht – in Gegenwart von Wasser einer Migration unterliegt, auf diese Weise in die Gewebe und Organe der Pflanze gelangt und das die eigentliche wachstumshormonelle Wirkung ausübende Äthylengas beim pH-Wert der Zelle freigesetzt wird. Das verzögerte, retardierte Wesen dieses Prozesses gewährleistet die für die biologische Antwortreaktion erforderliche anhaltende Äthylenwirkung.

Die Anwendung der erfundungsgemäßen Verbindungen ist nicht auf die Reifebeschleunigung während der Lagerung (Schaffung eines Lagerraumes mit hohem Gehalt an Äthylengas) begrenzt. Durch richtige Wahl der Anwendungsweise, des Zeitpunktes und des Zweckes kann der gesamte Blüte- und Fruchtbildungsprozess der lebenden, wachsenden Pflanze reguliert werden. Die erfundungsgemäßen Einschlussverbindungen können zum Beispiel vorteilhaft zur Stimulierung des Keimens (dragiertes Saatgut), ferner zur Reifebeschleunigung und zur Ertragssteigerung eingesetzt werden.

Die erfundungsgemäßen Einschlussverbindungen können auch zusammen mit sonstigen Pflanzenwachstumsregulatoren, sei es gleichzeitig oder nacheinander, verwendet werden.

Zur Herstellung der Verbindungen geht man zweckmäßig so vor, dass man ein Cyclodextrin oder mehrere Cyclodextrine oder deren mit linearen Dextrinen bereitete Gemische oder deren wässrige Lösungen mit der wässrigen oder mit einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel bereiteten Lösung der 2-Chloräthylphosphonsäure versetzt. Man kann auch zu der wässrigen Lösung der Cyclodextrine oder der wässrigen Lösung des Gemisches aus Cyclodextrinen und linearen Dextrinen die mit einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel bereitete Lösung der 2-Chloräthylphosphonsäure geben. Als Lösungsmittel kommen Alkohole niederen Molekulargewichts, Glycole, Ketone usw. in Frage. Geeignete Lösungsmittel sind zum Beispiel Äthanol, Aceton, Propylenglycol, Propanol, Isopropanol. Um die Wasserlöslichkeit des verwendeten Lösungsmittels zu erhöhen, können der Lösung auch Lösungsmittler oder oberflächenaktive Mittel zugesetzt werden.

Die Erfindung wird an Hand der folgenden Beispiele näher erläutert, ist jedoch nicht auf diese Beispiele beschränkt. Die in den Beispielen angegebenen Daten der Titration nach Volhard sind folgende: Menge des gefundenen Chlors → die daraus berechnete Menge des Äthylens → die dieser entsprechende Menge an 2-Chloräthylphosphonsäure → die daraus berechnete Menge des Cyclodextrins.

Beispiel 1

Mit destilliertem Wasser wird bei 70–80°C eine 50%ige α -Cyclodextrinlösung bereitet. Unter intensivem Rühren wird zu der Lösung ein identisches Volumen 2-Chloräthylphosphonsäurelösung gegeben, die aus 40 g 2-Chloräthylphosphonsäure, 40 g Wasser und 60 g Propylenglycol bereitet wurde. Die Lösung wird unter Rühren abgekühlt. Das ausgeschiedene Produkt wird abfiltriert und getrocknet. Das kristalline Produkt ist der im Verhältnis 1:2–2,7 gebildete Komplex des α -Cyclodextrins mit 2-Chloräthylphosphonsäure. Die Substanz ist schwach grünlich, gut pulverisierbar und im pulverisierten Zustand ein weisses, feines Kristallpulver. Auf das Gewicht des eingesetzten α -Cyclodextrins beträgt die Ausbeute 104%.

Analysen:

Gehalt an freien Chloridionen (nach Volhard): 0%.

Gebundener Chlorgehalt nach einstündigem Kochen in 1 n Kalilauge (nach Volhard): 7,03%. Die daraus berechnete Zusammensetzung der Verbindung:

(7,03% Cl → 5,55% Äthilen → 28,6% 2-Chloräthylphosphonsäure → 2,7 Mol berechnet): 2,7 Mol 2-Chloräthylphosphonsäure/1 Mol α -Cyclodextrin.

Auf der Basis des Äthylengehaltes:

Durch zersetzungskinetische Untersuchungen mit dem Warburg-Gerät wurde die Menge des entstehenden Äthylengases bestimmt: 745 μ l Äthilen/20 mg Verbindung. Demnach hat der Komplex die Zusammensetzung: 2 Mol 2-Chloräthyl-

phosphonsäure: 1 Mol α -Cyclodextrin. Unter Berücksichtigung dieses Einschlussverhältnisses ergibt sich die Ausbeute zu 80,2%.

Das Röntgendiffraktionsdiagramm des pulverisierten Produktes zeigt nur bei 20,0° ein bedeutendes Reflexionsmaximum, während α -Cyclodextrin bei 20 = 11,7, 12,3, 13,5, 14,3, 21,8 scharfe Reflexionspeaks zeigt.

Bei Untersuchung der im Warburg-Gerät gemessenen Äthilenentwicklung als Funktion der Zeit können die für die Zersetzungskinematik der 2-Chloräthylphosphonsäure charakteristischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erster Ordnung berechnet werden. In der Tabelle I ist dargestellt, in welchem Masse in wässriger Lösung die Gegenwart des Cyclodextrins die Bildung des Äthylens bei 27°C beschleunigt.

Tabelle I

pH	Verbindung k (min^{-1})	2-Chloräthylphosphonsäure k' (min^{-1})	k/k'
20			
6,64	$9,2 \times 10^{-5}$	$7,6 \times 10^{-5}$	1,21
8,04	$36,8 \times 10^{-5}$	$26,9 \times 10^{-5}$	1,36
11	$138,2 \times 10^{-5}$	$86,0 \times 10^{-5}$	1,60
25			

Beispiel 2

Aus β -Cyclodextrin wird bei 80–90°C mit destilliertem Wasser eine 30%ige Lösung bereitet. Unter intensivem Rühren wird ein identisches Volumen der gemäß Beispiel 1 bereiteten 2-Chloräthylphosphonsäurelösung zugegeben. Die Lösung wird unter Rühren gekühlt. Am nächsten Tag wird der ausgeschiedene Komplex kalt abfiltriert, mit der Mutterlauge gewaschen und dann getrocknet. Das Produkt ist grünlich und leicht pulverisierbar. Das Pulver ist ein weisser, feiner Kristallstaub. Auf die verwendete Cyclodextrinmenge bezogen beträgt die Ausbeute 60–70%.

Gemäß der in Beispiel 1 beschriebenen Analyse hat die Verbindung folgende Zusammensetzung: 1,15–1,2 Mol 2-Chloräthylphosphonsäure: 1 Mol β -Cyclodextrin.

Beispiel 3

Ähnlich wie in Beispiel 1 beschrieben wird aus einer 30%igen γ -Cyclodextrinlösung ein γ -Cyclodextrin-2-Chloräthylphosphonsäure-Komplex hergestellt, der nach der Volhard-Analyse die Zusammensetzung 2,4 Mol 2-Chloräthylphosphonsäure: 1 Mol γ -Cyclodextrin aufweist.

Beispiel 4

Ausgehend von Stärke wird unter Verwendung des aus der Kultur von *Bacillus macerans* gewonnenen Enzyms Cyclodextrintransglycosilase ein Cyclodextrin enthaltendes rohes Konversionsgemisch hergestellt. Das Gemisch enthält etwa 40–48% partiell abgebauten Stärke, lineare Dextrine, 38–42% β -Cyclodextrin, 2–10% α -Cyclodextrin und 4–10% γ -Cyclodextrin.

Aus einem neben 6 Teilen β -Cyclodextrin 2 Teile α - und 2 Teile γ -Cyclodextrin enthaltenden rohen Umsetzungsgemisch wird bei 50°C eine 30%ige wässrige Lösung bereitet. Zu dieser Lösung wird die Lösung von auf die Gesamtmenge Cyclodextrin bezogen 20% 2-Chloräthylphosphonsäure in wässrigem Propylenglycol gegeben. Am nächsten Tag haben sich der Einschlussverbindung der 2-Chloräthylphosphonsäure und mit diesem zusammen teilweise auch die linearen Dextrine ausgeschieden. Der Gehalt des Produktes an 2-Chloräthylphosphonsäure beträgt (nach Volhard) 18%.

Beispiel 5

Bei der Herstellung von β -Cyclodextrin enthält, nachdem die nur partiell abgebaute Stärke beziehungsweise die linearen Dextrine durch Ausfällen entfernt wurden, die Mutterlauge der ersten Kristallisation des Produktes das α -, β - und β -Cyclodextrin in etwa gleichen Mengen. Diese Mutterlauge war bisher ein Abfallprodukt und wurde verworfen. Sie kann jedoch auf folgende Weise verwertet werden: die Mutterlauge der ersten Kristallisation des β -Cyclodextrins wird im Vakuum auf 20% Trockensubstanzgehalt eingedampft. Zu 100 Liter dieser eingedickten Lauge werden 15 Liter 40%ige wässrige 2-Chloräthylphosphonsäurelösung gegeben. Das Gemisch wird unter Rühren gekühlt. Anderntags wird das Produkt abfiltriert und getrocknet. 21 kg eines weissen Pulvers werden erhalten, das nach Volhard 20,2% 2-Chloräthylphosphonsäure enthält.

Beispiel 6

1000 g β -Cyclodextrin werden im Mörser oder in einem Kneter mit 250 ml der vorher auf 0°C gekühlten 2-Chloräthylphosphonsäurelösung gemäss Beispiel 1 gründlich homogenisiert. Das Gemisch wird im Trockenschrank bei maximal 60°C einen Tag lang getrocknet. Eine weisse, kristalline Substanz wird erhalten, die 10,2% 2-Chloräthylphosphonsäure enthält. Unter Berücksichtigung des Feuchtegehaltes beträgt das Verhältnis von 2-Chloräthylphosphonsäure: β -Cyclodextrin = 1:1.

Beispiel 7

Aus «rohem» β -Cyclodextrin (nicht mit Aktivkohle geklärt, enthält 90% β -Cyclodextrin, 4% α - und 4% γ -Cyclodextrin sowie 2% lineare Dextrine) wird auf folgende Weise eine Einschlussverbindung mit 2-Chloräthylphosphonsäure hergestellt: 1000 g des rohen β -Cyclodextrins werden mit 250 ml der vorher auf 0°C gekühlten, gemäss Beispiel 1 hergestellten 2-Chloräthylphosphonsäurelösung gründlich homogenisiert. Das Gemisch wird im Trockenschrank bei 60°C getrocknet. Das Produkt ist grauweiss, kristallin und enthält 10% 2-Chloräthylphosphonsäure.

Beispiel 8

100 g Cyclodextringemisch, welches 60% α -, 20% β - und 20% γ -Cyclodextrin enthält, werden mit der Lösung von 10 g 2-Chloräthylphosphonsäure in 20 ml Wasser und 10 ml Äthanol in einem Mörser homogenisiert. Dabei verdunstet ein Teil des Äthans. Die erhaltene feuchte Substanz wird im Vakuumtrockenschrank bei 50°C einen Tag lang getrocknet. Das erhaltene weisse kristalline Produkt ist das Gemisch der Einschlussverbindungen von α -, β -, und γ -Cyclodextrin mit 2-Chloräthylphosphonsäure. Der durchschnittliche Gehalt an 2-Chloräthylphosphonsäure beträgt 12%, der Feuchtegehalt 6%.

Beispiel 9

100 g β -Cyclodextrin werden mit 25 ml der gemäss Beispiel 1 hergestellten 2-Chloräthylphosphonsäurelösung in einem auf unter 4°C gekühlten Mörser gründlich homogenisiert. Die Substanz wird in einem Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet. Das trockene Produkt enthält 9,3% 2-Chloräthylphosphonsäure. Dieses Produkt wird erneut in den Mörser gegeben und mit weiteren 15 ml kalter, 40%iger 2-Chloräthylphosphonsäurelösung und 10 ml Aceton homogenisiert. Das feuchte Material wird erneut getrocknet. Die erhaltene β -Cyclodextrinverbindung enthält 15% 2-Chloräthylphosphonsäure.

Beispiel 10

Stimulierung des Keimens von dragierten Selleriesamen mit Ethrel-Cyclodextrin.

Die Einschlussverbindung kann an sich oder zusammen mit anderen Wachstumsregulatoren vorteilhaft zur Stimulierung des Keimens von schlecht keimenden dragierten Selleriesamen, zur Erhöhung des prozentualen Auflaufens und zum Erzielen eines einheitlichen Pflanzenbestandes verwendet werden.

Selleriesamen wurde auf die übliche Weise dragiert, jedoch wurden der Dragiermasse (festes Pulver) etwa 0,5% des gemäss Beispiel 1 hergestellten Komplexes zugesetzt. Der auf diese Weise dragierte Samen kann über Monate gelagert werden, ohne dass die potentielle Äthylenfreisetzung schwächer würde. Das auf diese Weise behandelte Saatgut korrodiert – im Gegensatz zu der an sich angewendeten stark sauer reagierenden Säure – die maschinellen Vorrichtungen nicht.

Aus der Literatur (Improving the performance of pelleted celery seeds with growth regulator treatments, Acta Hort. Tech. Commun. ISHS, The Hague 1978, 83, 235-243) ist zur Stimulierung der Keimung von Selleriesamen eine kombinierte Behandlung mit mehreren Wachstumshormonen bekannt. Bei diesen Verfahren wird das Saatgut üblicherweise 48 Stunden lang in Gibberellinsäure- und 2-Chloräthylphosphonsäurelösung eingeweicht, dann getrocknet und anschliessend dragiert, was umständlich und zeitraubend ist. Demgegenüber ist es viel einfacher, den Wirkstoff in die Dragiermasse einzumischen, das Saatgut damit zu dragen und das auf diese Weise dragierte Saatgut mit Gibberellinsäurelösung zu behandeln.

Beispiel A

Die mit der Verbindung gemäss Beispiel 1 auf die im Beispiel 10 beschriebene Weise dragierten Selleriesamenkörner werden in einer Petrischale in der wässrigen Lösung von Gibberellinsäure (100 ppm) im Dunkeln bei 25°C gekeimt. Die folgende Tabelle zeigt für verschiedene Behandlungen, wieviel Prozent der Samen auskeimten.

Behandlung	Keimungs% nach		
	8	12	20 Tagen
unbehandelt	-	-	-
in Gibberellinsäurelösung	60	60	60
eingeweicht			
normal dragiert	-	-	-
mit Verbindung gemäss Beispiel 1	-	-	-
dragiert			
mit Verbindung gemäss Beispiel 1	10	20	20
dragiert und in Gibberellinsäurelösung eingeweicht			

Beispiel B

Mit der Verbindung gemäss Beispiel 2 dragiertes Selleriesaatgut wurde im Vakuumtrockenschrank bei 100°C 2 Stunden lang getrocknet, wobei das Saatgut 50% seines normalen Wassergehaltes verlor. Das Saatgut wurde in Petrischalen im Dunkeln bei 25°C in wässriger Gibberellinsäurelösung der Konzentration 100 ppm gekeimt. Die folgende Tabelle zeigt, dass die Keimfähigkeit durch diese Behandlung erhöht werden kann.

Behandlung	Keimungs% nach		
	8	12	20 Tagen
mit Verbindung gem. Beispiel 2 dragiert, nicht getrocknet + Gibberellinsäure	10	20	20
mit Verbindung gem. Beispiel 2 dragiert, getrocknet + Gibberellinsäure	10	40	40

Beispiel 11

Mit dem Produkt gemäss Beispiel 6 wurden zum Nachweis der Äthylenwirkung folgende biologische Versuche vorgenommen.

a) Zur Messung der endogenen Äthylenproduktion pflanzlicher Gewebe wurde die Methode von Tétényi (Bot. Közl. 63:2, 89-94, 1977) angewendet. Zu diesem Zweck wurden die mit Peroxyd desinfizierten Samen von *Pisum sativum* L.cv. Rheinischer Zwerg 48 Stunden lang im Dunkeln bei 27°C gekeimt. Für die Untersuchung wurde die ihrer Keimblätter beraubte Keimachse präpariert. 10 Keimachsen wurden in eine Phiole von 5 ml Volumen eingebracht, die feuchte Filterpapierstreifen enthielt. Die Phiole wurden mit Gummikappen doppelt verschlossen. Von dem in diesem geschlossenen Raum von den Geweben innerhalb von 24 Stunden ausgeschiedenen Äthylengas wurden Gasproben von 1 ml Volumen direkt in den Gaschromatographen injiziert.

Die Messungen wurden mit einem Gaschromatographen Jeol 810 (ausgerüstet mit einem Flammenionisationsdetektor) vorgenommen. Die Parameter waren folgende: Masse der Kolonne \varnothing 3 mm x 3 m, Glas. Füllung: 10% DECS. Chrom. W. 60/80 Mesh. Temperatur: im Kolonnenraum 50°C, im Injektionsblock 130°C, beim Detektor 100°C. Schleppgas: Stickstoff 20 ml/min. Zur Identifizierung und Messung des in der Pflanze gebildeten Äthylengases wurde ein Standard aus der Äthylengasflasche benutzt und von diesem eine Kalibrationskurve aufgenommen.

Zu der Messung wurde dreierlei auf verschiedene Weise vorbereitetes Material benutzt. Die die Kontrolle bildenden Keime wurden nach ihrer Präparation unmittelbar in die Gefäße eingebracht (A). Ein anderer Teil der Keime wurde in den Kristallen des Komplexes gewälzt und mit den an der Oberfläche haftenden Kristallen zusammen in die Gefäße eingebracht (B). Der dritte Teil der Keime wurde zusammen mit feuchten Filterpapierstreifen, an denen Komplexkristalle hafteten, in die Gefäße eingebracht (C).

Nur die aus den Gefäßen der Gruppe B genommenen Gasproben zeigten ein Äthylenpeak (38-40 Gamma C₂H₂/10 Keime .24 h). Das beweist, dass die aus der Einschlusverbindung freigesetzte 2-Chloräthylphosphonsäure oder der Einschlusverbindung selbst in die lebenden Gewebe gelangten und sich dort, beim pH-Wert der Zelle unter physiologischen Bedingungen das Äthylengas bildet.

b) In einer Phytobox wurden unter Standardbedingungen (Floralux Fx Leuchtröhren, 4000 lux, Photoperiode 12 h) Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris* L.cv. Juliska) in Kunststoffschalen der Masse 10x10 cm gezogen. Die Pflanzen standen in gewaschenem Sand in Dreiergruppen. Die Pflanzen wurden dekapitiert und die auf dem angewurzelten Teil verbleibenden ersten Laubblätter mit der Einschlusverbindung eingestäubt. Auf der Blattoberfläche verblieb die anhaftende Menge der Substanz.

Als Kontrolle dienten unbehandelte (in Wasser getauchte)

und ferner in die Lösung eines handelsüblichen 2-Chloräthylphosphonsäureproduktes getauchte bewurzelte Pflanzen mit den ersten Laubblättern. Von den auch weiterhin in der Phytobox gehaltenen Pflanzen zeigten nur die mit dem Komplex bestäubten nach 36 Stunden völlige Abszission. Die Blätter der Kontrollpflanzen fielen nicht ab.

Dies zeigt, dass der Komplex in irgend einer Weise durch die Blattoberfläche in die Pflanze eingedrungen und an die entsprechende Stelle der Pflanze (Blattansatz) gelangt ist. Das in den pflanzlichen Geweben beim pH der Zelle freierwerdende Äthylen verursachte die Abszission.

Die Tatsache, dass bei der in die Lösung von 2-Chloräthylphosphonsäure getauchten Kontrolle keine Abszission zu beobachten war, lässt darauf schliessen, dass durch das Bestäuben mit der Einschlusverbindung eine stärkere Äthylenwirkung erreicht werden kann als mit der Menge Wirkstoff, die durch einmaliges Tauchen auf die Blattoberfläche aufgebracht werden kann. (Es sei darauf hingewiesen, dass die angewendete 2-Chloräthylphosphonsäure-Konzentration 10 - 10⁻² M - die grösste Konzentration ist, die noch ohne Schädigung des Blattgewebes toleriert wird.)

Beispiel 12

Zu einer üblichen Dragiermasse wurde auf das Gewicht des Saatgutes bezogen 1% des gemäss Beispiel 8 erhaltenen Komplexes gemischt. Im Ergebnis der im Freiland auf Kleinparzellen vorgenommenen Versuche stieg der Ertrag an Sellerie (Durchschnittsgewicht einer Staude) in folgender Weise an:

	Frischgewicht		Trockengewicht	
	g	+ %	g	+ %
35 Kontrolldragee	26,80	0	5,31	0
Dragée mit Chloräthylphosphonsäure	34,97	30,5	6,88	29,6
40 Einschlusverbindungsdragée	46,5	73,5	8,98	69,1

Beispiel 13

Reifebeschleunigung bei Gewürzpaprika.

Zur Reifebeschleunigung bei Gewürzpaprika können die Komplexe deshalb eingesetzt werden, weil das Äthylen aus ihnen langsam, aber andauernd freigesetzt wird und dadurch auch bei der beschleunigten Reife wirtschaftlicher und biologischer Reifegrad miteinander in Einklang stehen. (Es ist bekannt, dass bei der üblichen «Schnellreifung» durch Äthylenbehandlungen oft eine scheinbare «Reife» erzielt wird, während die biologische Reife (Färbung, Keimfähigkeit der Samen usw.) zurückbleibt. Durch Anwendung der Komplexe kann diese ungünstige Nebenwirkung zurückgedrängt werden, wodurch die Reifebeschleunigung gleichzeitig eine Qualitätsverbesserung bedeutet.

Die Versuche wurden auf Kleinparzellen in vier Wiederholungen vorgenommen, die Lage der Parzellen war zufällig. Mit der Behandlung wurde begonnen, als auf der Anbaufläche bei 20% der Pflanzen die Fruchtreife eingetreten war. Die Paprikaschoten wurden 10 Tage nach der Sprühbehandlung geerntet, als auf der Anbaufläche 50% der Schoten reif war. Die Ernte wurde gesammelt, getrocknet, das Fleisch der Schoten gemahlen und der Farbgehalt des Mahlgutes gemäss dem ungarischen Standard MSZ 9681/5-76 photometrisch bestimmt.

Die Behandlung selbst wurde mit dem gemäss Beispiel 8 hergestellten Verbindung vorgenommen. Pro Hektar wurden

3 Liter einer Lösung von 1200 ppm Konzentration verwendet, die vor dem Ausbringen auf 2400 ppm mit Wasser verdünnt wurde. Zum Vergleich wurde eine den gleichen Wirkstoffgehalt aufweisende wässrige Lösung von 2-Chloräthylphosphonsäure verwendet. Die Ergebnisse zeigt die folgende Tabelle.

	Gesamtfarbstoffgehalt	
	g/kg	%
Kontrollbehandlung mit 2-Chloräthylphosphonsäure	1,33	100
Behandlung mit der Verbindung gemäss Beispiel 8	1,85	139

Beispiel 14

Auf einer Tabaktrocknungsstation wurden die eingesammelten Tabakblätter, während sie in die Trockenrahmen eingelegt wurden, mit der 10%igen wässrigen Lösung der gemäss

5 Beispiel 8 hergestellten Komplexes eingesprüht, wobei auf 600 kg Tabakblätter 12 Liter Spritzbrühe Verwendung fanden. Der Tabak wurde bei 60–40°C getrocknet, bis die Blätter gleichmäßig gelb und in für die Weiterverarbeitung in der Tabakindustrie geeigneter Weise trocken waren. Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

10		Farbe		
		Zeit	Verteilung	Schattierung
	Kontrolle behandelt	6 Tage 4,5 Tage	«gemischt» gleichmäßig	dunkler hell

Beispiel 15

Aus 1 kg der gemäss Beispiel 8 erhaltenen Verbindung wird eine 0,24%ige wässrige Lösung bereitet. Die Lösung hat den pH-Wert 5. Die Lösung wird in ein Sprühgerät gefüllt und 20 auf das zu behandelnde Feld transportiert. Die Lösung wird gleichmäßig auf die zu behandelnden Pflanzen ausgebracht.