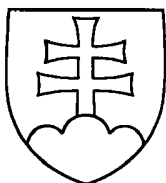


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

- (22) Dátum podania: 30.03.87
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 846 392, 017 150
(32) Dátum priority: 31.03.86, 04.03.87
(33) Krajina priority: US, US
(40) Dátum zverejnenia: 04.06.97
(86) Číslo PCT:

(21) Číslo dokumentu:

2195-87

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁶ :

A 01N 57/24

A 01N 57/22

A 01N 57/20

A 01N 57/08

A 01N 57/06

A 01N 57/04

A 01N 53/00

A 01N 41/04

A 01N 37/30

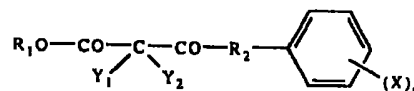
(71) Prihlasovateľ: Rhone Poulenc Inc., Monmouth Junction, NJ, US;

(72) Pôvodca vynálezu: See Raymond Michael, Franklinton, NC, US;
Fritz Charles David, Raleigh, NC, US;
Manning David Treadway, Cary, NC, US;
Wheeler Thomas Neil, Raleigh, NC, US;
Cooke Anson Richard, Durham, NC, US;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Prostriedok na reguláciu rastu rastlín**

(57) Anotácia:

Prostriedok na reguláciu rastu rastlín so synergickým účinkom, obsahujúci kyselinu 2-chlór-etylfosfónovú alebo etefón a derivát kyseliny malónovej všeobecného vzorca (I), v ktorom R₁ znamená atóm vodíka alebo C₁-C₃ alkylovú skupinu, Y₁ a Y₂ znamenajú atómy vodíka alebo Y₁ a Y₂ spoločne s atómom uhlíka, ku ktorému sú pripojené, tvoria cyklopropánovú alebo cyklobutánovú skupinu, R₂ znamená atóm kyslíka alebo skupinu NH, X znamená atóm halogénu, trifluór-metylovú skupinu alebo metylovú skupinu, n znamená číslo 0, 1, 2 alebo 3, pričom X sú rovnaké alebo rozdielne, pokiaľ n predstavuje číslo väčšie ako 1. Hmotnostný pomer uvedeného etefónu k uvedenému derivátu kyseliny malónovej je v rozmedzí od 1 : 50 do 50 : 1.



(I)

PROSTRIEDOK PRE REGULACIU RASTU RASTLIN

Oblasť techniky

Vynález sa týka prostriedku pre reguláciu rastu rastlín, konkrétne prostriedku na báze kyseliny 2-chlóretylfosfónovej (alebo etefónu) a derivátu kyseliny malónovej, ktorý prejavuje synergický účinok. U tohto prostriedku sa účinok dosahuje prostredníctvom reakcie alebo odozvy etylénového typu.

Doterajší stav techniky

Z doterajšieho stavu techniky sú už istú dobu známe tieto druhy látok, ktoré predstavujú regulátory rastu rastlín a u ktorých sa tieto regulačné účinky na rast rastlín dosahujú prostredníctvom etylénovej odozvy alebo reakcie etylénového typu, pričom medzi tieto účinky (alebo odozvy) patrí zvýšenie výnosov, oddelenie listia od ovocných plodov, podporenie kveteny a zvýšenie množstva plodov, zabránenie poľahnutiu, zvýšenie odolnosti voči chorobám a ďalšie iné podobné odozvy.

Medzi tieto látky, vyvolávajúce reakciu etylénového typu alebo odozvy na etylén, ktoré boli až doteraz používané na dosiahnutie určitých regulačných účinkov týkajúcich sa rastu rastlín, je možné zaradiť napríklad látky uvádzané v patentoch Spojených štátov amerických č. 3 879 188, 4 240 819, 4 352 869, 4 374 661 a 4 401 454, pričom určité ďalšie zlúčeniny na báze kyseliny 2-halogénmetánsulfónovej sú uvedené v patente Spojených štátov amerických č. 3 885 951, určité beta - chlórétánsulfínové a beta - brómetánsulfínové kyseliny a estery týchto látok sú uvádzané v patente Spojených štátov amerických č. 3 927 062, zmesi N-heterocyklických amidov a halogénalkylových silánov sú uvádzané v patente Spojených štátov amerických č. 4 332 612, zmesi N-heterocyklických amidov a 2-halogénetylsulfínátov sú uvádzané v patente Spojených štátov amerických č. 4 359 334 a účinky plynného etylénu sú uvádzané v publikácii Parihar, N. S., Hormonal Control of Plant Growth, str. 69 - 79 (1964).

Z doterajšieho stavu techniky je známa schopnosť určitých derivátov kyseliny malónovej dosahovať regulačný účinok na rast rastlín. V patente Spojených štátov amerických č. 3 072 473 sa popisujú kyseliny N-arylmalónové a estery a soli týchto kyselín, ďalej N,N'-diarylmalónamidy, N-alkyl-N-arylmalónamové kyseliny a soli a estery týchto kyselín a ďalej N,N'-dialkyl -N,N'-diarylmalónamidy, pričom o týchto zlúčeninách sa v tomto patente uvádza, že sú použiteľné ako vhodné regulátory rastu rastlín a ako herbicídne prostriedky. V japonskom patente č. 84 39 803 (z roku 1984) sa popisujú anilidové deriváty kyseliny malónovej, ktoré je možné použiť ako vhodné regulátory rastu rastlín. Vlastnosti, týkajúce sa schopnosti regulovať rast rastlín u substituovaných malónylaminoanilidov, sú uvedené v publikácii N. Shido a M. Kato, Meiji Daigaku Noogaku-bu Kenkyu Hokoku, vol. 63, str. 41 - 58 (1984).

Podstata vynálezu

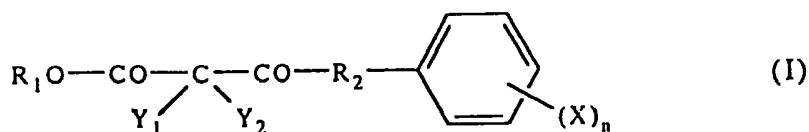
V týchto publikáciách podľa doterajšieho stavu techniky sa však nikde nepopisujú prostriedky pre reguláciu rastu rastlín, ktoré by obsahovali:

1. činidlo vyvolávajúce odozvu etylénového typu alebo etylénovú reakciu, a
2. derivát kyseliny malónovej,

ktoré sú predmetom uvedeného vynálezu, pričom tento prostriedok prejavuje synergický účinok pri regulovaní rastu rastlín.

Podstatu predmetného vynálezu teda predstavuje prostriedok pre reguláciu rastu rastlín, ktorého podstata spočíva v tom, že obsahuje:

- kyselinu 2-chlóretylfosfónovú alebo etefón, a
- derivát kyseliny malónovej všeobecného vzorca I:



v ktorom:

R_1 znamená atóm vodíka alebo alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 3 atómy uhlíka,

Y_1 a Y_2 znamenajú atómy vodíka, alebo

Y_1 a Y_2 spoločne s atómom uhlíka, ku ktorému sú pripojené, tvoria cyklopropánovú alebo cyklobutánovú skupinu,

R_2 znamená atóm kyslíka alebo skupinu NH,

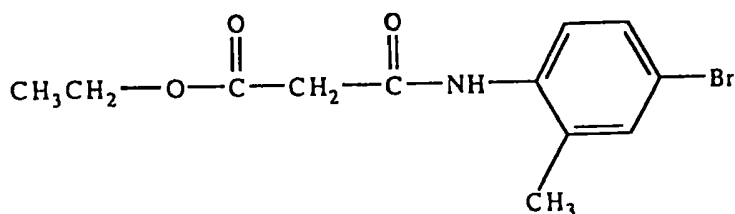
X znamená atóm halogénu, trifluórmetylovú skupinu alebo metylovú skupinu,

$\underline{n}$ znamená číslo 0, 1, 2 alebo 3,

pričom X sú rovnaké alebo rozdielne, pokiaľ $\underline{n}$ predstavuje číslo väčšie ako 1,

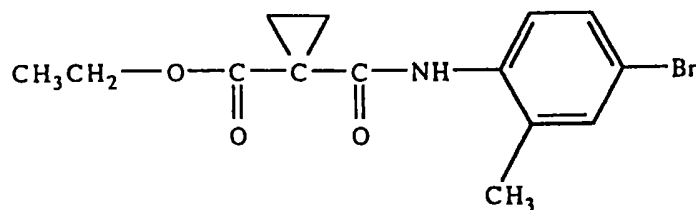
pričom hmotnostný pomer uvedeného etefónu k uvedenému derivátu kyseliny malónovej je v rozmedzí od 1 : 50 do 50 : 1, vo výhodnom vyhotovení v rozmedzí od 1 : 10 do 10 : 1.

Vo výhodnom vyhotovení sa vynález týka prostriedku pre reguláciu rastu rastlín, ktorého podstata spočíva v tom, že obsahuje kyselinu 2-chlóretylfosfónovú alebo etefón a derivát kyseliny malónovej všeobecného vzorca:

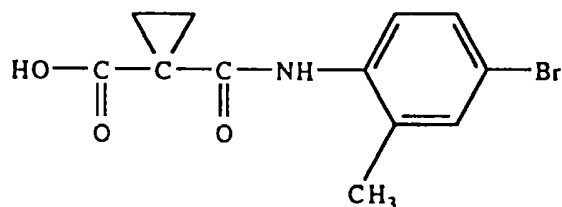


Podľa ďalšieho výhodného vyhotovenia sa vynález týka prostriedku pre reguláciu rastu rastlín, ktorého podstata spočíva v tom, že obsahuje kyselinu

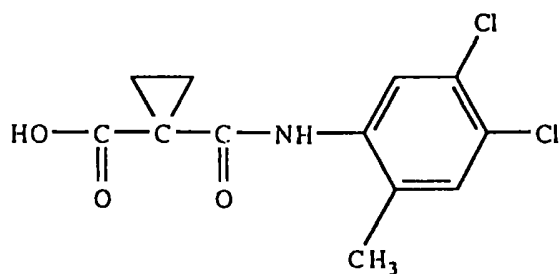
2-chlóretylfosfónovú alebo etefón a derivát kyseliny malónovej všeobecného vzorca:



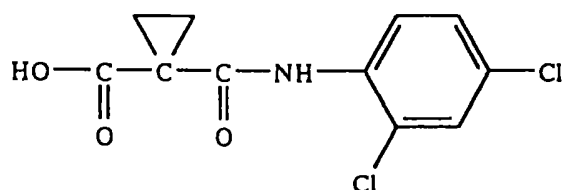
Podľa ďalšieho výhodného vyhotovenia sa vynález týka prostriedku pre reguláciu rastu rastlín, ktorého podstata spočíva v tom, že obsahuje kyselinu 2-chlóretylfosfónovú alebo etefón a derivát kyseliny malónovej všeobecného vzorca:



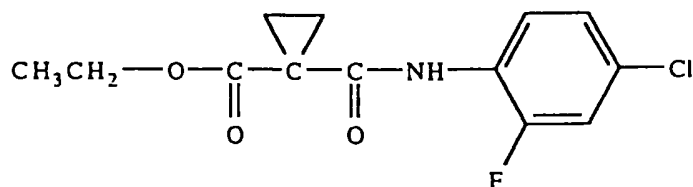
Podľa ďalšieho výhodného vyhotovenia sa vynález týka prostriedku pre reguláciu rastu rastlín, ktorého podstata spočíva v tom, že obsahuje kyselinu 2-chlóretylfosfónovú alebo etefón a derivát kyseliny malónovej všeobecného vzorca:



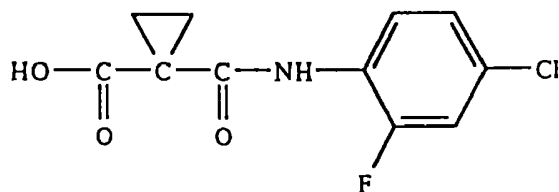
Podľa ďalšieho výhodného vyhotovenia sa vynález týka prostriedku pre reguláciu rastu rastlín, ktorého podstata spočíva v tom, že obsahuje kyselinu 2-chlóretylfosfónovú alebo etefón a derivát kyseliny malónovej všeobecného vzorca:



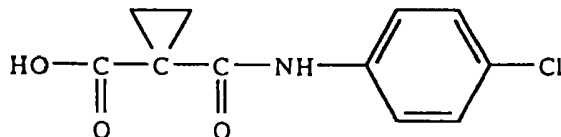
Podľa ďalšieho výhodného vyhotovenia sa vynález týka prostriedku pre reguláciu rastu rastlín, ktorého podstata spočíva v tom, že obsahuje kyselinu 2-chlóretylfosfónovú alebo etefón a derivát kyseliny malónovej všeobecného vzorca:



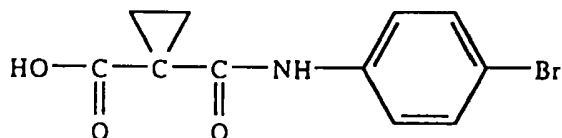
Podľa ďalšieho výhodného vyhotovenia sa vynález týka prostriedku pre reguláciu rastu rastlín, ktorého podstata spočíva v tom, že obsahuje kyselinu 2-chlóretylfosfónovú alebo etefón a derivát kyseliny malónovej všeobecného vzorca:



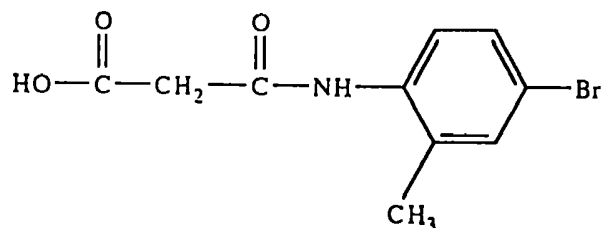
Podľa ďalšieho výhodného vyhotovenia sa vynález týka prostriedku pre reguláciu rastu rastlín, ktorého podstata spočíva v tom, že obsahuje kyselinu 2-chlóretylfosfónovú alebo etefón a derivát kyseliny malónovej všeobecného vzorca:



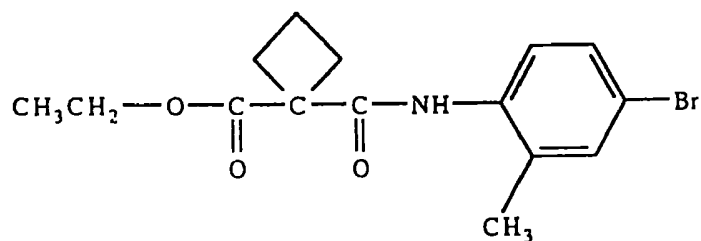
Podľa ďalšieho výhodného vyhotovenia sa vynález týka prostriedku pre reguláciu rastu rastlín, ktorého podstata spočíva v tom, že obsahuje kyselinu 2-chlóretylfosfónovú alebo etefón a derivát kyseliny malónovej všeobecného vzorca:



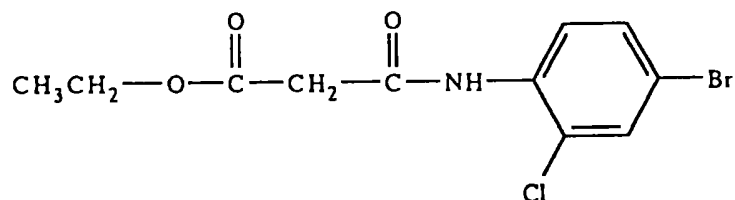
Podľa ďalšieho výhodného vyhotovenia sa vynález týka prostriedku pre reguláciu rastu rastlín, ktorého podstata spočíva v tom, že obsahuje kyselinu 2-chlóretylfosfónovú alebo etefón a derivát kyseliny malónovej všeobecného vzorca:



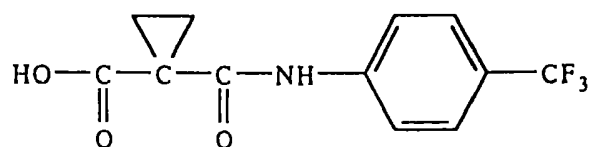
Podľa ďalšieho výhodného vyhotovenia sa vynález týka prostriedku pre reguláciu rastu rastlín, ktorého podstata spočíva v tom, že obsahuje kyselinu 2-chlóretylfosfónovú alebo etefón a derivát kyseliny malónovej všeobecného vzorca:



Podľa ďalšieho výhodného vyhotovenia sa vynález týka prostriedku pre reguláciu rastu rastlín, ktorého podstata spočíva v tom, že obsahuje kyselinu 2-chlóretylfosfónovú alebo etefón a derivát kyseliny malónovej všeobecného vzorca:



Podľa ďalšieho výhodného vyhotovenia sa vynález týka prostriedku pre reguláciu rastu rastlín, ktorého podstata spočíva v tom, že obsahuje kyselinu 2-chlóretylfosfónovú alebo etefón a derivát kyseliny malónovej všeobecného vzorca:



Vo výhodnom vyhotovení podľa vynálezu je v uvedených prostriedkoch derivát kyseliny malónovej vo forme soli. Tento derivát soli je výhodne vybraný zo súboru obsahujúceho alkalickú soľ, soľ alkalickéj zeminy, soľ amónnu, alkylamónnu, polyalkylamónnu, hydroxyalkylamónnu, poly(hydroxyalkyl)amónnu, ako i ich zmesi.

Prostriedok, ktorý tvorí podstatu tohto vynálezu, má väčší účinok pri regulovaní rastu rastlín, než aký zodpovedá súčtu účinkov regulujúcich rast rastlín v prípade použitia samotného etefónu a samotného derivátu kyseliny malónovej.

Podstatu tohto vynálezu teda tvorí prostriedok pre reguláciu rastu rastlín, ktorý vyvoláva stimulujúcu synergickú odozvu (alebo účinok), pomocou ktorej sa dosiahne regulácia rastu rastlín, pričom táto odozva predstavuje odozvu etylénového typu alebo etylénovú odozvu. Tento účinok sa dosiahne použitím prostriedku podľa vynálezu so synergickým regulačným účinkom na rast rastlín v mieste výskytu týchto rastlín.

Prostriedok regulujúci rast rastlín prejavuje synergický účinok svojich jednotlivých zložiek, a preto sa v popise tohto vynálezu v niektorých prípadoch označuje tento prostriedok ako "synergický prostriedok regulujúci rast rastlín" alebo iba len "synergický prostriedok". Všetky tieto pojmy sú ekvivalentné a označujú prostriedok pre reguláciu rastu rastlín so synergickým účinkom alebo so synergickým pôsobením zložiek tvoriacich tento prostriedok.

Termínom "prostriedok vyvolávajúci odozvu na etylén alebo etylénový účinok" alebo inak "prostriedok s odozvou etylénového typu alebo účinkom etylénového typu" je v popise tohto vynálezu myslená kyselina 2-chlóretylfosfónová, ktorá je známa rovnako pod triviálnym označením etefón. Toto označenie pre uvedenú chemickú zlúčeninu je používané preto, aby bol zdôraznený charakter účinku, ktorý prejavuje na rastliny. Termíny "prostriedok vyvolávajúci odozvu alebo účinok na etylén" alebo "prostriedok s odozvou alebo účinkom etylénového typu", kyselina 2-chlóretylfosfónová a etefón sú navzájom ekvivalentné a zameniteľné.

Deriváty kyseliny malónovej, ktoré sú súhrnne charakterizované vyššie uvedeným všeobecným vzorcom I a rovnako i východiskové látky používané pri ich výrobe, je možné pripraviť podľa zvyčajných metód bežne známych z doterajšieho stavu techniky, pričom rad týchto zlúčenín je dostupný i z iných zdrojov, napríklad sa tieto zlúčeniny bežne vyskytujú na trhu.

Nové deriváty kyseliny malónovej, ktoré spadajú do rozsahu vyššie uvedeného všeobecného vzorca I sú popisované v patente Spojených štátov amerických č. 5 292 937. Tieto nové deriváty je možné pripraviť z vhodných východiskových látok a za použitia vhodných metód známych z doterajšieho stavu techniky.

Ako príklad postupov, ktoré je možné použiť pre prípravu týchto derivátov kyseliny malónovej, ktoré sú v rozsahu vyššie uvedeného všeobecného vzorca I a pre získanie medziproduktov používaných pri tejto príprave, je možné uviesť metódy popisované v nasledujúcich publikáciách: Richter, G. H., Textbook of Organic Chemistry, 3. vyd., John Wiley and Sons, New York, str. 486; Breslow, D. S. a kol., Journ. Amer. Chem. Soc., 66, 1286 - 1288 (1944); Svendsen A. a Boll, P. M., Jour. Org. Chem. 40, 1927 - 1932 (1975); Sen, A. K. a Sengupta, P., J. Ind. Chem. Soc. 46, 9, 857 - 859 (1969); Thiers, R. a Van Dormael, A., Bull. Soc. Chim. Belg. 61, 245 - 252 (1952); Brown, R. F. C., Austral. Journ. of Chem. 8, 121 - 124 (1955); patent Spojených štátov amerických č. 3 951 996, patent Veľkej Británie č. 1 374 900, C. I., Revue Romaine de Chimie 25, 3, 403 - 405 (1980); Weiner, N., Org. Syn. Coll., vol. II, 279 - 282 (1950); 6. vyd., John Wiley and Sons, New York; Block Jr., Paul, Org. Synt. Coll., vol. V, 381 - 383 (1973), John Wiley and Sons, New York; Reliquet, F. a kol., Phos. and Sulfur, 24, 279 - 289 (1985); Palmer, C. S. a McWherter, P. W., Org. Syn. Coll., vol. I, 245 - 246 (1951); 2. ed., John Wiley and Sons, New York; Staudinger, H. a Becker, H., Berichte 50, 1016 - 1024 (1917); Purrington, S. T. a Jones, W. A., J. Org. Chem. 48, 761 - 762 (1983); Kitazume, T. a kol., Chem. Letters (1984) 1811 - 1814; Wolff, I. A. a kol., Synthesis (1984), 732 - 734, Zambito, A. J. a Howe, E. E., Org. Syn. Coll., vol. V, 373 - 375 (1973), John Wiley and Sons, New York; a Hartung, W. H. a kol., Org. Syn. Coll., vol. V, 376 - 378, John Wiley and Sons, New York.

Ako ďalšie ilustračné príklady postupu prípravy rôznych derivátov kyseliny malónovej, ktoré spadajú do rozsahu uvedeného všeobecného vzorca I a postupu prípravy medziproduktov používaných pri tejto prípravy, je možné uviesť napríklad nasledujúce publikácie: Rathke, M. W. a Cowan, P. J., J. Org. Chem. 50, 2622 - 2624 (1985); Fones, W. S., Org. Syn. Coll., vol. IV, 293 (1963), John Wiley and Sons, New York, Gompper, R. a Topfl, W., Chem. Ber. 95, 2861 - 2870 (1962); Gompper, R. a Kunz, R., Chem. Ber., 99, 2900 - 2904 (1966); Ono, N. a kol., J. Org. Chem. 50, 2807 - 2809 (1985); patent Spojených štátov amerických č. 4 154 952, Blankenship, C. a Paquette, L. A., Synt. Comm. 14, 11, 983 - 987 (1984); Baldwin, J. E. a kol., Tet. Lett. 26, 4, 481 - 484 (1985); Kawabata, N. a kol., Bull. Chem. Soc. Jpn. 55, 8, 2687 - 2688 (1982); Bodanszky, M. a du Vignaud, V., J. Am. Chem. Soc. 81, 5688 - 5691 (1959); Neelakantan, S. a kol., Tetrahedron 21, 3531 - 3536 (1965); patent Spojených štátov amerických č. 4 020 099; publikovaná japonská patentová prihláška č. 148 726 (1979); Fuson, R. C., Advanced Organic Chemistry, str. 202 (1950), John Wiley and Sons, New York, Duty, R. C., Anal. Chem. 49, 6, 743 - 746 (1977); Korner, G., Contradi, Atti acad. Lincei 22, I, 823 - 836 (C. A. 8, 73 (1914)); Schimelphenig, C. W., J. Chem. Soc. Perk. Trans. I, 1977, 10, 1129 - 1131, Kim, Y. S. a kol., Taehan Hwahak Hoechi 18, 4, 278 - 288 (1974), patent Spolkovej republiky Nemecko č. 2 449 285, patent Spojených štátov amerických č. 3 962 336 a patent Spojených štátov amerických č. 3 992 189.

Synergicky pôsobiaci prostriedok pre reguláciu rastu rastlín podľa uvedeného vynálezu prejavuje rôznorodé vlastnosti a účinky pri tejto regulácii rastu rastlín, čo závisí od konkrétnej použitej účinnej látky, od použitej koncentrácie, od použitej formy prostriedku a od ošetrovanej rastliny.

Najmä je výhodné použiť tento synergický prostriedok pre reguláciu rastu rastlín podľa vynálezu na fazuľu obecnú, bavlník alebo tabak za účelom vykonania defoliácie, potlačenia rastu alebo naopak, dosiahnutie opätovného rastu a rovnako i na urýchlenie dozrievania. Avšak prostriedky pre reguláciu rastu rastlín nie sú podľa tohto vynálezu obmedzené iba na uvedené rastliny a na vyššie uvedené druhy použitia a vyvolanie etylénovej odozvy alebo

účinku etylénového typu, ale tento účinok možno dosiahnuť i u iných rastlín a rovnako možno dosiahnuť i odozvy iného druhu ako bežne známe a pokladané za tradičné.

Čo sa týka používaných termínov "metóda regulácie rastu rastlín", "spôsob regulácie rastu rastlín" alebo použitie termínu "rastová regulácia" alebo "regulátor rastu rastlín" alebo iných podobných termínov obsahujúcich v podstate termín "regulovať", potom je potrebné uviesť, že sa týmito termínmi myslia rôzne účinky na rastliny, pričom snahou je zlepšiť určité charakteristiky rastlín, na rozdiel od herbicídneho účinku, ktorého cieľom je zničenie rastliny.

Vzhľadom k vyššie uvedenému sa synergické prostriedky pre reguláciu rastu rastlín podľa uvedeného vynálezu používajú v množstve, ktoré nie je fytotoxické pre ošetrované rastliny.

Avšak v niektorých prípadoch je možné synergické prostriedky pre regulovanie rastu rastlín podľa uvedeného vynálezu použiť i v zmysle herbicídnych látok, ako je to napríklad v prípade stimulácie rastu prezimujúcich oddenkov, pri ktorom je účelom dosiahnuť väčšiu citlivosť takých oddenkov na pôsobenie vlastných herbicídnych látok. Avšak ani v týchto prípadoch nie je možné pokladať tieto prostriedky podľa uvedeného vynálezu ako také za herbicídne látky, lebo v týchto prípadoch promotujú rast nežiaducich druhov rastlín alebo inak spôsobujú, že sú tieto rastliny citlivé k vlastným herbicídnym látkam. Z vyššie uvedeného vyplýva, že prostriedky podľa vynálezu je možné používať spojené s inými zlúčeninami alebo prostriedkami, ktoré majú herbicídny účinok.

Pri praktickej aplikácii synergických prostriedkov pre reguláciu rastu rastlín podľa uvedeného vynálezu je možné dosiahnuť rôzne účinky, všeobecne povedané účinky etylénového typu, medzi ktoré je možné zaradiť:

- zvýšenie výnosu,
- auxínová účinnosť,

- potlačenie rastu horných partií, kontrola prednostného rastu horných častí, zväčšovanie rozvetkovania, zväčšovanie počtu odnoží,
- zmena biochemického zloženia rastliny,
- oddeľovanie listov, kvetov a plodov alebo stimulácia odstraňovania oddeľovanej časti,
- urýchlenie dozrievania a napomáhanie sfarbovania plodov a listov,
- zlepšovanie kveteny a tvorby plodov a vyvolávanie tvorby kvetov,
- zmarenie alebo inhibovanie tvorby kvetov a vývoja semien,
- zabránenie poľahnutiu,
- stimulácia klíčenia semien a prerušenie obdobia vegetačného pokoja,
- odolnosť proti poškodeniu mrazom,
- hormonálne alebo epinastálne účinky,
- interakcia s inými rastovými regulátormi rastlín,
- interakcia s herbicídnymi prostriedkami, a
- odolnosť proti chorobám.

V prípade synergických prostriedkov pre regulovanie rastu je potrebné vziať do úvahy, že termínom "metóda regulácie rastu" alebo "spôsob vyvolávajúci etylénovú odozvu alebo účinok" alebo "metóda na vyvolanie účinku etylénového typu", ktoré sa používajú v tomto texte, znamenajú dosiahnutie niektorého z vyššie uvedených účinkov a rovnako tak i niektoré iné modifikácie rastliny, semena, plodu, zeleniny (nech už sú to plody ovocia alebo zeleniny zozbieranej alebo ešte v nezberovom stave), rovnako ako priaznivý výsledok vo zvýšení vzrastu alebo zlepšenie niektorých vlastností rastliny, semena, ovocných plodov alebo zeleniny, ktoré sú odlišné od herbicídneho účinku (pokiaľ sa tento účinok nevykonáva v spojitosti alebo v prítomnosti herbicídneho prostriedku). Termínom "plod", použitým v texte

uvedeného vynálezu, je treba chápať ktorúkoľvek hodnotu z hľadiska hospodárskeho alebo ekonomického prínosu, ktorá sa produkuje pomocou rastlín.

Niektoré detaily súvisiace s vyššie uvedenými kategóriami budú v ďalšom podrobnejšie vysvetlené na konkrétnych príkladoch.

1. Zvýšenie výnosu

Synergické prostriedky pre reguláciu rastu rastlín podľa uvedeného vynálezu sú schopné zvyšovať výnosy radu rastlín, medzi ktoré je potrebné hlavne zahrnúť ovos (*Avena sativa*), pšenicu (*Triticum aestivum*) a jačmeň (*Hordeum spp.*) a ďalej je možné pomocou týchto prostriedkov dosiahnuť zvýšenie výnosov i u iných typov rastlín, ako sú fazuľa a bavlna (*Gossypium hirsutum*).

2. Auxínová účinnosť

Ak sa synergický prostriedok pre reguláciu rastu rastlín podľa uvedeného vynálezu použije ako lanolínová pasta na jednej strane oddeleného hypokotylu slnečnice, potom je tento prostriedok schopný vyvolať zakrivenie hypokotylu na druhej strane aplikácie. Tento prostriedok podľa vynálezu je rovnako schopný vyvolať klíčenie podzemných oddenkov jednodomých a dvojdomých rastlín, ďalej je tento prostriedok schopný vyvolať proliferáciu buniek a vyvolať tvorbu korenkov, ako je to možné ilustrovať na tvorbe veľkého počtu primordiálnych korenkov na neporušenej stonke rastlín paradajky (*Lycopersicon esculentum*) potom, čo sa táto stonka postriekala vodným roztokom. Tento typ odozvy umožňuje zakoreňovanie odrezkov buď po oddelení od ošetrovaných rastlín alebo po ošetrovaní odrezaných častí.

3. Potlačenie rastu horných partií, kontrola prednostného

rastu horných častí, zväčšovanie rozvetvovania,

zväčšovanie počtu odnoží

Tieto typy účinkov súvisiacich s reguláciou rastu rastlín pri aplikácii prostriedku podľa uvedeného vynálezu je možné dosiahnuť u rôznych

rastlinných druhov, vrátane vtáčieho zobu (*Ligustrum ovalifolium*), čučoriedky (*Vaccinium corymbosum*), azalky (*Rhododendron obtusum*), sóje (*Glycine max.*), fazule (*Phaseolus vulgaris*), paradajky (*Lycopersicon esculentum*), ambrony (*Alternanthera philoxeroides*) a jednodomých rastlín, ako je ryža (*Oryza sativa*), cirok (*Sorghum halapense*) a ovos (*Avena fatua*). Tento typ účinku je rovnako vhodný pri potláčaní rastu tráv v okolí ciest. Podľa predchádzajúcich metód je známe, že odstraňovanie hlavných pukov (napríklad zaštipovaním) sa vykonáva tak, že sa nechajú rásť úžľabné puky, avšak bolo zistené, že pri odstránení hlavného puku zvyčajne jeden z úžľabných pukov preberá aktivitu a úlohu hlavného puku a dochádza k vedeniu rastu ako u tohto hlavného puku. Avšak pri použití synergických prostriedkov pre reguláciu rastu rastlín podľa uvedeného vynálezu sa zvyčajne dočasne spomalí aktivita hlavného puku, pričom v ďalšej fáze sa potom obnoví normálny rast tohto puku a dosiahne sa produkcia normálneho kvetu a plodov, čím sa predíde permanentnej strate pukov, čo je nevyhnutne spojené so zaštipovaním. Avšak niektoré druhy rastlín pri ošetrovaní synergickým prostriedkom pre reguláciu rastu rastlín môžu mať odlišnú odozvu pri kontrolovaní prednostného rastu horných častí. Potlačenie rastu môže trvať dlho a zahŕňa nielen hlavný puk, ale rovnako i úžľabné puky pozdĺž stonky. Ako príklad takýchto druhov rastlín je možné uviesť tabak (*Nicotiana tabacum*) a chryzantému (*Chrysanthemum spp.*). Tento typ účinku je vhodný na to, aby sa zabránilo rastu odnoží z hlavných pukov u tabaku.

4. Zmena biochemického zloženia rastlín

Synergické prostriedky pre reguláciu rastu rastlín podľa uvedeného vynálezu sú schopné merateľným spôsobom zvyšovať plochu listov vzhľadom k ploche byle u mnohých druhov rastlín, pričom zvýšený pomer plochy listov k byli má za následok vzrast celkového množstva proteínov u tejto rastliny a ďalej modifikáciu proteínov, karbohydrátov, tukov nikotínu a cukrov u ošetrovaných rastlín. Tieto synergické prostriedky pre reguláciu rastu rastlín podľa vynálezu sú rovnako schopné zvyšovať produkciu kaučuku u kaučukovníkov, čím sa zvyšuje výnos vzťahujúci sa na sušinu kaučukovníka.

5. Oddeľovanie (alebo opadávanie) listov, kvetu a plodov alebo stimulácia odstraňovania oddeľovanej časti.

Synergické prostriedky pre reguláciu rastu rastlín podľa uvedeného vynálezu môžu urýchľovať oddeľovanie (alebo odpadávanie) vyzretých listov ako na trvalých, tak na jednoročných druhoch rastlín. Tieto prostriedky môžu byť preto účinné napríklad ako defolianty v prípade bavlníka a rovnako môžu inhibovať opätovný rast listov, pričom tieto defoliačné vlastnosti je možné pozorovať tiež na iných druhoch rastlín, ako sú jablone, ruže, citrusové rastliny a škôlková výsadba, k čomu dochádza potom, čo listy dosiahli stav dozretia. Toto oddeľovanie (opadávanie) listov a/alebo plodov, ktoré nasleduje po aplikácii synergických prostriedkov pre reguláciu rastu rastlín je možné pozorovať u rôznych druhov rastlín, vrátane jabloní (*Malus domestica*), hrušiek (*Pyrus communis*), čerešní (*Prunus avium*), orechovca pekan (*Carva illinoensis*), vínnej révy (*Vitis vinifera*), olív (*Olea europaea*), kávovníka (*Coffea arabica*) a fazúľ (*Phaseolus vulgaris*). Tento účinok týkajúci sa oddeľovania rôznych častí je možné použiť na regulovanie tvorby kvetov a na napomáhanie pri zbere plodov. Stimuláciu odstraňovania oddeľovanej časti je možné pozorovať napríklad pri otváraní toboliek bavlny alebo pri rozbíjaní škrupín orechov, ako je to u orechov alebo orechovca pekan a podobne.

6. Urýchlenie dozrievania a napomáhanie sfarbovaniu plodov a listov

Synergické prostriedky pre reguláciu rastu rastlín podľa vynálezu sú schopné urýchľovať dozrievanie plodov (či už zozbieraných alebo nezozbieraných) v celom rade rastlinných druhov, ako sú napríklad jablone (*Malus domestica*), hrušky (*Pyrus communis*), čerešne (*Prunus avium*), paradajky (*Lycopersicon esculentum*), banány a ananásy (*Ananas comosus*) a ďalej sú tieto prostriedky schopné odstraňovať zelené zafarbenie zozbieraných listov, ako je to napríklad u tabaku (*Nicotiana tabacum*) a dosiahnuť opätovné zozelenanie citrusov, ako napríklad pomarančov (*Citrus sinensis*) a citrónov (*Citrus limon*).

7. Zlepšovanie kveteny a tvorby plodov a vyvolávanie tvorby kvetov.

Vhodne aplikované synergické prostriedky pre reguláciu rastu rastlín podľa uvedeného vynálezu sú schopné zvyšovať rozsah kveteny a tvorby plodov a vyvolávať tvorbu kvetov v celom rade hospodársky dôležitých úžitkových rastlín, ako napríklad u sóje (*Glycine max.*), fazule (*Phaseolus vulgaris*), cínie (*Zinnia elegans*), ananásu a manga.

8. Zmarenie alebo inhibovanie tvorby kvetov a vývoja semien

Vhodne aplikované synergické prostriedky pre reguláciu rastu rastlín môžu inhibovať tvorbu kvetov a/alebo zmariť vývoj semien, napríklad u ciroku halepského (*Sorghum halepense*).

9. Zabránenie poľahnutiu

Pri aplikácii synergického prostriedku pre reguláciu rastu rastlín podľa uvedeného vynálezu je možné dosiahnuť stuhnutie rôznych častí rastliny, ktoré má za následok vzrast pevnejšej a silnejšej rastliny schopnej odolávať prirodzenému sklonu k poľahnutiu. Tento účinok je možné dosiahnuť v celom rade rôznych druhov rastlín, ako je napríklad pšenica (*Triticum aestivum*), jačmeň (*Hordeum vulgare*) a hrach (*Pisum sativum*).

10. Stimulácia klíčenia semien a prerušenie obdobia vegetačného pokoja

Synergické prostriedky pre reguláciu rastu rastlín podľa uvedeného vynálezu môžu stimulovať klíčenie semien, ako je to napríklad u šalátu a skončiť obdobie vegetačného pokoja hlúznatých rastlín, ako je to u výsadby zemiakov.

11. Odolnosť proti poškodeniu mrazom

Synergické prostriedky pre reguláciu rastu rastlín podľa uvedeného vynálezu môžu zvyšovať odolnosť rôznych druhov rastlín proti pôsobeniu mrazu ako napríklad u fazule mesačnej (*Phaseolus limensis*).

12. Hormonálne alebo epinastálne účinky

Synergické prostriedky pre reguláciu rastu rastlín podľa uvedeného vynálezu môžu napomáhať produkcii hormónov alebo k epinastálnym účinkom u rôznych druhov rastlín, hlavne napríklad u paradajok (*Lycopersicon esculentum*).

13. Interakcia s inými rastovými regulátormi rastlín

Synergické prostriedky pre reguláciu rastu rastlín podľa uvedeného vynálezu je možné samozrejme používať v kombinácii s inými bežne známymi regulátormi rastu rastlín, ako je napríklad hydrazid kyseliny maleinovej, kyselina N-dimetylaminojantárová, kyselina giberelová a kyselina naftalénoctová a vo vzájomnej interakcii týchto látok dosahovať synergický alebo antagonistický účinok u rôznych druhov rastlín.

14. Interakcia s herbicídnyimi prostriedkami

Vzhľadom k tomu, že synergické prostriedky na reguláciu rastu rastlín podľa uvedeného vynálezu nemajú v podstate žiaden vlastný fytotoxický účinok, je možné ich schopnosti ako rastových regulátorov využiť v kombinácii s herbicídnyimi prostriedkami, napríklad s aminotriazolom pri herbicídnej kontrole rastu ciroku halepského (*Sorghum halepense*).

15. Odolnosť voči chorobám

Dosiahnutie zvýšenej odolnosti proti chorobám spôsobuje, že tkanivá sú odolné proti napadnutiu rastlinnými patogénmi, pričom tento výsledok sa dosahuje ovplyvňovaním enzýmov a procesov prebiehajúcich v rastline, ktoré regulujú rast a prirodzenú imunitu proti chorobám.

Pomerné množstvo prostriedku vyvolávajúceho etylénovú odozvu alebo účinok etylénového typu, to znamená prostriedku obsahujúceho zložku (i) a derivát kyseliny malónovej, to znamená zložky (ii), v tomto synergickom prostriedku pre reguláciu rastu rastlín podľa uvedeného vynálezu je také, že množstvo zlúčeniny (ii) použitej s prostriedkom (i) vytvára zmes, ktorá má

väčší účinok týkajúci sa schopnosti regulovať rast rastlín, než aký je súčet celkového účinku týkajúci sa regulácie rastu rastlín v prípade samostatne použitého prostriedku (i) a samostatne použitej zlúčeniny (ii). Množstvo prostriedku (i) a zlúčeniny (ii) sa môže meniť vo veľmi širokom rozmedzí, pričom závisí od konkrétne použitej zlúčeniny, od konkrétnej rastliny, u ktorej sa má vykonať toto ošetrovanie, od požadovaného regulačného účinku, ktorý sa má dosiahnuť, od okolitých podmienok a od klimatických podmienok a ďalších iných skutočností. Hmotnostný pomer zložky (i) k zlúčenine (ii) sa môže pohybovať v rozmedzí od 0,1 : 1 000 až do 1 000 : 0,1, pričom obyčajne je tento pomer v rozmedzí od 1 : 500 do 500 : 1. Zvyčajne sa tento pomer však pohybuje v rozmedzí od 1 : 50 do 50 : 1, pričom vo výhodnom vyhotovení podľa uvedeného vynálezu je tento pomer v rozmedzí od 1 : 10 do 10 : 1.

Prostriedky pre reguláciu rastu rastlín podľa uvedeného vynálezu je možné pripraviť zvyčajnými metódami miešania, ktoré sa vykonávajú bežne známymi postupmi a za použitia bežne známych prostriedkov a zariadení, ktoré sú odborníkom pracujúcim v danom odbore bežne známe. Podľa uvedeného vynálezu je možné tento prostriedok pripraviť priamym zmiešaním jednotlivých zložiek alebo je možné tieto zložky aplikovať postupne. Avšak pri postupnom aplikovaní sa kvôli dosiahnutiu synergického rastového regulačného účinku u rastlín zlúčenina (ii), t.j. derivát kyseliny malónovej, aplikuje pred aplikáciou etefónu, to znamená činidla (i). Prostriedky obsahujúce činidlo (i) a zlúčeninu (ii) ako účinnú zložku zvyčajne obsahujú nosičovú látku a/alebo riedidlo, buď v kvapalnom stave alebo v pevnej forme. V popise uvedeného vynálezu sa termínom "účinná zložka" myslí kombinácia činidla (i) a zlúčeniny (ii).

Medzi vhodné kvapalné riedidlá alebo nosičové látky je možné zaradiť vodu, ropné destiláty alebo iné kvapalné nosičové látky, ktoré je možné použiť kombinácii s povrchovo aktívnymi látkami alebo bez nich. Kvapalné koncentráty je možné pripraviť rozpustením jednej z týchto zlúčenín v nefytotoxickom rozpúšťadle, ako je napríklad acetón, xylén, nitrobenzén, cyklohexanón alebo dimetylformamid a dispergovaním účinných látok vo vode

za pomoci vhodného povrchovo aktívneho emulgačného alebo dispergačného činidla.

Výber týchto vhodných dispergačných alebo emulgačných prostriedkov a ich používané množstvo je určované povahou pripravovaného prostriedku a schopnosťou tohto prostriedku uľahčiť dispergovanie účinnej látky. Všeobecne je možné uviesť, že je žiaduce použiť čo najmenšie možné množstvo prostriedku, ktoré je potrebné na dosiahnutie požadovaného účinku, podľa požadovanej dispergácie účinnej látky v sprejovom prostriedku tak, aby nedošlo k opätovnej emulgácii účinnej látky dažďom po aplikácii tohto prostriedku na rastline, a tým k jej vymytiu a odstráneniu z rastliny. V tejto súvislosti je možné použiť ako neiónové, tak aniónové a kationové dispergačné a emulgačné prostriedky, ako sú napríklad kondenzačné produkty alkylénoxidov s fenolom a organické kyseliny, alkylarylsulfonáty, komplexné éteralkoholy, kvartérne amónne zlúčeniny a podobné iné látky.

Pri príprave zmáčateľných práškov alebo popraškov sa účinná látka disperguje vo vhodnej nosičovej látke alebo na tejto nosičovej látke vo vhodnom rozdrvenom stave, pričom ako nosičové látky je možné použiť napríklad hlinky, mastenec, bentonit, kremeliny, valchárske hlinky a podobne. Pri príprave zmáčateľných popraškov je možné použiť vyššie uvedené dispergačné prostriedky a rovnako tak i lignosulfonáty.

Požadované množstvo účinnej látky podľa tohto vynálezu je možné aplikovať v kvapalnej nosičovej látke a/alebo v riedidle, ktoré sa používa v množstve v rozmedzí od 11,2 litrov až 2 246 litrov na hektár alebo v množstve ešte vyššom alebo v pevnej nosičovej látke a/alebo riedidle, ktoré sa používa v množstve od 5,6 do 560 kg na hektár. Koncentrácia v kvapalnom koncentráte sa zvyčajne pohybuje v rozmedzí od asi 5 do 95 % hmotnostných a v pevných formuláciách v množstve od asi 0,5 do 90 % hmotnostných. Vhodné postreky alebo poprašky sa zvyčajne aplikujú tak, aby obsah zodpovedal asi 0,001 až asi 112 kg účinnej látky na hektár, výhodne asi 0,01 až asi 16,8 kg účinnej látky na hektár a hlavne asi 0,1 až asi 5,6 kg účinnej látky na hektár.

Prostriedky podľa uvedeného vynálezu môžu rovnako obsahovať i iné zložky, ako sú stabilizátory alebo iné biologicky účinné zlúčeniny, pokiaľ nezhoršujú alebo neznižujú účinok aktívnych zložiek a nepoškodzujú ošetrované rastliny. Medzi tieto ďalšie biologicky účinné zlúčeniny je možné zaradiť napríklad jednu alebo viacero insekticídnych zlúčenín, herbicídnych zlúčenín, fungicídnych zlúčenín, nematocídnych zlúčenín, miticídnych zlúčenín, regulátorov rastu rastlín alebo ďalších iných podobných zlúčenín. Tieto kombinované prostriedky sa môžu používať pre všeobecne známe účely alebo pre iné účely, ako ku ktorým sa používajú základné zložky a rovnako je možné z nich pripravovať prostriedky so synergickým účinkom.

Medzi výhodné spôsoby aplikácie týchto prostriedkov so synergickým účinkom pre reguláciu rastu rastlín podľa uvedeného vynálezu síce patrí aplikácia na lístie a byľ rastliny, avšak tieto prostriedky je možné rovnako aplikovať na pôdu, v ktorej sa tieto rastliny pestujú, pričom sú takto aplikované prostriedky absorbované koreňmi v takom dostatočnom rozsahu, že dôjde k rastovému regulačnému účinku u tejto rastliny vo vyššie uvedenom zmysle.

Synergické prostriedky pre reguláciu rastu rastlín podľa uvedeného vynálezu je možné vo výhodnom vyhotovení aplikovať na rastúce rastliny, ako už bolo uvedené v predchádzajúcom popise a ako bude ešte podrobne uvedené v príkladoch. Avšak tieto synergické prostriedky pre reguláciu rastu rastlín je možné za určitých podmienok účinne aplikovať i na semená, ako napríklad na semená lociky a na semená ovsu, alebo je možné ich použiť na morenie koreňov.

Synergické prostriedky pre reguláciu rastu rastlín podľa uvedeného vynálezu sa výhodne používajú na aplikáciu na rastliny a na kultúrne plodiny za priemerných alebo normálnych rastových podmienok. Na dosiahnutie požadovaných rastových regulačných účinkov je možné tieto synergické prostriedky pre regulovanie rastu rastlín podľa vynálezu aplikovať počas fázy vegetačného rastu danej rastliny alebo počas reprodukčnej rastovej fázy.

V popise uvedeného vynálezu sa termínom "rastlina" všeobecne myslia ľubovoľné poľnohospodárske a záhradnícke úžitkové rastliny, okrasné rastliny a traviny pre trávniky. Ako ilustratívny príklad rastlín, na ktoré je možné aplikovať tieto synergické prostriedky pre reguláciu rastu rastlín podľa uvedeného vynálezu je možné uviesť kukuricu, bavlník, batatu, zemiaky, lucernu, pšenicu, žito, ryžu, jačmeň, ovos, cirok, fazuľu, sóju, cukrovku, slnečnicu, tabak, paradajky, ovocné stromy s každoročne opadávajúcim lístím, citrusové ovocie, čajovník, kávovník, olivy, ananás, kakaovník, banánovník, cukrovú trstinu, olivové palmy, umele pestované byliny, drevnaté kry, traviny pre trávniky, okrasné rastliny, stále zelené rastliny, stromy, kvety a podobne. V popise uvedeného vynálezu sa termínom "úžitkové" alebo "kultúrne" plodiny všeobecne myslia ľubovoľné poľnohospodárske alebo záhradnícke rastliny uvedené vyššie.

Ako už bolo uvedené, slúžia synergické prostriedky pre reguláciu rastu rastlín podľa uvedeného vynálezu na vyvolanie rôznych odoziev alebo rastových regulačných účinkov. Tieto prostriedky majú vysoký stupeň bezpečnosti v tom, že i keď sa použijú v dostatočných vysokých množstvách na dosiahnutie požadovaného rastového regulačného účinku, nespôsobia spálenie ani poškodenie tejto rastliny a sú odolné voči pôsobeniu dažďa, rozkladu v dôsledku pôsobenia ultrafialového žiarenia, voči oxidácii alebo hydrolýze v prítomnosti vlhkosti alebo aspoň sú odolné voči takému rozkladu, oxidácii a hydrolýze, ktoré by značne znížili vlastnosti rastového regulátora rastlín u týchto účinných zložiek obsiahnutých v danom prostriedku alebo ktoré by spôsobili vznik nežiaducich vlastností u účinných zložiek tohto prostriedku, ako je napríklad fytotoxicita. Podľa uvedeného vynálezu je možné v prípade potreby použiť rovnako zmesi účinných prostriedkov a rovnako tak i kombinácie účinných látok s inými biologicky účinnými zlúčeninami alebo zložkami, ako už bolo vyššie uvedené.

Príklady vyhotovenia vynálezu

Prostriedok pre reguláciu rastu rastlín, postup prípravy jednotlivých účinných zložiek tohto prostriedku a účinky tohto prostriedku budú v ďalšom ilustrované

pomocou konkrétnych príkladov, ktoré sú však iba ilustračné a nijako neobmedzujú rozsah tohto vynálezu.

V uvedených príkladoch budú niektoré látky uvedené pod ich bežnými obchodnými názvami, ktoré majú nasledujúci význam:

P 121 Surfel: zmes etoxylovaných alkoholov s 9 až 11 atómami uhlíka s hydrogenovanými ťažkými parafínovými destilátmi,

P 137 DEF: S,S,S-tributylfosfortritioát,

P 150 Triton X 100: α -[4-(1,1,3,3-tetrametylbutyl)fenyl-omega-hydroxy-poly(oxy-1,2-etándiyl)],

P 141 NH-30: 6-hydroxy-3(2H)-pyridazinón.

Príklad 1

Postup prípravy etylesteru kyseliny 3-[(4-fluórfenyl) amino]-3-oxopropánovej

Podľa tohto príkladu bolo do reakčnej banky prepláchnutej dusíkom a miešanej vzduchom nadávkované 4,44 g (čo predstavuje 0,04 mólu) 4-fluóranilínu, 4,05 g (čo predstavuje 0,04 mólu) trietylaminu a 200 ml tetrahydrofuránu ako rozpúšťadla. Potom bolo z prikvapávacej nálevky do tejto reakčnej zmesi za dobrého premiešavania a pri teplote miestnosti rýchlo pridaných 6,02 g (čo predstavuje 0,04 mólu) etylmalónylchloridu a potom bolo pridaných niekoľko mililitrov tetrahydrofuránu ako rozpúšťadla na opláchnutie nádoby. Teplota reakčnej zmesi vystúpila na 42 °C a zo zmesi bola vyzrážaná biela zrazenina hydrochloridu trietylaminu, ktorá bola potom oddelená. Táto zmes bola potom premiešavaná pri teplote miestnosti asi 2 hodiny, pričom hydrochlorid trietylaminu bol odfiltrovaný, premytý rozpúšťadlom a usušený, čím bolo získaných 5,2 g (0,04 mólu) tejto látky. Filtrát bol zbavený rozpúšťadla na rotačnej odparke a výsledná purpurovo sfarbená pevná látka bola rozpustená v metylénchloride. Takto získaný roztok bol postupne premytý trikrát 2 N kyselinou chlorovodíkovou (zakaždým v množstve 75 ml) a vodou (dva podiely po 75 ml), a potom bol usušený za použitia siranu

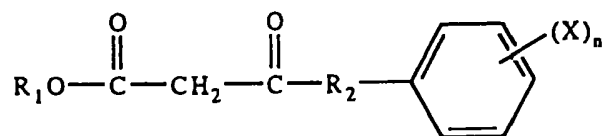
horečnatého. Použité rozpúšťadlo bolo odstránené strípovaním za zníženého tlaku, čím bol získaný surový pevný produkt. Rekryštalizáciou zo zmesi etylacetátu a cyklohexánu, po ktorej nasledovalo prečistenie v okamihovej chromatografickej kolóne, bolo získaných 3,47 g (čo predstavuje 0,015 mólu) etylesteru kyseliny 3-[(4-fluórfenyl)amino] -3-oxopropánovej.

Teplota topenia: 68 - 71 °C.

Príklad 2

Podobným spôsobom ako v príklade 1 boli pripravené ďalšie zlúčeniny označené ako zlúčeniny 2 až 76, pričom ich štruktúrne charakteristiky a fyzikálne vlastnosti sú uvedené v nasledujúcej tabuľke A.

Tabuľka A

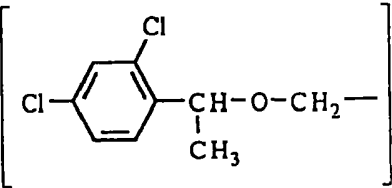
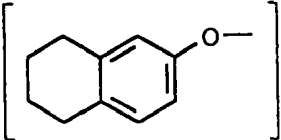


Zlúč. č.	Substituenty		
	R ₁	(X) _n	R ₂
2	C ₂ H ₅	4-Cl	N(CH ₃)
3	C ₂ H ₅	4-CN	NH
4	C ₂ H ₅	4-C ₂ H ₅	NH
5	C ₂ H ₅	3,5-Cl ₂	NH
6	C ₂ H ₅	3-CF ₃ -4-Br	NH
7	C ₂ H ₅	2-F-4-Cl-5-P(=O)(OCH ₂ CH ₃) ₂	NH
8	C ₂ H ₅	2,6-(CH ₃) ₂ -4-Br	NH
9	C ₂ H ₅	3-CH ₃ -4-Br	NH
10	C ₂ H ₅	3-CF ₃	NH
11	C ₂ H ₅	3-Cl	NH
12	C ₂ H ₅	3,4-Cl ₂	O
13	C ₂ H ₅	2,4-(CH ₃) ₂	NH
14	C ₂ H ₅	3,4-(CH ₃) ₂	NH
15	C ₂ H ₅	2-Cl-4-F	NH
16	C ₂ H ₅	2-Cl	NH
17	C ₂ H ₅	4-CH ₃	NH
18	C ₂ H ₅	2,6-(CH ₃) ₂	NH
19	C ₂ H ₅	2-CF ₃ -4-Cl	NH
20	C ₂ H ₅	2,3-Cl ₂	NH
21	C ₂ H ₅	2,5-Cl ₂	NH

Tabuľka A (pokračovanie)

Zlúč. č.	Substituenty		
	R ₁	(X) _n	R ₂
22	C ₂ H ₅	3,5-Br ₂	NH
23	C ₂ H ₅	2-CH ₃ -5-Cl	NH
24	C ₂ H ₅	3,4,5-Cl ₃	NH
25	C ₂ H ₅	2-CH ₃ -4-Cl	NH
26	C ₂ H ₅	2,4-Cl ₂	NH
27	C ₂ H ₅	4-CH ₃ S-	NH
28	C ₂ H ₅	3,5-(CF ₃) ₂	NH
29	C ₂ H ₅	2-CH ₃ O-5-Cl	NH
30	C ₂ H ₅	4-I	NH
31	C ₂ H ₅	4-C ₂ H ₅ O-	NH
32	C ₂ H ₅	4-n-C ₄ H ₉ -	NH
33	C ₂ H ₅	4-n-C ₆ H ₁₃ O-	NH
34	C ₂ H ₅	4-n-C ₄ H ₉ O-	NH
35	C ₂ H ₅	2,4,5-Cl ₃	NH
36	C ₂ H ₅	2,4-Br ₂	NH
37	C ₂ H ₅	2-Cl-4-Br	NH
38	C ₂ H ₅	2-Br-4-Cl	NH
39	C ₂ H ₅	4-C ₆ H ₅ CO-	NH
40	C ₂ H ₅	3,4-Br ₂	NH
41	C ₂ H ₅	2-F-4-Br	NH
42	C ₂ H ₅	2-CH ₃ O-4-Cl	NH
43	C ₂ H ₅	2-CH ₃ O-4,5-Cl ₂	NH
44	C ₂ H ₅	2-CH ₃ -3,4-Cl ₂	NH
45	C ₂ H ₅	2-F-4-Cl	NH
46	C ₂ H ₅	3-Br-5-Cl	NH

Tabuľka A (pokračovanie)

Zlúč. č.	Substituenty		
	R ₁	(X) _n	R ₂
47	n-C ₄ H ₉	2-CH ₃ -4-Br	NH
48	C ₂ H ₅	2-CO ₂ H-4-Br	NH
49	C ₂ H ₅	2-CH ₃ -3,5-Cl ₂	NH
50	C ₂ H ₅	2-CH ₃ -4,5-Cl ₂	NH
51	C ₂ H ₅	2-C ₂ H ₅ -4-Cl	NH
52	C ₂ H ₅	2-CH ₃ -3-Cl	NH
53	C ₂ H ₅	3-NO ₂ -4-Cl	NH
54	C ₂ H ₅	2-CH ₃	NH
55	C ₂ H ₅	2-CH ₃ O	NH
56	C ₂ H ₅	2,5-(CH ₃) ₂ -3,4-Cl ₂	NH
57	C ₂ H ₅	2-CH ₃ O-3,5-Cl ₂	NH
58	C ₂ H ₅	2-CH ₃ -4-Br-5-Cl	NH
59	C ₂ H ₅	4-(4-ClC ₆ H ₄ O)	NH
60	C ₂ H ₅	3— 	NH
61	C ₂ H ₅	4— 	NH

Tabuľka A (pokračovanie)

Zlúč.	Substituenty		
	R ₁	(X) _n	R ₂
62	C ₂ H ₅	3-C ₆ H ₅ O-	NH
63	C ₂ H ₅	2,5-Cl ₂ -3-CO ₂ CH ₃	NH
64	C ₂ H ₅	2,3-(CH=CHCH=CH)	NH
65	C ₂ H ₅	H	NH
66	C ₂ H ₅	3,4-Cl ₂	NH
67	C ₂ H ₅	4-CF ₃	NH
68	C ₂ H ₅	4-NO ₂	NH
69	C ₂ H ₅	4-Br	NH
70	CH ₂ CH ₂ OCH ₂	2-CH ₃ -4-Br	NH
71	C ₂ H ₅	2-CO ₂ CH ₃ -4-Br	NH
72	C ₂ H ₅	2-Br-4-CH ₃	NH
73	n-C ₄ H ₉	4-C≡N	NH
74	C ₂ H ₅	3,5-Cl ₂	S
75	C ₂ H ₅	2-CH ₃ -4-Br	NH
76	C ₂ H ₅	2-CH ₃ -4-CH ₃ O	NH

Tabuľka A (pokračovanie)

Zl.	Elementárna analýza						Teplota
č.	Vypočítané			Nájdene			topenia
	C	H	N	C	H	N	(°C)
2	56,36	5,52	5,48	56,25	5,53	5,21	49-52
3	62,06	5,21	12,07	61,68	5,09	11,99	101-103
4	63,86	6,51	5,32	63,79	6,57	5,34	67-70
5	47,85	4,02	5,07	47,86	4,14	5,08	67-69
6	40,70	3,13	3,96	40,69	3,24	3,97	69-72
7	45,52	5,09	3,54	45,41	5,26	3,56	97-98
8	49,69	5,13	4,46	49,63	5,67	4,96	143-145
9	48,01	4,70	4,67	49,25	5,24	4,65	62-65
10	52,36	4,36	5,09	51,98	4,53	5,22	71-72,5
11	54,67	5,01	5,80	53,96	5,33	5,86	olej
12	47,68	3,64	-	46,63	3,86	-	olej
13	66,36	7,28	5,95	66,52	7,00	5,76	98-99
14	66,36	7,28	5,95	66,29	7,26	5,90	68-70
15	50,88	4,27	5,39	50,52	4,18	5,19	68-71
16	54,67	5,01	5,80	54,58	5,11	5,72	54-57
17	NMR (CDCl ₃): δ 1,17-1,39 (t, 3H), 2,33 (s, 3H), 3,45 (s, 2H), 4,07-4,42 (q, 2H), 6,99-7,57 (m, 4H), 8,9-9,3 (br s, H) ppm.						80-83
18	NMR (CDCl ₃): δ 1,15-1,46 (t, 3H), 2,23 (s, 6H), 2,50 (s, 2H), 4,07-4,50 (q, 2H), 7,10 (s, 3H), 8,37-8,78 (br s, H) ppm.						97-100

Tabuľka A (pokračovanie)

Zl.	Elementárna analýza						Teplota
č.	Vypočítané			Nájdene			topenia
	C	H	N	C	H	N	(°C)
19	46,54	3,58	4,52	46,68	3,71	4,47	58,5-61
20	47,85	4,02	5,07	47,84	4,05	5,07	72-75
21	47,85	4,02	5,07	47,98	3,99	4,93	66-68
22	36,19	3,04	3,84	36,59	3,17	3,71	95-97
23	56,37	5,52	5,48	56,76	5,72	5,26	96-98
24	42,54	3,25	4,51	42,95	3,16	4,28	111-113
25	56,37	5,52	5,48	56,00	5,67	5,21	103-104
26	47,85	4,02	5,07	47,91	4,05	4,79	78-79
27	56,89	5,97	5,53	56,75	5,90	5,48	73-75
28	45,49	3,23	4,08	45,96	3,23	4,02	72-75
29	53,04	5,19	5,16	53,65	5,31	5,14	86-87
30	39,66	3,63	4,20	39,30	3,68	4,08	108-110
31	62,13	6,82	5,57	62,45	7,03	5,77	100-101
32	68,41	8,04	5,32	68,91	8,29	5,86	olej
33	66,42	8,20	4,56	67,18	8,35	4,58	66-68
34	64,49	7,58	5,01	65,09	7,75	4,77	82-83
35	42,54	3,25	4,51	42,40	3,09	4,39	104-105
36	36,19	3,04	3,84	36,29	2,93	3,77	83-85
37	41,21	3,46	4,37	41,29	3,42	4,35	78-80
38	41,21	3,46	4,37	41,59	3,61	4,55	81-83
39	69,44	5,51	4,50	69,75	5,51	4,48	87-88,5
40	36,19	3,04	3,84	36,27	3,33	3,68	64-67
41	43,44	3,65	4,61	43,49	3,88	3,95	78,5-80

Tabuľka A (pokračovanie)

Zl.	Elementárna analýza						Teplota
č.	Vypočítané			Nájdene			topenia
	C	H	N	C	H	N	(°C)
42	53,04	5,19	5,16	53,38	5,23	5,10	71-73
43	47,08	4,28	4,58	47,31	4,64	4,59	95-98
44	49,67	4,52	4,83	49,86	4,62	4,69	90-93
45	50,88	4,27	5,39	50,90	4,56	5,21	66-69
46	41,21	3,46	4,37	41,26	3,67	4,14	78-80
47	51,23	5,53	4,27	51,59	5,41	4,17	91-93
48	NMR (DMSO d ₆): δ 1,16-1,43 (t, 3H), 3,48 (s, 2H), 4,06-4,7 (m, 4H), 7,5-8,7 (m, 3H) ppm.						151-154
49	49,67	4,52	-	49,22	4,43	-	116-120
50	49,67	4,52	4,83	49,68	4,40	4,45	134-135,5
51	57,89	5,98	5,19	58,26	6,06	5,24	98-99
52	56,37	5,52	5,48	56,49	5,49	5,47	103-105
53	46,08	3,87	9,77	46,52	4,00	9,43	81-83
54	65,14	6,83	6,33	63,60	6,51	6,12	68-71
55	60,75	6,37	5,90	60,82	6,28	5,84	62-64
56	51,33	4,97	4,61	51,65	4,92	4,33	119-120
57	47,08	4,28	4,58	47,10	4,22	4,61	90-92
58	43,07	3,92	4,19	41,85	4,31	3,72	132-135
59	61,18	4,83	4,20	61,27	4,94	4,14	86-87
60	58,55	5,16	3,41	58,91	5,23	3,29	olej

Tabuľka A (pokračovanie)

Zl. č.	Elementárna analýza						Teplota topenia (°C)
	Vypočítané			Nájdene			
	C	H	N	C	H	N	
61	71,37	6,56	3,96	70,97	6,66	3,72	98-100
62	68,22	5,73	4,68	68,15	5,84	4,69	olej
63	46,73	3,92	4,19	46,85	3,91	4,12	olej
64	70,02	5,88	5,44	70,30	6,00	5,51	78-80
65	63,76	6,32	6,76	63,44	6,54	7,03	olej
66	47,85	4,02	5,07	47,76	4,09	5,36	80-83
67	52,37	4,39	5,09	52,17	4,56	5,17	78-79,5
68	52,38	4,80	11,11	52,20	4,27	11,14	98-101
69	46,17	4,23	4,90	46,33	4,16	4,91	96-98
70	47,29	4,88	-	47,56	5,02	-	93-95
71	45,37	4,10	4,07	45,61	4,07	4,29	99-100
72	48,02	4,70	4,67	48,35	4,88	4,56	91-94
73	64,60	6,20	10,76	64,13	6,29	10,94	50-53
74	45,06	3,44	-	44,81	3,68	-	olej
75	48,02	4,70	4,67	48,10	4,85	4,71	114-116
76	62,14	6,83	5,57	61,47	6,78	5,30	109-110

Príklad 3

Postup prípravy etylesteru kyseliny 1-(2-metyl-4,5- dichlórfenylamino-karbonyl)cyklopropánkarboxylovej

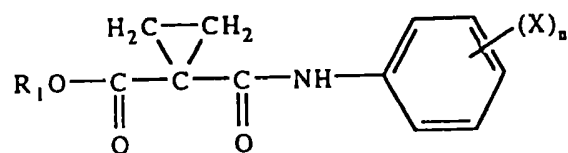
Podľa tohto príkladu bolo do nádoby s guľatým dnom, ktorá bola prepláchnutá dusíkom, nadávkované 5,53 g (čo predstavuje 0,03 mólu) 2-metyl-4,5-dichlóranilínu, 3,18 g (čo predstavuje 0,03 mólu) trietylamínu a 190 ml tetrahydrofuránu ako rozpúšťadla. Za intenzívneho premiešavania tejto reakčnej zmesi bolo pridaných 5,55 g (čo je 0,03 mólu) etylesteru kyseliny 1-chlórkarbonylcyklopropánkarboxylovej vo forme jednorazového prídavku, pričom potom bola táto reakčná zmes premiešavaná pri teplote miestnosti po dobu 6 hodín. Vzniknutá zrazenina hydrochloridu trietylamínu bola potom odfiltrovaná a filtrát bol podrobený strípovaniu za zníženého tlaku, čím bola získaná svetložltá pevná látka. Táto látka bola zachytená v étere a tento roztok bol premytý vodou, usušený za pomoci síranu horečnatého a použité rozpúšťadlo bolo odparené, čím bol získaný žltý prášok. Rekryštalizáciou zo zmesi etylacetátu a hexánu bolo pripravených 4,51 g (čo predstavuje 0,01 mólu) etylesteru kyseliny 1-(2-metyl-4,5-dichlórfenylaminokarbonyl)-cyklopropánkarboxylovej. Táto zlúčenina predstavuje zlúčeninu 77.

Teplota topenia: 105 - 107 °C.

Príklad 4

Rovnakým spôsobom ako je uvedené v príklade 3 boli pripravené ďalšie zlúčeniny, ktoré sú označené ako zlúčeniny 78 - 96, pričom ich štruktúrne charakteristiky a fyzikálne vlastnosti sú uvedené v nasledujúcej tabuľke B.

Tabuľka B



Zlúč.	Substituenty	
č.	R ₁	(X) _n
78	C ₂ H ₅	2,4,5-Cl ₃
79	C ₂ H ₅	3,4-Cl ₂
80	C ₂ H ₅	2,4-Cl ₂
81	C ₂ H ₅	2,5-Cl ₂
82	C ₂ H ₅	2-F-4-Cl
83	C ₂ H ₅	4-Cl
84	C ₂ H ₅	4-Br
85	C ₂ H ₅	3,4-Br ₂
86	C ₂ H ₅	3,5-Br ₂
87	C ₂ H ₅	2,4-Br ₂
88	C ₂ H ₅	2-Cl-4-Br
89	C ₂ H ₅	2-Br-4-Cl
90	C ₂ H ₅	3-Cl-4-Br
91	C ₂ H ₅	2-CH ₃ -4-Br-5-Cl
92	C ₂ H ₅	2-F-4-Br
93	C ₂ H ₅	H
94	C ₂ H ₅	3,5-Cl ₂
95	C ₂ H ₅	4-C≡N
96	C ₂ H ₅	2-CH ₃ -4-Br

Tabuľka B (pokračovanie)

Zl.	Elementárna analýza						Teplota
č.	Vypočítané			Nájdene			topenia
	C	H	N	C	H	N	(°C)
78	46,38	3,59	4,16	46,69	3,99	4,10	130-132,5
79	51,67	4,34	4,64	51,95	4,34	4,12	107-110
80	51,67	4,34	4,64	51,27	4,53	4,46	95-98
81	51,67	4,34	4,64	51,36	4,48	4,49	105-108
82	54,65	4,59	4,90	54,92	4,71	4,85	94,5-96
83	58,32	5,27	5,23	58,15	5,29	5,16	91-93
84	50,02	4,52	4,49	50,18	4,69	4,52	92,5-95
85	39,92	3,35	3,58	40,18	3,47	3,60	128-130
86	39,92	3,35	3,58	39,82	3,32	3,46	91-92,5
87	39,92	3,35	3,58	40,02	3,61	3,77	102-103,5
88	45,04	3,78	4,04	45,28	3,98	3,90	109-110,5
89	45,04	3,78	4,04	44,89	4,29	3,80	95-96
90	45,04	3,78	4,04	45,16	4,20	3,79	113-116
91	46,62	4,19	3,88	48,14	4,74	3,86	119-121
92	47,29	3,97	4,24	46,87	4,07	4,02	102-103
93	66,83	6,47	6,00	66,54	6,48	5,80	85-89
94	51,67	4,34	4,64	51,52	4,52	4,36	64-67
95	65,10	5,46	10,85	65,02	5,51	10,67	129-132
96	51,55	4,94	4,29	51,72	4,74	4,31	89-91

Príklad 5

Postup prípravy kyseliny 3-[(4-bróm-2-metylfenyl)amino]-3-oxopropánovej

Podľa tohto príkladu bolo 6,0 g (čo predstavuje 0,02 mólu) etylesteru kyseliny 3-[(4-bróm-2-metylfenyl)-amino]-3-oxopropánovej, pripravené postupom podľa príkladu 1 (pozri tabuľka A v príklade 2, zlúčenina 75), rozpustené približne v 80 ml etanolu a k takto pripravenej výslednej zmesi bolo pridaných 1,2 g (čo predstavuje 0,03 mólu) hydroxidu sodného vo forme peliet. Táto reakčná zmes bola potom premiešavaná jednu hodinu a potom bola nechaná stáť cez noc. Potom bola táto zmes odparená do sucha a po pridaní vody bol získaný žltý zakalený roztok. Tento roztok bol potom extrahovaný metylénchloridom a potom bol okyslený 10 % kyselinou chlorovodíkovou, čím bola vytvorená biela zrazenina. Táto zrazenina bola potom spracovaná, čím bolo získaných 1,8 g (čo predstavuje 0,01 mólu) kyseliny 3-[(4-bróm-2-metylfenyl)amino]3-oxopropánovej vo forme bielej pevnej látky. Táto zlúčenina je označená ako zlúčenina 97.

Teplota topenia: 163 - 165 °C.

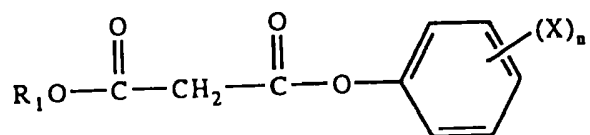
Príklad 6

Podobným spôsobom ako je uvedené v príklade 5 boli pripravené ďalšie zlúčeniny, ktoré sú uvedené v nasledujúcej tabuľke, pričom sa jedná o zlúčeniny 98 - 109, ktoré sú uvedené v nasledujúcej tabuľke C, kde sú uvedené i ich fyzikálne charakteristiky a rovnako je tu uvedená i ich štruktúra.

Zlúčenina 108 bola získaná od: Research Services, P.O. Box 11212, Santa Ana, California 92711.

Zlúčenina 109 bola získaná od: Dr. A. K. Mittal, 32/17 E. Patel Nagar, New Delhi 110 008, India.

Tabuľka C



Zlúč.	Substituenty	
č.	R ₁	(X) _n
98	H	4-Cl
99	H	2-CH ₃ -4-Br-5-Cl
100	H	3,5-Br ₂
101	H	2-F-4-Br
102	H	2,4,5-Cl ₃
103	H	2-Br-4-CH ₃
104	H	2-Br-4-Cl
105	H	2-Cl-4-Br
106	H	2,4-Br ₂
107	H	3,4-Br ₂
108	H	2,4-Cl ₂
109	H	3-Cl-4-CH ₃

Tabuľka C (pokračovanie)

Zl.	Elementárna analýza						Teplota
č.	Vypočítané			Nájdené			topenia
	C	H	N	C	H	N	(°C)
98	50,60	3,77	6,56	50,67	3,80	6,37	140-141
99	39,18	2,96	4,57	39,36	3,14	4,44	181-182
100	32,08	2,09	4,16	32,34	2,33	4,04	164-165,5
101	39,15	2,56	5,07	39,24	2,42	4,94	161-162
102	38,26	2,14	4,96	38,51	2,12	4,84	174-174,5
103	NMR (CDCl ₃ /DMSO-d ₆): δ 2,27 (s, 3H), 3,4 (s, 2H), 6,95-8,01 (m, 4H), 9,5-9,7 (br s, H) ppm.						154-157
104	36,95	2,41	4,79	37,18	2,77	4,71	159-161
105	36,95	2,41	4,79	37,10	2,60	4,76	165,5-167
106	32,08	2,09	4,16	32,27	2,23	4,13	157-159
107	32,08	2,09	4,16	31,96	2,22	4,08	144
108	NMR (CDCl ₃ /DMSO-d ₆): δ 2,49-2,64 (br s, H), 3,52 (s, 2H), 7,17-8,24 (m, 3H), 9,86-10,05 (br s, H) ppm.						
109	NMR (CDCl ₃ /DMSO-d ₆): δ 2,30 (s, 3H), 2,45-2,63 (br s, H), 3,34 (s, 2H), 7,05-7,86 (m, 3H), 10,04-10,23 (br s, H) ppm.						

Príklad 7

Postup prípravy 1-(2-metyl-4,5-dichlórfenylaminokarbonyl)cyklopropánkarboxylovej kyseliny

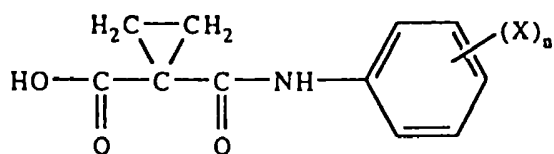
Podľa tohto vyhotovenia bol najprv v 250 ml nádobke pripravený roztok obsahujúci 0,34 g (čo predstavuje 0,006 mólu) hydroxidu draselného a 0,109 g (čo predstavuje 0,006 mólu) vody v 80 ml etanolu. Potom bol k tejto reakčnej zmesi za chladenia pri teplote 0 °C na kúpeli ľadu a chloridu sodného a za miešania pridaný roztok obsahujúci etylester kyseliny 1-(2-metyl-4,5-dichlórfenylaminokarbonyl)cyklopropánkarboxylovej, pripravenej postupom podľa príkladu 3, v malom objeme etanolu a táto zmes bola potom nechaná za miešania ohriať v priebehu intervalu 72 hodín na teplotu miestnosti. Táto zmes bola potom odparená za zníženého tlaku, čím bol získaný biely pevný odparok, ktorý bol rozpustený vo vode a potom dvakrát extrahovaný éterom. Tieto éterové extrakty boli potom odstránené. Vodný roztok bol okyslený na pH 2 pomocou 25 %-ného roztoku kyseliny chlorovodíkovej, čím sa dosiahlo vydelenie pevnej látky, ktorá bola oddelená s pomocou éteru a okyslená vodná fáza bola potom extrahovaná celkovo štyrikrát. Éterové extrakty boli potom spojené a tento spojený podiel bol vysušený síranom horečnatým a odparený za použitia vákua, čím bola získaná biela pevná látka. Táto biela pevná látka bola potom premytá vodou a vysušená vo vákuovej sušiarňi. Týmto spôsobom bolo získaných 1,85 g (čo predstavuje 0,006 mólu) 1-(2-metyl-4,5-dichlórfenylaminokarbonyl)cyklopropánkarboxylovej kyseliny. Táto zlúčenina bola označená ako zlúčenina 110.

Teplota topenia: 248 - 251 °C.

Príklad 8

Rovnakým spôsobom ako je uvedené v príklade 7 boli pripravené ďalšie zlúčeniny, ktoré boli označené ako zlúčeniny 111 až 128, pričom tieto zlúčeniny sú uvedené v nasledujúcej tabuľke D, kde sú uvedené rovnako i ich fyzikálne charakteristiky a rovnako je tu znázornená štruktúra týchto zlúčenín.

Tabuľka D



Zlúč.	Substituent
č.	(X) _n
111	2-CH ₃ -4-Br
112	2,4,5-Cl ₃
113	2,5-Cl ₂
114	2,4-Cl ₂
115	2-F-4-Cl
116	4-Cl
117	4-Br
118	3,4-Br ₂
119	3,5-Br ₂
120	2,4-Br ₂
121	2-Cl-4-Br
122	2-Br-4-Cl
123	3-Cl-4-Br
124	2-CH ₃ -4-Br-5-Cl
125	2-F-4-Br
126	4-CF ₃
127	3,5-Cl ₂
128	3,4-Cl ₂

Tabuľka D (pokračovanie)

Zl.	Elementárna analýza						Teplota
č.	Vypočítané			Nájdene			topenia
	C	H	N	C	H	N	(°C)
111	48,34	4,06	4,70	48,20	4,06	4,66	204,5-206
112	42,82	2,61	4,54	43,11	3,14	4,42	250
113	48,20	3,31	5,11	48,33	3,26	4,96	223,5-226
114	48,20	3,31	5,11	45,26	3,40	5,03	189-190
115	51,27	3,52	5,44	51,18	3,70	5,22	202-204
116	55,12	4,21	5,84	54,69	4,35	5,59	217-219
117	46,50	3,55	4,93	43,36	3,45	4,86	220-222
118	36,39	2,50	3,86	37,13	2,70	3,83	224-226,5
119	36,39	2,50	3,86	36,99	2,60	3,82	211-212
120	36,39	2,50	3,86	36,61	2,95	4,04	222-225
121	41,47	2,85	4,40	39,74	3,90	3,95	166-168
							(za rozkladu)
122	41,47	2,85	4,40	41,67	3,28	3,91	210-211
123	41,47	2,85	4,40	41,70	3,23	4,11	211-214
124	43,33	3,33	4,21	45,47	4,08	3,91	231-234
125	43,73	3,00	4,64	43,97	3,05	4,30	203,5-207
126	52,75	3,69	5,13	52,73	3,90	5,04	195-196,5
127	NMR (CDCl ₃): δ 1,52 (s, 4H), 7,02-7,74 (m, 4H), 10,08 (s, H) ppm.						198-202
128	49,20	3,31	5,11	48,79	3,80	5,26	220-222,5

Príklad 9

Postup prípravy etylesteru kyseliny 1-(4-bróm-2-metylfenylaminokarbonyl)-cyklobutánkarboxylovej

Podľa tohto príkladu bola použitá reakčná nádoba vyčistená dusíkom, do ktorej bolo umiestnených 2,74 g (čo predstavuje 0,01 mólu) 4-bróm-2-metylanilínu a 1,49 g (čo je 0,01 mólu) trietylaminu rozpusteného v 200 ml tetrahydrofuránu. Za intenzívneho premiešavania bolo potom k tejto reakčnej zmesi pridaných 2,80 g (čo predstavuje 0,01 mólu) etylesteru kyseliny 1-chlórkarbonylcyklobutánkarboxylovej, ktorý bol pripravený postupom podľa príkladu 19, a takto získaná výsledná reakčná zmes bola potom premiešavaná pri teplote miestnosti po dobu 6 hodín. Vzniknutá zrazenina hydrochloridu trietylaminu bola potom oddelená odfiltrovaním. Filtrát bol podrobený stripovaniu za zníženého tlaku a získaný zvyšok bol potom rozpustený v metylénchloride. Získaný roztok bol postupne premytý 2 N roztokom kyseliny chlorovodíkovej (2 podiely po 75 ml) a vodou a potom bol tento podiel usušený síranom horečnatým. Odparením na rotačnej odparke bol získaný surový produkt, ktorý bol potom spracovaný okamihovou chromatografickou metódou v kolóne naplnenej silikagelom za použitia zmesi hexánu a etylacetátu v pomere 7 : 3, čím bolo pripravených 3,68 g (čo je 0,01 mólu) etylesteru kyseliny 1-(4-bróm-2-metylfenylaminokarbonyl)cyklobutánkarboxylovej vo forme bielej pevnej látky. Vzorka tejto látky, ktorá bola rekryštalizovaná z hexánu, mala teplotu topenia 61 - 64 °C.

Elementárna analýza pre $C_{15}H_{18}BrNO_3$:

vypočítané: 52,92 % C 5,33 % H 4,12 % N

nájsené: 52,99 % C 5,44 % H 4,05 % N

Táto zlúčenina bola označená ako zlúčenina 129.

Príklad 10

Rovnakým spôsobom ako je uvedené v príklade 9, boli pripravené ďalšie zlúčeniny, ktoré boli označené ako zlúčeniny 130 až 134, pričom tieto zlúčeniny sú uvedené v nasledujúcej tabuľke E, kde sú uvedené rovnako i ich fyzikálne charakteristiky a rovnako je tu znázornená štruktúra týchto zlúčenín.

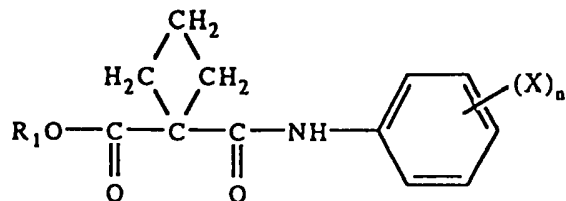
.

.

.

.

Tabuľka E



Zlúč.	Substituenty	
č.	R ₁	(X) _n
130	C ₂ H ₅	3,5-Cl ₂
131	C ₂ H ₅	2,4,5-Cl ₃
132	C ₂ H ₅	2,4-Cl ₂
133	C ₂ H ₅	3,4-Cl ₂
134 ^{a)}	C ₂ H ₅	4-Cl

Poznámka:

a) Pripravená postupom za použitia zmesného anhydridu, pozri postup podľa príkladu 33.

Tabuľka E (pokračovanie)

Zl.	Elementárna analýza						Teplota
č.	Vypočítané			Nájdene			topenia
	C	H	N	C	H	N	(°C)
130	53,18	4,78	4,43	52,84	4,87	4,23	76,5-80
131	47,95	4,02	4,00	47,25	3,70	3,94	47-49
132	53,18	4,78	4,43	52,84	4,67	5,11	olej
133	53,18	4,78	4,43	53,14	4,71	5,92	olej
134	59,68	5,73	-	59,89	5,70	-	85,5-87

Príklad 11

Postup prípravy 1-(3,5-dichlórfenylaminokarbonyl)cyklobutánkarboxylovej kyseliny

Podľa tohto vyhotovenia bol 2,0 gramový podiel (čo predstavuje 0,006 mólu) etylesteru kyseliny 1-(3,5-dichlórfenyl-aminokarbonyl)cyklobutánkarboxylovej, ktorý bol pripravený postupom podľa príkladu 10 (zlúčenina 130) hydrolyzovaný v prítomnosti vody (v množstve 0,114 g, čo predstavuje 0,006 mólu) a etanolickeho roztoku hydroxidu draselného (v množstve 0,355 g, čo predstavuje 0,006 mólu). Draselná soľ tejto kyseliny bola potom okyslená 25 %-ným roztokom kyseliny chlorovodíkovej a tento podiel bol potom spracovaný rovnakým spôsobom ako je uvedené v príklade 7, čím bolo získaných 0,92 g (čo predstavuje 0,003 mólu) 1-(3,5-dichlórfenylaminokarbonyl)-cyklobután- karboxylovej kyseliny vo forme béžovo sfarbenej pevnej látky.

Teplota topenia: 159 - 160 °C.

Elementárna analýza pre $C_{12}H_{11}Cl_2NO_3$:

vypočítané: 50,02 % C 3,85 % H 4,86 % N

nájdene: 50,20 % C 3,83 % H 4,84 % N

Zlúčenina, pripravená podľa tohto príkladu, bola označená ako zlúčenina 135.

Príklad 12

Postup prípravy etylesteru kyseliny 1-(4-bróm-2-metyl- fenylaminokarbonyl)-cyklopentánkarboxylovej

Podľa tohto príkladu boli do reakcie uvedené etylester kyseliny 1-chlórkarbonylcyklopentánkarboxylovej (v množstve 3,10 g, čo predstavuje 0,02 mólu), ktorý bol pripravený postupom podľa príkladu 20, ďalej 4-bróm-2-metylanilín (v množstve 2,82 g, čo predstavuje 0,02 mólu) a trietylamin (v množstve 1,53 g, čo predstavuje 0,02 mólu), pričom reakcia bola vykonávaná

v tetrahydrofuráne (200 ml) za podmienok podobných ako je uvedené v príklade 1, čím bolo získaných 2,40 g (čo predstavuje 0,007 mólu) etylesteru kyseliny 1-(4-bróm-2-metylfenylaminokarbonyl) cyklopentánkarboxylovej. Táto zlúčenina bola označená ako zlúčenina 140, pričom po rekryštalizácii z hexánu bol získaný produkt s teplotou topenia v rozmedzí 64 - 67 °C.

Príklad 13

Postup prípravy etylesteru 2-(4-bróm-2-metylfenylaminokarbonyl)butánovej kyseliny

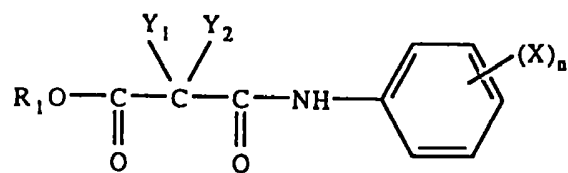
Podľa tohto príkladu boli do reakcie uvedené etylester kyseliny 2-(chlórkarbonyl)butánovej (v množstve 5,8 g, čo predstavuje 0,03 mólu), 4-bróm-2-metylanilín (v množstve 5,0 g, čo predstavuje 0,03 mólu) a trietylamin (v množstve 3,27 g, čo predstavuje 0,03 mólu), pričom táto reakcia prebiehala za podmienok podobných ako je uvedené v príklade 1 a týmto spôsobom bolo pripravených 7,4 g (čo znamená 0,02 mólu) etylesteru kyseliny 2-(4-bróm-2-metylfenylaminokarbonyl)butánovej, ktorý bol označený ako zlúčenina 141. Táto zlúčenina bola vo forme bielej pevnej látky.

Teplota topenia: 98 - 100 °C.

Príklad 14

Rovnakým spôsobom ako je uvedené v príklade 13 boli pripravené ďalšie zlúčeniny, ktoré boli označené ako zlúčeniny 142 až 152, pričom tieto zlúčeniny sú uvedené v nasledujúcej tabuľke G, kde sú uvedené rovnako i ich fyzikálne charakteristiky a rovnako je tu znázornená štruktúra týchto zlúčenín.

Tabuľka G



Zlúč.	Substituenty			
č.	Y ₁	Y ₂	R ₁	(X) _n
142	C ₆ H ₅	H	C ₂ H ₅	2-CH ₃ -4-Br
143	C ₆ H ₅	H	C ₂ H ₅	2,3-(CH=CHCH=CH)-
144	Br	CH ₃	C ₂ H ₅	2-CH ₃ -4-Br
145	Br	CH ₃	C ₂ H ₅	4-Cl
146	Br	CH ₃	C ₂ H ₅	3,4-Cl ₂
147	Br	CH ₃	C ₂ H ₅	2,4-Cl ₂
148	Br	CH ₃	C ₂ H ₅	3,5-Cl ₂
149	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	2-CH ₃ -4-Br
150	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2-CH ₃ -4-Br
151	CH ₃	H	C ₂ H ₅	2-CH ₃ -4-Br
152	Br	CH ₃	C ₂ H ₅	4-C≡N

Tabuľka G (pokračovanie)

Zl. č.	Elementárna analýza						Teplota topenia (°C)
	Vypočítané			Nájdene			
	C	H	N	C	H	N	
142	57,46	4,82	3,72	57,39	4,78	3,95	115-117
143	75,66	5,74	4,20	75,60	6,02	4,11	115-117
144	39,72	3,85	3,56	40,13	3,68	3,62	olej
145	43,07	3,92	4,19	43,24	4,29	3,99	olej
146	39,05	3,28	-	39,58	3,74	-	olej
147	39,05	3,28	3,80	39,56	3,54	3,88	olej
148	39,05	3,28	3,80	39,80	3,53	3,86	olej
149	51,23	5,53	4,27	51,49	5,55	4,17	olej
150	53,94	6,23	3,93	53,89	6,36	3,52	olej
151	49,70	5,13	4,46	49,59	5,18	4,41	117-118
152	48,02	4,03	8,62	48,17	4,53	8,74	olej

Príklad 15

Postup prípravy N-butyl-3-[(4-bróm-2-metylfenyl)amino] -3-oxopropánamidu

Podľa tohto príkladu bola zmes obsahujúca 4,90 g (čo predstavuje 0,02 mólu) etylesteru kyseliny 3-[(4-bróm-2- metylfenyl) amino]-3-oxopropánovej, ktorý bol pripravený postupom podľa príkladu I (pozri zlúčenina 75), ďalej 358 g (čo predstavuje 4,9 mólu) n-butylamínu, 150 ml etanolu a 5 kvapiek vody, premiešavaná pri teplote miestnosti po dobu asi 16 hodín. Po tomto intervale bola takto získaná reakčná zmes odparená na rotačnej odparke, čím bol získaný surový produkt vo forme bielej pevnej látky. Táto biela pevná látka bola potom rekryštalizovaná zo zmesi etylacetátu a hexánu, čím bolo získaných 3,08 g (čo predstavuje 0,09 mólu) N-butyl-3-[(4-bróm-2-metylfenyl)-amino] -3-oxopropánamidu. Táto zlúčenina bola označená ako zlúčenina 154.

Teplota topenia: 123 - 125 °C.

Príklad 16

Postup prípravy etylesteru kyseliny 1-chlórkarbonylcyklopropánkarboxylovej

Podľa tohto príkladu bolo do premiešavaného roztoku, ktorý obsahoval 15,1 g (0,27 mólu) hydroxidu draselného v 240 ml etanolu a 4,83 g (čo predstavuje 0,27 mólu) vody, prikvapkané za chladenia pri teplote 0 °C 50,0 g (čo predstavuje 0,27 mólu) dietyleru kyseliny 1,1-cyklopropándikarboxylovej. Takto získaná reakčná zmes bola potom premiešavaná po dobu asi 16 hodín pri teplote miestnosti. Použitý rozpúšťadlo bolo potom odstránené za zníženého tlaku, čím bol získaný pevný zvyšok, ktorý bol rozpustený vo vode a potom bol tento podiel extrahovaný éterom. Vodný roztok bol potom okyslený na hodnotu pH 2 pomocou 25 %-ného vodného roztoku kyseliny chlorovodíkovej a organická kyselina bola extrahovaná z tejto vodnej suspenzie etyléterom (4 podiely po 400 ml). Éterový extrakt bol potom usušený síranom horečnatým a potom bol tento podiel podrobený strihovaniu za použitia vákua, čím bola získaná monokarboxylová kyselina vo forme čirej kvapaliny. Táto číra kvapalina bola potom rozpustená v 300 ml metylénchloridu, načo bolo pridaných 74 g (čo predstavuje 0,62 mólu)

tionylchloridu a takto pripravená výsledná reakčná zmes bola potom zahrievaná pod spätným chladičom pri teplote varu po dobu približne 16 hodín. Prchavé podiely boli odstránené za zníženého tlaku, čím bolo získaných 45,7 g (čo je 0,25 mólu) etylesteru kyseliny 1-chlórkarbonylcyklopropán- karboxylovej. Táto zlúčenina bola označená ako zlúčenina 155.

NMR (CDCl₃) δ:

1,22 - 1,50 (t, 3H), 1,75 (s, 4H),

4,1 - 4,52 (q, 2H) ppm.

Príklad 17

Postup prípravy etylesteru kyseliny 1-chlórkarbonylcyklopentánkarboxylovej

Podľa tohto príkladu sa postupovalo podobným spôsobom ako v príklade 16 s tým rozdielom, že zahrievanie pri teplote varu pod spätným chladičom s metylénchloridom bolo vykonávané po dobu iba 2 hodiny, pričom podľa tohto vyhotovenia bolo 10 g (čo predstavuje 0,05 mólu) dietyesteru kyseliny 1,1-cyklopentándikarboxylovej prevedených na 5,67 g (čo predstavuje 0,03 mólu) etylesteru 1-chlórkarbonylcyklopentán- karboxylovej. Táto zlúčenina bola označená ako zlúčenina 157.

NMR (CDCl₃) δ:

1,10 - 1,49 (t, 3H), 1,56 - 2,48 (m, 8H),

4,0 - 4,5 (q, 2H) ppm.

Príklad 18

Postup prípravy etylesteru kyseliny 2-bróm-2-chlórkarbonylpropánovej

Podľa tohto príkladu sa postupovalo podobným spôsobom ako v príklade 16 s tým rozdielom, že zahrievanie pri teplote varu pod spätným chladičom s metylénchloridom bolo vykonávané po dobu iba 6 hodín, pričom potom bol

získaný produkt nechajú stáť po dobu asi 16 hodín. Podľa tohto príkladu bol 25,0 gramový podiel (čo predstavuje 0,10 mólu) dietylésteru kyseliny 2-bróm-2-metylmalónovej prevedený na 12,94 g (čo predstavuje 0,05 mólu) etylesteru kyseliny 2-bróm-2-chlórkarbonylpropánovej. Táto zlúčenina bola označená ako zlúčenina 158. Táto zlúčenina bola použitá na prípravu zlúčenín 144 - 148 a 152 podľa príkladu 14.

NMR (CDCl_3) δ :

1,10 - 1,47 (t, 3H), 2,05 - 2,17 (s pár, 3H),

4,05 - 4,55 (q pár, 2H) ppm.

Príklad 19

Postup prípravy etylesteru kyseliny 2-chlórkarbonyl-3-metyl-2-buténovej

Podľa tohto vyhotovenia bol dietyléster kyseliny izopropylidénmalónovej (v množstve 30 g, čo je 0,15 mólu) zmydelnený za použitia 10,0 g (čo je 0,15 mólu) hydroxidu draselného v 200 ml etanolického roztoku a potom bola táto reakčná zmes spracovaná, čím bola získaná monokarboxylová kyselina, ktorá bola potom uvedená do reakcie s tionylchloridom (v množstve 10 ml, čo predstavuje 0,1 mólu) v metylénchloridovom roztoku, čo bolo vykonané rovnakým spôsobom ako je uvedené v príklade 18. Po odstránení rozpúšťadla bolo získaných 9,6 g (čo predstavuje 0,05 mólu) etylesteru kyseliny 2-chlórkarbonyl -3-metyl-2-buténovej. NMR analýzou výsledného produktu v CDCl_3 roztoku bolo zistené, že došlo k úplnej konverzii karboxylovej kyseliny na chlorid kyseliny, čo bolo zrejmé z neprítomnosti protónu karboxylovej kyseliny. Táto zlúčenina bola označená ako zlúčenina 174.

Príklad 20

Postup prípravy etylesteru kyseliny 2-[(4-bróm-2-metyl-fenyl)aminokarbonyl]-3-metyl-2-buténovej

Podľa tohto príkladu boli podobným spôsobom ako je uvedené v príklade 1 uvedené do reakcie etylester kyseliny 2-chlór- karbonyl-3-metyl-2-buténovej (v množstve 9,6 g, čo predstavuje 0,05 mólu), ktorý bol pripravený postupom podľa príkladu 19, ďalej 4-bróm-2- metylanilín (v množstve 5,3 g, čo predstavuje 0,03 mólu) a trietylamin (v množstve 4,0 ml, čo predstavuje 0,03 mólu), čím bolo získaných 2,9 g (čo predstavuje 0,009 mólu) etylesteru kyseliny 2-[(4-bróm-2-metylfenyl)amino-karbonyl]-3- metyl-2-buténovej. Táto zlúčenina bola označená ako zlúčenina 175, pričom bola získaná vo forme bielej pevnej látky.

Teplota topenia: 116 - 119 °C.

Príklad 21

Postup prípravy 1-(4-bróm-2-metylfenylaminokarbonyl)- cyklobután- karboxylovej kyseliny

Podľa tohto príkladu boli 3,0 g (čo predstavuje 0,09 mólu) etylesteru 1-(4-bróm-2-metylfenylaminokarbonyl)cyklobután- karboxylovej kyseliny, ktorá bola pripravená postupom podľa príkladu 9 (zlúčenina 129) hydrolyzované rovnakým spôsobom ako je uvedené v príklade 11, pričom týmto postupom bolo získaných 2,19 g (čo je 0,007 mólu) 1-(4-bróm-2-metylfenylaminokarbonyl)-cyklo- butánkarboxylovej kyseliny. Táto zlúčenina bola označená ako zlúčenina 181.

Teplota topenia: 154 - 155 °C.

Príklad 22

Postup prípravy 1-(4-bróm-2-metylfenylaminokarbonyl)- cyklobutánkarboxylovej kyseliny

Časť A:

Príprava dietylésteru kyseliny metoxymalónovej

Podľa tohto vyhotovenia bola zmes obsahujúca 30,0 g (čo je 0,2 mólu) dimetylesteru kyseliny malónovej, para-toluénsulfónovú kyselinu (v množstve 2,76 g) a 300 ml etanolu zahrievaná pod spätným chladičom pri teplote varu po dobu asi 24 hodín. Prchavé látky boli potom odstránené za zníženého tlaku, pričom bol použitý vodný kúpeľ s teplotou asi 25 °C. Potom bol pridaný k tejto reakčnej zmesi druhý podiel etanolu (v množstve 300 ml), načo bolo vykonávané zahrievanie pod spätným chladičom tejto reakčnej zmesi po dobu asi 5 hodín a potom bola zmes premiešavaná pri teplote miestnosti po dobu približne 64 hodín. Po odstránení etanolu z tejto zmesi za zníženého tlaku bolo získaných 61,0 g (čo je 0,3 mólu) dietylesteru kyseliny metoxymalónovej, ktorá bola potom použitá pre ďalší postup bez prečisťovania.

Časť B:

Príprava monoetylesteru kyseliny metoxymalónovej

Podľa tohto vynálezu bola zmes obsahujúca 30,0 g (čo predstavuje 0,2 mólu) dietylesteru kyseliny metoxymalónovej (pozri časť A uvedená vyššie), ďalej 8,85 g (čo predstavuje 0,2 mólu) hydroxidu draselného, 2,84 g (čo predstavuje 0,2 mólu) vody a 300 ml etanolu, premiešavaná pri teplote miestnosti po dobu asi 72 hodín, pričom prchavé podiely boli potom odstránené za zníženého tlaku. Získaný zvyšok bol rozpustený vo vode a hodnota pH tohto roztoku bola potom upravená na 10 prídavkom hydroxidu draselného. Tento roztok bol potom nasýtený chloridom draselným a extrahovaný metylénchloridom (tri podiely po 100 ml) za účelom odstránenia nezmydelneného diesteru. Po okyslení na pH 1 a kontinuálnej extrakcii vykonanej metylénchloridom bolo získaných 9,45 g (čo predstavuje 0,06 mólu) monoetylesteru kyseliny metoxymalónovej vo forme kvapaliny.

Časť C:

Príprava etylesteru kyseliny (chlórkarbonyl)metoxyoctovej

Podľa tohto vyhotovenia bola zmes obsahujúca 5,88 g (čo predstavuje 0,04 mólu) monoetylesteru kyseliny metoxymalónovej, získanej hore uvedeným postupom v časti B (v množstve 8,63 g, čo je 0,07 mólu), ďalej 8,63 g (čo

predstavuje 0,07 mólu) tionylchloridu a 150 ml metylénchloridu, premiešavaná po dobu asi 17 hodín a potom bola odparená za účelom odstránenia prchavých zložiek. NMR analýzou produktu bolo zistené, že je táto reakcia nekompletná, pričom vyššie uvedené spracovanie s tionylchloridom v metylénchloride bolo potom opakované, pričom prebehlo v intervale asi 65 hodín. Potom bolo nakoniec vykonané tretie spracovanie s pomocou 8,63 g tionylchloridu v 150 ml metylénchloridu, reakčná zmes bola zahrievaná pod spätným chladičom pri teplote varu po dobu približne 7 hodín. Po odstránení prchavých zložiek za zníženého tlaku bolo získaných 6,0 g (čo predstavuje 0,03 mólu) etylesteru kyseliny (chlórkarbonyl)-metoxyoctovej. Táto zlúčenina bola označená ako zlúčenina 211.

^1H NMR (CDCl_3) δ :

1,16 - 1,53 (t, 3H, CH_3), 3,58 (s, 3H, CH_3O),

4,13 - 4,56 (q, 2H, CH_2) 4,62 (s, H, CH) ppm.

Príklad 23

Postup prípravy etylesteru kyseliny 3-[(3,5-dichlórfenyl) amino]-2-metoxy-3-oxopropánovej

Podľa tohto vyhotovenia boli 3,5-dichlóranilín (v množstve 2,69 g, čo predstavuje 0,02 mólu) a etylester kyseliny (chlórkarbonyl)metoxyoctovej (v množstve 3,0 g, čo predstavuje 0,02 mólu), ktorý bol pripravený postupom podľa príkladu 22 (zlúčenina 211), uvedené do reakcie v prítomnosti trietylamínu (v množstve 1,68 g, čo je 0,02 mólu) v 200 ml metylénchloridu, pričom sa postupovalo rovnakým spôsobom ako v príklade 1 a týmto spôsobom bolo pripravených 1,34 g (čo predstavuje 0,004 mólu) etylesteru kyseliny 3-[(3,5-dichlórfenyl)amino]-2-metoxy-3-oxo- propánovej. Táto zlúčenina bola označená ako zlúčenina 213.

Teplota topenia: 89,5 - 92,5 °C.

Príklad 24**Postup prípravy monometylésteru kyseliny metoxymalónovej**

Podľa tohto vyhotovenia bol dimetyléster kyseliny metoxymalónovej (v množstve 50,0 g, čo predstavuje 0,3 mólu) saponifikovaný hydroxidom draselným (v množstve 17,3 g, čo predstavuje 0,3 mólu) v zmesi s 500 ml metanolu a 5,55 g vody (čo predstavuje 0,3 mólu), pričom sa použil všeobecný postup podľa príkladu 7, avšak táto reakčná perióda sa vykonávala po dobu približne 16 hodín. Takto získaná reakčná zmes bola potom odparená za účelom odstránenia rozpúšťadiel a zvyšok bol rozpustený vo vode a potom bol podiel extrahovaný dvakrát éterom za účelom odstránenia nezreagovaného diesteru. Vodná vrstva bola potom nasýtená chloridom draselným, okyslená 2 N roztokom kyseliny chlorovodíkovej a tento podiel bol extrahovaný dvakrát etyléterom. Pretože tento postup umožňuje získanie iba malej časti produktu, bola vodná fáza podrobená trikrát 16-hodinovej kontinuálnej vykonávanej extrakcii typu kvapalina - kvapalina, pričom hodnota pH bola upravená z hodnoty 4 na 1 na začiatku druhej extrakčnej periódy. Získané extrakty boli spojené a spracované, čím sa získalo 29,24 g monometylésteru kyseliny metoxymalónovej (čo je 0,2 mólu). Táto zlúčenina bola označená ako zlúčenina 214.

^1H NMR (CDCl_3 δ :

3,54 (s, 3H, alfa CH_3O), 3,86 (s, 3H, ester CH_3O),

4,51 (s, H, CH), 9,36 (s, H, CO_2H) ppm.

Príklad 25**Spôsob prípravy metylesteru kyseliny 3-[(4-bróm-2-fluór- fenyl)amino]-2-metoxy-3-oxopropánovej**

Podľa tohto vyhotovenia bol k premiešavanej zmesi, ktorá obsahovala 2,78 g (čo predstavuje 0,02 mólu) monometylésteru kyseliny metoxymalónovej, pripravenému postupom podľa príkladu 24 (zlúčenina 214) a 3,56 g (čo

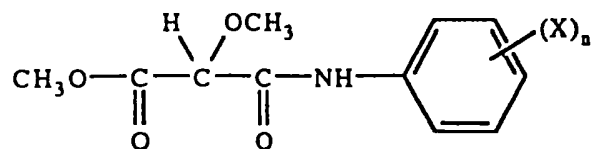
predstavuje 0,02 mólu) 4-bróm-2-fluóranilínu v približne 100 ml suchého tetrahydrofuránu po kvapkách pridaný roztok obsahujúci 3,87 g (čo je 0,02 mólu) 1,3-dicyklohexylkarbodiimidu v približne 30 ml suchého tetrahydrofuránu za súčasného chladenia reakčnej zmesi na kúpeli ľadu a vody. Takto pripravená reakčná zmes bola potom nechaná ohriať pomaly na teplotu miestnosti a potom bola premiešavaná bez prerušenia po dobu približne 65 hodín. Týmto spôsobom sa vyzrážala 1,3-dicyklohexyl-močovina ako vedľajší produkt (v množstve 3,15 g), ktorá bola odstránená filtráciou a získaný filtrát bol odparený za použitia vákua a zvyšok bol rozpustený v metylénchloride. Tento roztok bol potom extrahovaný zriedeným roztokom kyseliny chlorovodíkovej a potom vodou, načo bol tento podiel usušený (s pomocou síranu horečnatého) a použité rozpúšťadlo bolo odparené za použitia vákua, čím bola získaná bezfarebná kvapalina. Tento produkt bol spracovaný v okamihovej chromatografickej kolóne naplnenej silikagelom, pričom ako eluačné činidlo bola použitá zmes hexánu a etylacetátu v pomere 7 : 3. Po tomto spracovaní bol získaný kvapalný produkt, ktorý bol nechaný vykryštalizovať pri státi. Rekryštalizáciou z hexánu s obsahom malého množstva etylacetátu bolo pripravených 2,3 g (čo je 0,01 mólu) metylesteru kyseliny 3-[(4-bróm-2-fluórfenyl)amino]-2-metoxy-3-oxopropánovej. Táto zlúčenina bola označená ako zlúčenina 215.

Teplota topenia: 51 - 53 °C.

Príklad 26

Rovnakým spôsobom ako je uvedené v príklade 25, boli pripravené ďalšie zlúčeniny, ktoré boli označené ako zlúčeniny 216 až 219, pričom tieto zlúčeniny sú uvedené v nasledujúcej tabuľke I, kde sú uvedené rovnako i ich fyzikálne charakteristiky a rovnako je tu znázornená štruktúra týchto zlúčenín.

Tabuľka I



Zlúčenina	Substituent
č.	(X) _n
216	3,4-Cl ₂
217	4-CF ₃
218	4-Br
219	3,4,5-Cl ₃

Zl.	Elementárna analýza						Teplota
č.	Vypočítané			Nájdene			topenia
	C	H	N	C	H	N	(°C)
216	45,23	3,45	4,80	45,21	3,91	4,20	78-81
217	49,49	4,15	4,81	49,88	4,29	4,91	101-103
218	43,73	4,00	-	43,73	4,04	-	55-59
219	40,46	3,09	-	40,44	3,22	-	117-121

Príklad 27

Postup prípravy t-butylesteru kyseliny 3-[(3,5-dichlór- fenyl)amino]-2-metoxy-3-oxopropánovej

Časť A:

Príprava t-butylmetylesteru kyseliny metoxymalónovej

Podľa tohto vyhotovenia bola k premiešavanému roztoku, ktorý obsahoval 9,26 g, čo je 0,06 mólu) metylesteru kyseliny (chlórkarbonyl)metoxyoctovej v 25 ml chloridu uhličitého, pridaná zmes obsahujúca 4,94 g (čo je 0,07 mólu) bezvodého t-butylalkoholu, 4,50 ml (čo je 0,06 mólu) pyridínu a 25 ml chloridu uhličitého, čo bolo vykonané v intervale približne 20 minút za chladenia na teplotu v rozmedzí od 0 do 5 °C za pomoci ľadového kúpeľa. Po dokončení tohoto prídavku bol použitý chladiaci kúpeľ odstránený a reakčná zmes bola premiešavaná po dobu 4 hodiny pri teplote okolia, načo bol z tejto reakčnej zmesi filtráciou odstránený hydrochlorid pyridínu. Získaný filtrát bol zriedený 100 ml metylénchloridu a tento podiel bol rozdelený prídavkom nasýteného vodného roztoku hydrogénuhličitanu sodného. Organická fáza bola extrahovaná chladným roztokom 10 %-nej kyseliny chlorovodíkovej (tri podiely po 100 ml), potom chladnou vodou (tri podiely po 100 ml) a potom bol tento podiel usušený síranom horečnatým a použité rozpúšťadlá boli okamihovo odparené. Zvyšok bol oddestilovaný za použitia vákua, čím bolo získaných 7,57 g (čo je 0,04 mólu) t-butylesteru kyseliny 3-[(3,5-dichlór- fenyl)amino]-2-metoxy-3-oxopropánovej.

Teplota topenia: 93,5 - 95 °C (za tlaku 526 Pa).

Časť B:

Príprava mono-t-butylesteru kyseliny metoxymalónovej

Podľa tohto vyhotovenia bol t-butylmetylester kyseliny metoxymalónovej (v množstve 7,57 g, čo je 0,04 mólu), ktorý bol pripravený postupom podľa hore

uvedenej časti A, zmydelnený hydroxidom draselným (v množstve 2,45 g, čo je 0,04 mólu) v zmesi obsahujúcej 25 ml metanolu a 668 mikrolitrov (čo je 0,04 mólu) vody, pričom sa všeobecne postupovalo rovnakým spôsobom ako v príklade 7, avšak v tomto vyhotovení bol reakčný interval 20 hodín. Podľa tohto postupu bolo pripravených 5,42 g (čo je 0,03 mólu) mono-t-butylesteru kyseliny metoxymalónovej.

^1H NMR (CDCl_3 δ :

1,45 (s, 9H, t-butyl), 3,58 (s, 3H, CH_3O),

4,45 (s, H, CH), 10,51 (s, H, CO_2H) ppm.

Časť C:

Príprava t-butylesteru kyseliny 3-[(3,5-dichlórfenyl)amino]-2-metoxy-3-oxopropánovanej

Podľa tohto vyhotovenia boli mono-t-butylester kyseliny metoxymalónovej (v množstve 5,42 g, čo je 0,03 mólu), ktorý bol pripravený postupom podľa hore uvedenej časti B, ďalej 3,5-dichlóranilín (v množstve 4,62 g, čo predstavuje 0,03 mólu) a 1,3-dicyklohexylkarbodiimid (v množstve 5,88 g, čo je 0,03 mólu) uvedené do reakcie, pričom sa získalo 2,92 g (čo je 0,009 mólu) t-butylesteru kyseliny 3-[(3,5-dichlórfenyl)amino]-2-metoxy-3-oxopropánovej.

Teplota topenia: 129,5 - 131,5 °C.

Príklad 28

Postup prípravy metylesteru kyseliny 3-[(3,5-dichlór-fenyl)amino]-2-metoxy-3-tioxopropánovej

Podľa tohto príkladu bola zmes obsahujúca 3,50 g (čo predstavuje 0,01 mólu) metylesteru kyseliny 3-[(3,5-dichlór-fenyl) amino]-2-metoxy-3-oxopropánovej (zlúčenina 233), 2,42 g (čo predstavuje 0,006 mólu) 2,4-bis(4-metoxyfenyl)-1,3-ditia-2,4-difosfetán-2,4-disulfidu a 35 ml bezvodého 1,1-dimetoxyetánu, premiešavaná pri teplote miestnosti po dobu v intervale asi 20 hodín, načo

bolo premiešavanie vykonávané ďalej za súčasného testovania získanej reakčnej zmesi pri teplote 55 °C po dobu 168 hodín. Použité rozpúšťadlo bolo z reakčnej zmesi odstránené za zníženého tlaku a zvyšok bol spracovaný v okamihovej chromatografickej kolóne, čím sa získalo 2,31 g (čo je 0,007 mólu) metylesteru kyseliny 3-[(3,5-dichlórfenyl) amino]-2-metoxi-3-tioxopropánovej. Táto zlúčenina bola označená ako zlúčenina 238.

Teplota topenia: 144 - 147 °C.

Príklad 29

Postup prípravy 2-cyklopropenyl-1-karboetoxy-1-[N-(2-metyl-4-brómfenyl)-]karboxamidu

Časť A:

Príprava dietylésteru kyseliny bis(2,3-trimetylsilyl)-cyklopropén-1,1-dikarboxylovej

Podľa tohto vyhotovenia bola použitá 50 ml nádobka s guľatým dnom, ktorá bola vybavená magnetickou miešacou tyčinkou a spätným chladičom s prívodom dusíka. Do tejto nádobky bolo umiestnených 183 g (čo je 1,07 mólu) bis(trimetylsilyl)acetylénu a 0,40 g (čo je 0,0015 mólu) acetylacetonátu meďnatého. Za použitia olejového kúpeľa bola potom teplota tejto premiešavanej zmesi zvýšená na 145 °C. Potom bolo v priebehu intervalu 36 hodín pridaných pomocou dávkovacej striekačky 39,3 g (čo je 0,21 mólu) dietyldiazomalónátu. Potom bola reakčná zmes pri teplote 145 °C po pridaní všetkého diazomalónátu ďalej zahrievaná po dobu ďalších 12 hodín. Prebytočný podiel bis(trimetylsilyl)acetylénu bol potom odstránený oddestilovaním za použitia vákua. Takto získaný zvyšok bol potom prečistený okamihovou chromatografickou metódou, pričom ako eluačné činidlo bola použitá zmes hexánu a etylacetátu v pomere 80 : 20. Týmto spôsobom bolo pripravených 17,0 g (čo predstavuje 0,05 mólu) dietylésteru kyseliny bis(2,3-trimetylsilyl)-cyklopropén-1,1-dikarboxylovej vo forme žltej kvapaliny.

^1H NMR (CDCl_3) δ :

0,23 (s, 18H), 1,20 (t, 6H), 4,17 (q, 4H) ppm.

Časť B:

Príprava dietylésteru kyseliny cyklopropén-1,1- dikarboxylovej

Pri vykonávaní postupu podľa tohto vyhotovenia bola použitá 500 ml nádobka s guľatým dnom, ktorá bola vybavená magnetickým miešadlom a prívodom dusíka. Do tejto nádoby bolo vsadených 21,0 g (čo je 0,07 mólu) dietylésteru kyseliny bis(2,3- trimetylsilyl)cyklopropén-1,1-dikarboxylovej, 125 ml acetonitrilu, 12,2 g (čo predstavuje 0,21 mólu) bezvodého fluoridu draselného a 6,50 g (čo je 0,02 mólu) dicyklohexán-18-koruna-6-éteru. Táto reakčná zmes bola premiešavaná po dobu 6 hodín pri teplote miestnosti. Potom bola táto zmes sfiltrovaná a filtrát bol skoncentrovaný za zníženého tlaku, čím bol získaný tmavo červený olej. Tento olej bol zachytený v 100 ml metanolu a táto zmes bola premiešavaná po dobu 24 hodín pri teplote miestnosti. Metanol bol odstránený za zníženého tlaku a zvyšok bol prečistený okamihovou chromatografickou metódou, čím bolo pripravených 6,25 g (čo je 0,02 mólu) dietylésteru kyseliny cyklopropén-1,1-dikarboxylovej vo forme žltého oleja.

^1H NMR (CDCl_3 δ :

1,25 (t, 6H), 4,23 (q, 4H), 7,08 (s, 2H).

Časť C:

Príprava mono-etylésteru kyseliny cyklopropén-1,1- dikarboxylovej

Pri vykonávaní postupu podľa tohto vyhotovenia bola použitá 500 ml nádobka s guľatým dnom, ktorá bola vybavená magnetickou miešacou tyčinkou a prídavnou nálevkou s prívodom dusíka. Do tejto nádoby bolo vsadených 6,15 g (čo je 0,03 mólu) dietylcyklopropén-1,1-dikarboxylátu a 50 ml etanolu. Premiešavaná zmes bola chladená na ľadovom kúpeli a ďalej bol pridaný roztok obsahujúci 1,33 g (čo je 0,03 mólu) hydroxidu sodného v 5,0 ml vody, čo bolo vykonané po kvapkách. Teplota takto získanej reakčnej zmesi bola

potom nechaná vystúpiť na teplotu miestnosti a potom bola táto reakčná zmes premiešavaná po dobu 3 dni. Táto reakčná zmes bola potom skoncentrovaná na 1/4 svojho pôvodného objemu za zníženého tlaku, potom bola zriedená ľadovou vodou a extrahovaná dvakrát éterom. Zásaditá vodná fáza bola potom okyslená 10 %-ným roztokom kyseliny chlorovodíkovej ochladenej na ľade, načo bola extrahovaná trikrát etylacetátom. Etylacetátová vrstva bola potom sušená za pomoci síranu horečnatého a použité rozpúšťadlo bolo odstránené za zníženého tlaku, čím bola získaná oranžovo sfarbená pevná látka. Táto látka bola potom rekryštalizovaná zo zmesi hexánu a etylacetátu, čím bolo pripravených 3,65 g (čo je 0,02 mólu) mono-etylésteru kyseliny cyklopropén-1,1-dikarboxylovej vo forme svetlo žltej pevnej látky.

Teplota topenia: 76,0 - 77,5 °C.

^1H NMR (CDCl_3 δ :

1,20 (t, 3H), 4,25 (q, 2H), 6,80 (s, 2H),

11,5 (br s, 1H) ppm.

Časť D:

Príprava 1-karboetoxy-1-etoxykarbonyloxykarbonyl-2 -cyklopropénu

Podľa tohto vyhotovenia bola použitá 250 ml nádoba s guľatým dnom, ktorá bola vybavená magnetickým miešadlom a prídavnou nálevkou s prívodom dusíka. Do tejto nádoby bolo potom pridaných 1,30 g (čo je 0,008 mólu) monoetylésteru kyseliny cyklopropén-1,1-dikarboxylovej, 50 ml suchého tetrahydrofuránu, 2,3 g (čo predstavuje 0,02 mólu) uhličitanu draselného (bezvodého) a 450 mg dicyklohexán-18-koruna-6-éteru. Premiešavaná reakčná zmes bola ochladená na teplotu 0 °C a ďalej bolo pridané 0,90 g (čo je 0,008 mólu) etylesteru kyseliny chlórmyravej v 10 ml tetrahydrofuránu THF, čo bolo vykonané po kvapkách. V tejto fáze postupu alikvótne podiely odoberané z reakčnej zmesi vykazovali veľmi silný anhydridkarbonylový signál pri vlnovej dĺžke 1820 cm^{-1} v infračervenom spektre, čo naznačuje na

tvorbu zmiešaného anhydridu 1-karboetoxy-1-etoxykarbonyloxykarbonyl -2-cyklopropénu. Zvyšok reakčnej zmesi obsahujúcej tento zmesný anhydrid bol spracovávaný postupom podľa nasledujúcej časti E.

Časť E:

Príprava 2-cyklopropenyl-1-karboetoxy-1-N-[N-(2-metyl-4-brómfenyl)]-karboxamidu

Podľa tohto vyhotovenia bola k roztoku, ktorý obsahoval 1,40 g (čo je 0,0075 mólu) 2-metyl-4-brómanilínu v 10 ml tetrahydrofuránu, pridávaná po kvapkách reakčná zmes získaná podľa hore uvedenej časti D, čo bolo vykonávané pri teplote 0 °C. Teplota takto získanej reakčnej zmesi bola potom nechaná stúpnuť na teplotu miestnosti a táto reakčná zmes bola potom premiešavaná po dobu 2 hodiny. Táto reakčná zmes bola sfiltrovaná a filtrát bol skoncentrovaný za zníženého tlaku, čím bola získaná oranžovo sfarbená pevná látka. Táto pevná látka bola premytá éterom a rekryštalizovaná zo zmesi hexánu a etylacetátu, čím bolo získaných 1,5 g (čo je 0,004 mólu) 1-cyklopropenyl-1-karboetoxy- 1-[N-(2-metyl-4-brómfenyl)]karboxamidu. Táto zlúčenina bola označená ako zlúčenina 256. Produkt bol získaný vo forme bielej kryštalickej pevnej látky.

Teplota topenia: 151 - 153 °C.

Príklad 30

Účinok reprezentatívnych synergických prostriedkov podľa vynálezu pri defoliácii rastlín fazule

Roztoky testovaných zlúčenín a prostriedkov, ktoré sú uvedené v nasledujúcej tabuľke J, boli pripravené rozpustením jednotlivých zlúčenín v zmesi acetónu a vody v objemovom pomere 1 : 1, ktorá obsahovala 0,1 % objemového povrchovo aktívnej látky, t.j. a-[4-(1,1,3,3-tetrametylbutyl)fenyl-omega-hydroxy -poly(oxy-1,2-etándiyl)]. Tieto roztoky testovaných zlúčenín a prostriedkov boli potom použité na rastlinách fazule s koncentráciou 0,28 kg účinnej látky na hektár alebo v množstve 0,56 kg účinnej látky na hektár.

Prostriedky boli aplikované na rastliny fazule vo forme zmesi. Etefón predstavuje bežne obchodne dostupnú látku.

Do plastických nádob s priemerom 13,5 cm, ktoré obsahovali bežnú záhradnícku pôdu, to znamená tretinu piesčito - hlinitej pôdy, tretinu rašeliny a tretinu perlitu (tieto diely sú objemové) boli vysadené tri semená fazule (*Phaseolus vulgaris* var. Cranberry). Päť až sedem dní po vykonanom sadení boli rastlinky fazule vytriedené tak, aby v každej nádobe zostala iba jedna rastlinka. Desať až štrnásť dní po sadení, po plnom vyvinutí prvých listov, boli na tri rastliny aplikované testované zlúčeniny v každej uvedenej koncentrácii alebo prostriedky uvedené v tabuľke J, pričom táto aplikácia bola vykonaná postrekom každého korenáča v množstve ekvivalentnom 202 l na hektár. Postrek bol vykonaný na listy s použitím nasávacieho postrekového zariadenia za pretlaku vzduchu 69 kPa. Na kontrolné stanovenie bol použitý vodný roztok acetónu, ktorý neobsahoval testovanú zlúčeninu alebo prostriedok, pričom tento roztok bol rovnako nastriekaný na tri rastliny fazule. Po oschnutí boli všetky rastliny umiestnené do skleníka, kde bola udržiavaná teplota $26,7 \pm 2,8$ °C a vlhkosť 50 ± 5 %. Po 96 hodinách po vykonanom ošetrení bolo stanovené percento defoliácie rastlín fazule, čo bolo vykonané vizuálnym pozorovaním. Hodnoty získané u kontrolného stanovenia a pre každú testovanú zlúčeninu a pre každý prostriedok boli spriemerované.

Výsledky získané pri vykonávaní týchto testov sú uvedené v nasledujúcej tabuľke J.

Tabuľka J

Účinok reprezentatívnych synergických prostriedkov na defoliáciu rastlín fazule

Identifikácia zlúčeniny alebo prostriedku	Dávka (kg/ha)	Percento defoliácie
Kontrolné stanovenie	-	0
Etefón	0.28	0
	0.56	21
Zlúčenina 75	0.28	0
	0.56	0
Etefón + zlúčenina 75	0.28 + 0.28	52
	0.56 + 0.56	70
Zlúčenina 5	0.28	0
	0.56	0
Etefón + zlúčenina 5	0.28 + 0.28	23
	0.56 + 0.56	27
Zlúčenina 111	0.28	0
	0.56	0
Etefón + zlúčenina 111	0.28 + 0.28	93
	0.56 + 0.56	97
Zlúčenina 25	0.28	0
	0.56	0
Etefón + zlúčenina 25	0.28 + 0.28	24
	0.56 + 0.56	40
Zlúčenina 50	0.28	0
	0.56	0
Etefón + zlúčenina 50	0.28 + 0.28	52
	0.56 + 0.56	37
Zlúčenina 96	0.28	0
	0.56	0
Etefón + zlúčenina 96	0.28 + 0.28	17
	0.56 + 0.56	37
Zlúčenina 126	0.28	0
	0.56	0

Tabuľka J (pokračovanie)

Identifikácia zlúčeniny alebo prostriedku	Dávka (kg/ha)	Percento defoliácie
Etefón + zlúčenina 126	0.28 + 0.28	82
	0.56 + 0.56	100
Zlúčenina 128	0.28	0
	0.56	0
Etefón + zlúčenina 128	0.28 + 0.28	47
	0.56 + 0.56	50
Zlúčenina 112	0.28	0
	0.56	0
Etefón + zlúčenina 112	0.28 + 0.28	77
	0.56 + 0.56	40
Zlúčenina 80	0.28	0
	0.56	0
Etefón + zlúčenina 80	0.28 + 0.28	47
	0.56 + 0.56	27
Zlúčenina 113	0.28	0
	0.56	0
Etefón + zlúčenina 113	0.28 + 0.28	-
	0.56 + 0.56	23
Zlúčenina 114	0.28	0
	0.56	0
Etefón + zlúčenina 114	0.28 + 0.28	-
	0.56 + 0.56	97
Zlúčenina 82	0.28	0
	0.56	0
Etefón + zlúčenina 82	0.28 + 0.28	-
	0.56 + 0.56	60
Zlúčenina 115	0.28	0
	0.56	0
Etefón + zlúčenina 115	0.28 + 0.28	-
Zlúčenina 46	0.28	0
	0.56	0
Etefón + zlúčenina 46	0.28 + 0.28	-
	0.56 + 0.56	27

Tabuľka J (pokračovanie)

Identifikácia zlúčeniny alebo prostriedku	Dávka (kg/ha)	Percento defoliácie
Zlúčenina 116	0.28	0
	0.56	0
Etefón + zlúčenina 116	0.28 + 0.28	-
	0.56 + 0.56	87
Zlúčenina 117	0.28	0
	0.56	0
Etefón + zlúčenina 117	0.28 + 0.28	-
	0.56 + 0.56	97
Zlúčenina 97	0.28	0
	0.56	0
Etefón + zlúčenina 97	0.28 + 0.28	-
	0.56 + 0.56	30
Zlúčenina 149	0.28	0
	0.56	0
Etefón + zlúčenina 149	0.28 + 0.28	-
	0.56 + 0.56	40
Zlúčenina 129	0.28	0
	0.56	0
Etefón + zlúčenina 129	0.28 + 0.28	-
	0.56 + 0.56	73
Zlúčenina 37	0.28	0
	0.56	0
Etefón + zlúčenina 37	0.28 + 0.28	-
	0.56 + 0.56	67
Zlúčenina 88	0.28	0
	0.56	0
Etefón + zlúčenina 88	0.28 + 0.28	-
	0.56 + 0.56	40
Zlúčenina 90	0.28	0
	0.56	0
Etefón + zlúčenina 90	0.28 + 0.28	-
	0.56 + 0.56	30

Tabuľka J (pokračovanie)

Identifikácia zlúčeniny alebo prostriedku	Dávka (kg/ha)	Percento defoliácie
Zlúčenina 120	0.28	0
	0.56	0
Etefón + zlúčenina 120	0.28 + 0.28	-
	0.56 + 0.56	30
Zlúčenina 121	0.28	0
	0.56	0
Etefón + zlúčenina 121	0.28 + 0.28	-
	0.56 + 0.56	60
Zlúčenina 122	0.28	0
	0.56	0
Etefón + zlúčenina 122	0.28 + 0.28	-
	0.56 + 0.56	37
Zlúčenina 123	0.28	0
	0.56	0
Etefón + zlúčenina 123	0.28 + 0.28	-
	0.56 + 0.56	86
Zlúčenina 96	0.28	0
	0.56	0
Etefón + zlúčenina 96	0.28 + 0.28	74
	0.56 + 0.56	83
Zlúčenina 97	0.28	0
	0.56	0
Etefón + zlúčenina 97	0.28 + 0.28	-
	0.56 + 0.56	63

Z výsledkov uvedených v tejto tabuľke J je úplne zrejmé, že prostriedky obsahujúce etefón a derivát kyseliny malónovej podľa uvedeného vynálezu prejavujú synergický účinok, čo sa týka defoliácie rastlín fazule.

Príklad 31

Účinok reprezentatívnych synergických prostriedkov podľa vynálezu na defoliáciu rastlín fazule.

Podľa tohto príkladu sa postupovalo rovnakým spôsobom ako v príklade 30, pričom bol zisťovaný defoliačný účinok ďalej uvedených zlúčenín a prostriedkov na rastlinách fazule. Tieto reprezentatívne zlúčeniny a prostriedky boli použité v rôznych dávkach, ako je uvedené v nasledujúcej tabuľke K, pričom na rozdiel od predchádzajúceho príkladu bolo stanovenie vykonané 72 hodín po ošetroaní rastlín.

Výsledky získané pri vykonávaní týchto testov sú uvedené v nasledujúcej tabuľke K.

Tabuľka K

Účinok reprezentatívnych synergických prostriedkov na defoliáciu rastlín fazule

Identifikácia zlúčeniny alebo prostriedku	Dávka (kg/ha)	Percento defoliácie
Kontrolné stanovenie	-	0
Etefón	0.28	0
Zlúčenina 96	0.28	0
Etefón + zlúčenina 96	0.28 + 0.28	80
Etefón	0.56	0
Zlúčenina 96	0.56	0
Etefón + zlúčenina 96	0.56 + 0.56	90
Etefón	0.28	0
Zlúčenina 96	0.56	0
Etefón + zlúčenina 96	0.28 + 0.56	83
Etefón	0.56	0
Zlúčenina 96	0.28	0
Etefón + zlúčenina 96	0.56 + 0.28	90
Etefón	0.84	13
Zlúčenina 96	1.12	0
Etefón + zlúčenina 96	0.84 + 1.12	83

Výsledky uvedené v tejto tabuľke K jasne ukazujú, že prostriedky obsahujúce etefón a derivát kyseliny malónovej podľa uvedeného vynálezu prejavujú synergický účinok pri defoliácii rastlín fazule.

Príklad 32

Účinok kombinovanej a následnej aplikácie reprezentatívnych synergických prostriedkov podľa vynálezu pri defoliácii rastlín fazule

Podľa tohto príkladu bol podobným spôsobom ako je uvedené v príklade 30 zisťovaný defoliačný účinok ďalej uvedených zlúčenín a prostriedkov na rastlinách fazule, pričom tento defoliačný účinok bol zisťovaný ako v prípade kombinovanej aplikácie (to znamená s prostriedkom obsahujúcim obidve zlúčeniny, ktorý bol vopred pripravený v zásobnej nádrži), tak i v prípade postupne vykonávanej aplikácie (postupná aplikačná metóda), kedy sa druhá zlúčenina aplikovala 78 hodín po aplikácii prvej zlúčeniny.

Výsledky týchto testov sú uvedené v nasledujúcej tabuľke L.

Tabuľka L

Účinok pri kombinovanej/postupnej aplikácii reprezentatívnych synergických prostriedkov podľa uvedeného vynálezu na defoliáciu rastlín fazule

Identifikácia zlúčeniny alebo prostriedku	Dávka (kg/ha)	Percento defoliácie
Kontrolné stanovenie	-	0
Etefón	0.56	0
Zlúčenina 96	0.56	0
Etefón + zlúčenina 96*	0.56 + 0.56	87
Etefón + zlúčenina 96**	0.56 + 0.56	10
Zlúčenina 96 + etefón**	0.56 + 0.56	86

* Kombinovaná aplikácia (aplikácia kombinovaného prostriedku pripraveného v zásobnej nádrži)

** postupná aplikačná metóda

Výsledky uvedené v tejto tabuľke L jasne ukazujú, že u kombinovanej aplikácie (to znamená u aplikácie kombinovaného prostriedku) sa dosahuje synergický defoliačný účinok etefónu a derivátu kyseliny malónovej (aplikácia vopred pripraveného kombinovaného prostriedku). Pokiaľ ide o metódu postupnej aplikácie jednotlivých zložiek, dostavuje sa synergický defoliačný účinok pri aplikácii derivátu kyseliny malónovej pred etefónom.

Príklad 33

Účinok reprezentatívnych synergických prostriedkov pri defoliácii a otváraní toboliek u rastliny bavlníka

Podľa tohto postupu boli roztoky testovaných zlúčenín a prostriedky, ktoré sú uvedené v nasledujúcej tabuľke M, pripravené rozpustením zlúčeniny v zmesi

acetónu a vody v objemovom pomere 50 : 50, pričom tieto roztoky obsahovali 0,1 % objemové pomocnej látky Surfel, čo je zmes etoxylovaných alkoholov s 9 až 11 atómami uhlíka s hydrogenovanými ťažkými parafínovými metylátmi. Tieto roztoky testovaných zlúčenín a prostriedky boli aplikované na rastlinách bavlníka v koncentrácii 0,56 kg účinnej látky na hektár alebo v množstve 2,24 kg účinnej látky na hektár. Prostriedky boli aplikované na bavlník vo forme zmesi.

- Tieto vyššie uvedené roztoky boli aplikované na rastliny bavlníka rastúce v bežných poľných podmienkach vo forme postreku v objeme, ktorý je ekvivalentný 1 123 l na hektár, pričom na aplikáciu bolo použité prenosné postrekové zariadenie s oxidom uhličitým ako hnacou látkou s tlakom 210 kPa. Načasovanie aplikácie spadalo do fázy zretia bavlny, kedy asi 40 % toboliek bolo otvorených. Pri kontrolnom stanovení bol použitý roztok vody a acetónu, ktorý neobsahoval žiadne testované zlúčeniny ani prostriedok podľa vynálezu a ktorý bol rovnako aplikovaný postrekom. Štyri dni po ošetrení bolo vykonané vizuálne pozorovanie defoliácie rastlín bavlníka, pričom rozsah defoliácie bol stanovený odhadom. Za 14 dní po ošetrení bol vizuálnym odhadom stanovený počet otvorených toboliek na celkový počet toboliek. V nasledujúcej tabuľke M je uvedená percentuálna defoliácia a rozsah otvorenia toboliek v percentách dosiahnutej pri kontrolnom stanovení a pri aplikácii každej jednotlivej testovanej zlúčeniny a testovaných prostriedkov, pričom každá hodnota je priemerom z troch pokusov.
-
-

Tabuľka M

Účinok reprezentatívnych synergických prostriedkov podľa vynálezu na defoliáciu a otvorenie toboliek rastliny bavlníka

Identifikácia zlúčeniny alebo prostriedku	Dávka (kg/ha)	Percento defoliácie	Percento otvorených toboliek
Kontrolné stanovenie	-	0	41
Etefón	2.24	5	64
Zlúčenina 96	2.24	0	*
Etefón + zlúčenina 96	0.56 + 0.56	91	70
Zlúčenina 111	2.24	0	*
Etefón + zlúčenina 111	0.56 + 0.56	96	70
Zlúčenina 75	2.24	0	*
Etefón + zlúčenina 75	0.56 + 0.56	95	60

* percento otvorených toboliek je v podstate rovnaké ako pri kontrolnom stanovení zistenom vizuálnym odhadom

Z výsledkov uvedených v tabuľke M je zrejmé, že prostriedky podľa uvedeného vynálezu obsahujúce etefón a derivát kyseliny malónovej prejavujú synergický účinok pri defoliácii rastlín bavlníka a pri otváraní toboliek.

Príklad 34

Účinok reprezentatívnych synergických prostriedkov podľa uvedeného vynálezu na defoliáciu bavlníka (nadmerný rast)

Pri vykonávaní tohto testu bol použitý rovnaký postup ako je uvedený v príklade 33, pričom bol stanovovaný defoliačný účinok jednotlivých zlúčenín a reprezentatívnych synergických prostriedkov podľa uvedeného vynálezu o rôznych aplikovaných dávkach na prerastlé rastliny bavlníka. Získané výsledky tohto testu sú uvedené v nasledujúcej tabuľke N. Termínom "nadmerný rast" alebo "prerastlé" rastliny bavlníka sa označujú rastliny bavlníka, ktoré boli charakteristické nadmerným vegetatívnym rastom.

Tabuľka N

Účinok reprezentatívnych synergických prostriedkov pri defoliácii bavlníka (nadmerný rast)

Identifikácia zlúčeniny alebo prostriedku	Dávka (kg/ha)	Percento defoliácie
Kontrolné stanovenie	-	0
Etefón	2.24	12
Zlúčenina 96	2.24	0
Etefón + zlúčenina 96	1.12 + 0.28	85
Zlúčenina 96	2.24	0
Etefón + zlúčenina 96	1.12 + 0.56	96
Zlúčenina 111	2.24	0
Etefón + zlúčenina 111	1.12 + 0.28	97
Zlúčenina 111	2.24	0
Etefón + zlúčenina 111	1.12 + 0.56	99
Zlúčenina 75	2.24	0
Etefón + zlúčenina 75	1.12 + 0.28	40
Zlúčenina 75	2.24	0
Etefón + zlúčenina 75	1.12 + 0.56	70
Zlúčenina 75	2.24	0
Etefón + zlúčenina 75	1.12 + 1.12	82

Z výsledkov uvedených v tabuľke N je zrejmé, že prostriedky obsahujúce etefón a derivát kyseliny malónovej majú synergický účinok na defoliáciu nadmerne rastúceho bavlníka (nadmerný vegetatívny rast).

Príklad 35

Účinok postupne vykonávanej aplikácie reprezentatívnych synergických prostriedkov pri defoliácii bavlníka

Podľa tohto príkladu bol podobným spôsobom ako je uvedené v príklade 32 stanovovaný defoliačný účinok reprezentatívnych synergických prostriedkov

podľa uvedeného vynálezu na rastliny bavlníka, pričom bola použitá postupná aplikácia jednotlivých zložiek tvoriacich tento prostriedok. Aplikácia etefónu bola vykonaná 7 dní po aplikácii jednotlivých derivátov kyseliny malónovej.

Výsledky získané pri vykonávaní týchto testov sú uvedené v nasledujúcej tabuľke O.

Tabuľka O

Účinok postupne vykonávanej aplikácie zložiek tvoriacich reprezentatívne synergické prostriedky podľa uvedeného vynálezu pri defoliácii rastlín bavlníka

Identifikácia zlúčeniny alebo prostriedku	Dávka (kg/ha)	Percento defoliácie
Kontrolné stanovenie	-	0
Etefón	0.28	3
Zlúčenina 96	0.56	0
	1.12	0
Zlúčenina 111	0.56	0
	1.12	0
Zlúčenina 75	1.12	0
Zlúčenina 96 + etefón	0.56 + 0.28	93
Zlúčenina 96 + etefón	1.12 + 0.28	90
Zlúčenina 111 + etefón	0.56 + 0.28	87
Zlúčenina 111 + etefón	1.12 + 0.28	93
Zlúčenina 75 + etefón	1.12 + 0.28	79

Z výsledkov uvedených v tabuľke O je zrejmé, že prostriedky obsahujúce etefón a derivát kyseliny malónovej prejavujú synergický účinok pri defoliácii rastliny bavlníka pri postupne vykonávanej aplikácii jednotlivých zložiek.

Príklad 36

Účinok reprezentatívnych synergických prostriedkov podľa vynálezu pri defoliácii rastlín bavlníka

V tomto príklade bol podobným spôsobom ako je uvedené v príklade 32 stanovený defoliačný účinok na rastlinách bavlníka pri aplikácii reprezentatívnych synergických prostriedkov podľa vynálezu pri rôznych aplikovaných dávkach.

Výsledky získané pri vykonávaní týchto testov sú uvedené v nasledujúcej tabuľke P.

Tabuľka P

Účinok reprezentatívnych synergických prostriedkov podľa vynálezu pri defoliácii rastlín bavlníka

Identifikácia zlúčeniny alebo prostriedku	Dávka (kg/ha)	Percento defoliácie
Kontrolné stanovenie	-	0
Etefón	0.56	13
Zlúčenina 96	0.56	0
Zlúčenina 96 + etefón	0.56 + 0.56	99
Zlúčenina 96	0.56	0
Zlúčenina 96 + etefón	0.56 + 0.28	99
Zlúčenina 97	0.56	0
Zlúčenina 97 + etefón	0.56 + 0.56	75
Zlúčenina 65	0.56	0
Zlúčenina 65 + etefón	0.56 + 0.56	90
Zlúčenina 66	0.56	0
Zlúčenina 66 + etefón	0.56 + 0.56	60
Zlúčenina 69	0.56	0
Zlúčenina 69 + etefón	0.56 + 0.56	73
Zlúčenina 5	0.56	0
Zlúčenina 5 + etefón	0.56 + 0.56	78

Tabuľka P (pokračovanie)

Identifikácia zlúčeniny alebo prostriedku	Dávka (kg/ha)	Percento defoliácie
Zlúčenina 26	0.56	0
Zlúčenina 26 + etefón	0.56 + 0.56	97
Zlúčenina 35	0.56	0
Zlúčenina 35 + etefón	0.56 + 0.56	67
Zlúčenina 102	0.56	0
Zlúčenina 102 + etefón	0.56 + 0.56	63
Zlúčenina 77	0.56	0
Zlúčenina 77 + etefón	0.56 + 0.56	97
Zlúčenina 110	0.56	0
Zlúčenina 110 + etefón	0.56 + 0.56	83

Z výsledkov uvedených v tabuľke P je zrejmé, že prostriedky obsahujúce etefón a derivát kyseliny malónovej prejavujú synergický účinok pri defoliácii rastliny bavlníka pri postupne vykonávanej aplikácii jednotlivých zložiek.

Príklad 37

Účinok reprezentatívnych synergických prostriedkov podľa vynálezu pri defoliácii rastlín bavlníka

V tomto príklade bol podobným spôsobom ako je uvedené v príklade 32 stanovený defoliačný účinok na rastlinách bavlníka pri aplikácii reprezentatívnych synergických prostriedkov podľa vynálezu pri rôznych aplikovaných dávkach.

Výsledky získané pri vykonávaní týchto testov sú uvedené v nasledujúcej tabuľke Q.

Tabuľka Q

Účinok reprezentatívnych synergických prostriedkov podľa vynálezu pri defoliácii rastlín bavlníka

Identifikácia zlúčeniny alebo prostriedku	Dávka (kg/ha)	Percento defoliácie
Kontrolné stanovenie	-	0
Etefón	0.56	5
Zlúčenina 111	0.56	0
Zlúčenina 111 + etefón	0.56 + 0.56	99
Zlúčenina 111	0.56	0
Zlúčenina 111 + etefón	0.56 + 0.28	99
Zlúčenina 111	0.28	0
Zlúčenina 111 + etefón	0.28 + 0.56	93
Zlúčenina 111	0.28 0	
Zlúčenina 111 + etefón	0.28 + 0.56	96

Z výsledkov uvedených v tabuľke Q je zrejmé, že prostriedky obsahujúce etefón a derivát kyseliny malónovej prejavujú synergický účinok pri defoliácii rastliny bavlníka pri postupne vykonávanej aplikácii jednotlivých zložiek.

Príklad 38

Účinok reprezentatívnych synergických prostriedkov podľa vynálezu na opätovný rast bavlníka po defoliácii

V tomto príklade bol podobným spôsobom ako je uvedené v príklade 32 stanovený účinok reprezentatívnych synergických prostriedkov podľa uvedeného vynálezu pri rôznych aplikovaných dávkach na opätovný rast bavlníka po defoliácii. Percentuálne inhibovanie opätovného rastu a

stimulácia tohto rastu, ktorá je uvedená v nasledujúcej tabuľke R, bola určená vizuálnym odhadom, ktorý sa vzťahoval na percentuálny opätovný rast u rastlín bavlníka dosiahnutý pri ošetrovaní látkou DEF ako štandardom. Táto zlúčenina DEF predstavuje S,S,S-tributylfosfortritioát, čo je bežne používaná látka podľa doterajšieho stavu techniky. Priemerný opätovný rast dosiahnutý pri ošetrovaní bavlníka touto látkou DEF bol 43 %. V ďalej uvedenej tabuľke R sa percentuálnou hodnotou predstavujúcou inhibovanie opätovného rastu označuje opätovný rast menší ako 43 percent (to znamená DEF štandard), pričom percentuálnou hodnotou predstavujúcou stimuláciu rastu sa označuje opätovný rast vyjadrený v percentách, ktorý je väčší ako 43 %. Táto percentuálna hodnota inhibovania alebo stimulovania opätovného rastu bola zisťovaná 30 dní po ošetroaní.

Získané výsledky sú uvedené v tabuľke R.

Tabuľka R

Účinok reprezentatívnych synergických prostriedkov podľa uvedeného vynálezu na opätovný rast bavlníka po defoliácii

Identifikácia zlúčeniny alebo prostriedku	Dávka (kg/ha)	Stimulácia v %	Inhibícia v %
Kontrolná zlúčenina (DEF)	-	0	0
Etefón	0.56	16	0
	1.12	70	0
	2.24	62	0
Zlúčenina 96	0.56	0	0
Etefón + zlúčenina 96	0.56 + 0.56	0	53
Zlúčenina 96	0.56	0	0
Etefón + zlúčenina 96	0.56 + 1.12	0	63
Zlúčenina 96	0.56	0	0
Etefón + zlúčenina 96	1.12 + 0.56	0	46

Tabuľka R (pokračovanie)

Identifikácia zlúčeniny alebo prostriedku	Dávka (kg/ha)	Stimulácia v %	Inhibícia v %
Zlúčenina 96	0.56	0	0
Etefón + zlúčenina 96	1.12 + 1.12	0	72
Zlúčenina 111	0.56	0	0
Etefón + zlúčenina 111	0.56 + 0.56	0	65
Zlúčenina 111	0.56	0	0
Etefón + zlúčenina 111	0.56 + 1.12	0	53
Zlúčenina 111	0.56	0	0
Etefón + zlúčenina 111	1.12 + 0.56	0	44
Zlúčenina 111	0.56	0	0
Etefón + zlúčenina 111	1.12 + 1.12	0	51
Zlúčenina 75	0.56	0	0
Etefón + zlúčenina	75 0.56 + 0.56	0	53
Zlúčenina 75	0.56	0	0
Etefón + zlúčenina 75	1.12 + 1.12	0	16

Z výsledkov, uvedených v tabuľke R je zrejmé, že prostriedky obsahujúce etefón a derivát kyseliny malónovej prejavujú synergický účinok pri inhibovaní opätovného rastu bavlníka po defoliácii.

Príklad 39

Účinok reprezentatívnych synergických prostriedkov podľa vynálezu na dozrievanie listov tabaku

Podľa tohto príkladu bol zisťovaný podobným spôsobom ako je uvedené v príklade 30 účinok reprezentatívnych zlúčenín a prostriedkov podľa uvedeného vynálezu na dozrievanie listov tabaku, avšak samozrejme s tým

rozdielom, že namiesto defoliácie fazule tu bol test vykonávaný s rastlinami tabaku. Použité zlúčeniny a prostriedky boli aplikované v rôznych dávkach. Asi 14 dní pred ošetrovaním boli vyzreté rastliny tabaku odrezané a ošetrované prostriedkom NH-30 (čo je 6-hydroxy-3(2H)-pyridazinón) v množstve zodpovedajúcom 4,48 kg na hektár, pričom účelom bolo zabrániť vývoju úžľabných pupeňov. Percentuálny podiel dozretých tabakových listov (chloróza) bol stanovený vizuálnym sledovaním horných troch listov na rastline tabaku 7 dní po ošetrovaní.

Výsledky získané pri vykonávaní týchto testov sú uvedené v nasledujúcej tabuľke S.

Tabuľka S

Účinok reprezentatívnych synergických prostriedkov podľa vynálezu na dozrievanie listov tabaku

Identifikácia zlúčeniny alebo prostriedku	Dávka (kg/ha)	Percento dozrenia (chloróza)
Kontrolné stanovenie	-	10
Etefón	1.12	10
Zlúčenina 96	1.12	10
Zlúčenina 96 + etefón	1.12 + 0.28	25
Zlúčenina 96	1.12	10
Zlúčenina 96 + etefón	1.12 + 0.56	30
Zlúčenina 96	1.12	10
Zlúčenina 96 + etefón	1.12 + 1.12	60

Z výsledkov uvedených v tabuľke S je zrejmé, že prostriedky obsahujúce etefón a derivát kyseliny malónovej prejavujú synergický účinok na dozrievanie listov tabaku.

Príklad 40

Účinok reprezentatívnych synergických prostriedkov podľa vynálezu na defoliáciu rastlín fazule

Podľa tohto príkladu sa postupovalo rovnakým spôsobom ako v príklade 30, pričom sa zisťoval defoliačný účinok ďalej uvedených zlúčenín a reprezentatívnych synergických prostriedkov použitých v rôznych aplikačných dávkach a s obsahom rôznych činidiel uvoľňujúcich etylén (s etylénovým účinkom), ktoré sú uvedené v nasledujúcej tabuľke, na rastlinách fazule. Tieto činidlá etylénového typu, ktoré boli použité pri tomto testu a ktoré sú uvedené v nasledujúcej tabuľke T, predstavujú bežne známe zlúčeniny, ktoré je možné pripraviť bežnými metódami podľa doterajšieho stavu techniky.

Výsledky získané pri vykonávaní tohto testu sú uvedené v nasledujúcej tabuľke T.

Tabuľka T

Účinok reprezentatívnych synergických prostriedkov na defoliáciu rastlín fazule

Identifikácia zlúčeniny alebo prostriedku	Dávka (kg/ha)	Percento defoliácie
Kontrolné stanovenie	-	0
Zlúčenina 111	0.14	0
	0.28	0
	0.56	0
Kyselina 2-chlóretánsulfónová	0.14	0
	0.28	0
	0.56	0
Zlúčenina 111 + kyselina chlóretánsulfónová	0.14 + 0.14	30
	0.14 + 0.28	20
	0.56 + 0.56	50

Tabuľka T - pokračovanie

Identifikácia zlúčeniny alebo prostriedku	Dávka (kg/ha)	Percento defoliácie
Kyselina 2-chlóretyltiono- fosfónová	0.14	0
	0.28	0
	0.56	0
Zlúčenina 111 + kyselina chlóretyltionofosfónová	0.14 + 0.14	60
	0.14 + 0.28	50
	0.56 + 0.56	100
Etefón	0.14	0
	0.28	0
	0.56	0
Zlúčenina 111 + etefón	0.14 + 0.14	53
	0.14 + 0.28	67
	0.56 + 0.56	89
2-chlóretylester kyseliny 2-chlóretylfosfónovej	0.14	0
	0.28	0
	0.56	0
Zlúčenina 111 + 2-chlóretylester kyseliny 2-chlóretylfosfónovej	0.14 + 0.14	40
	0.14 + 0.28	40
	0.56 + 0.56	87
Kyselina 2-brómetylfosfónová	0.14	0
	0.28	0
	0.56	0
Zlúčenina 111 + kyselina brómetylfosfónová	0.14 + 0.14	33
	0.14 + 0.28	30
	0.56 + 0.56	73
Diamid kyseliny 2-chlóretyl- fosfónovej	0.14	0
	0.28	0
	0.56	0
Zlúčenina 111 + diamid kyseliny 2-chlóretylfosfónovej	0.14 + 0.14	33
	0.14 + 0.28	27
	0.56 + 0.56	100

Tabuľka T - pokračovanie

Identifikácia zlúčeniny alebo prostriedku	Dávka (kg/ha)	Percento defoliácie
Tris-(2-metoxyetoxy)-2- chlóretylsilán	0.14	0
	0.28	0
	0.56	0
Zlúčenina 111 + tris-(2-metoxy- etoxy)-2-chlóretylsilán	0.14 + 0.14	37
	0.14 + 0.28	17
	0.56 + 0.56	43
Kyselina 1-amino-1-cyklo- propánkarboxylová (ACC)	0.14	0
	0.28	0
	0.56	0
Zlúčenina 111 + kyselina 1- amino-1-cyklopropánkarboxylová (ACC)	0.14 + 0.14	33
	0.14 + 0.28	73
	0.56 + 0.56	83

Z výsledkov uvedených v tabuľke T je zrejmé, že prostriedky obsahujúce prostriedky na báze etylénu a derivát kyseliny malónovej prejavujú synergický účinok pri pôsobení na defoliáciu rastlín fazule.

Príklad 41

Účinok plynného etylénu a derivátu kyseliny malónovej na oddeľovanie listov rastlín fazule

Podľa tohto testu boli pripravené roztoky testovaných zlúčenín, ktoré sú uvedené v nasledujúcej tabuľke U, rozpustením týchto zlúčenín v zmesi acetónu a vody (v objemovom pomere 60 : 40), pričom tieto roztoky obsahovali 0,1 objemového percenta povrchovo aktívneho činidla Triton X-100, čo je α -[4-(1,1,3,3-tetrametyl-butyl)fenyl-omega-hydroxy-poly(oxy-1,2-etándiyl)].

Tieto roztoky testovaných zlúčenín boli aplikované podobným spôsobom ako je uvedené v príklade 30, pričom tieto roztoky aplikované ako postrek na listie rastlín fazule mali koncentráciu buď 125 dielov účinnej zložky na milión dielov alebo 250 dielov účinnej zložky na milión dielov. Pred ošetrovaním boli rastliny fazule s rozvinutým trojčetným listom zastrihnuté, pričom zostali dva celkom rozvinuté primárne listy. Po uplynutí 24 hodín po ošetrovaní boli rastliny fazule umiestnené do sušiaceho boxu s objemom 10,3 l a tu boli vystavené pôsobeniu plynného etylénu s koncentráciou 0,1 ppm. Do každého sušiaceho boxu bol umiestnený zachytávač oxidu uhličitého (2 mililitre 40 %-ného hydroxidu draselného). Utesnené sušiace boxy boli potom umiestnené do tmavého prostredia. Potom boli vystavené tieto ošetrované rastliny fazule pôsobeniu plynného etylénu po dobu 48 hodín a 96 hodín, načo bolo po prebehnutí týchto časových intervalov stanovené percento oddelených listov vizuálnym pozorovaním opadávania listov. Test na rastlinách fazule bol rovnako vyhodnotený po intervale 96 hodín (čo znamená 48 hodín po skončení pôsobenia plynného etylénu).

V nasledujúcej tabuľke U sú uvedené hodnoty týkajúce sa opadávania listov vyjadreného v percentách, pričom uvedené hodnoty predstavujú priemer z troch pokusov.

Tabuľka U

Účinok plynného etylénu a derivátu kyseliny malónovej na oddeľovanie (opadávanie) listov rastlín fazule

Tabuľka T - pokračovanie

Identifikácia zlúčeniny alebo prostriedku	Koncentrácia (ppm)	Opadávanie listov v %	
		48 hodín	96 hodín
Kontrolné stanovenie	-	0	0
Plynný etylén	0.1	0	0
Zlúčenina 111	125	0	17
Zlúčenina 111 + plynný etylén	125 + 0.1	33	100
Zlúčenina 111 + plynný etylén	250 + 0.1	83	100

Z výsledkov uvedených v tabuľke U je zrejmé, že pri použití kombinácie plynného etylénu a derivátu kyseliny malónovej sa dosiahne synergický účinok pri pôsobení na opadávanie listov rastliny fazule.

Príklad 42

Účinok reprezentatívnych synergických prostriedkov podľa vynálezu na dozrievanie listov fazule

Podľa tohto príkladu boli najprv pripravené zásobné roztoky obsahujúce 2 mg testovaných zlúčenín, ktoré sú uvedené v nasledujúcej tabuľke V, na mililiter roztoku, pričom sa postupovalo tak, že vhodné množstvo etefónu bolo rozpustené vo vode obsahujúcej zodpovedajúce množstvo zlúčeniny 75 a tento podiel bol rozpustený v zmesi acetónu a vody (v objemovom pomere 50 : 50) s obsahom zlúčeniny 75. Testované roztoky, ktoré sú uvedené v nasledujúcej tabuľke U, boli pripravené zriedením vodou.

Do papierových nádob s priemerom 7,6 cm, ktoré obsahovali pestovaciú pôdu (jedna tretina perlitu, jedna tretina rašeliny a jedna tretina piesčito - hlinitej poľnohospodárskej pôdy v objemových množstvách) boli zasadené tri semená fazule (*Phaseolus vulgaris* var. Cranberry). Po piatich až siedmich dňoch po vyrašení boli rastliny vypleté, pričom v každej nádobe zostala iba jedna rastlinka. Dvanásť dní po ošetrení bolo z primárnych listov každej rastliny fazule vyseknutých celkom 10 kotúčikov s priemerom 9 ml. Každá sada týchto 10 kotúčikov bola potom umiestnená do Petriho misky obsahujúcej 20 ml vhodného testovacieho roztoku pripraveného hore uvedeným spôsobom. Na kontrolné stanovenie bol použitý roztok vody v acetóne, ktorý neobsahoval testovanú zlúčeninu. Všetky tieto Petriho misky boli potom umiestnené do tmavého prostredia na dobu 48 hodín, pričom teplota v tomto prostredí sa udržiavala na 28 °C. Po vybratí týchto sád misiek z tmavého prostredia bola každá sada týchto diskov vizuálne vyhodnotená na stanovenie dozrievacieho účinku, pričom bol použitý nasledujúci systém numerického hodnotenia.

V tomto systéme numerického hodnotenia boli na označenie stupňa dozretia listu použité čísla od 0 do 10, pričom toto ohodnotenie bolo vykonané porovnaním s neošetrenými kontrolnými vzorkami. Hodnotenie 0 znamená, že nebola zreteľná žiadna vizuálna odozva a hodnotenie 10 znamená, že bola zistená maximálna odozva, to znamená jasná žltá farba.

Výsledky získané pri vykonávaní týchto testov sú uvedené v nasledujúcej tabuľke V, pričom každá hodnota predstavuje priemer z 3 pokusov.

Tabuľka V

Účinok reprezentatívnych synergických prostriedkov na dozrievanie listov fazule

Identifikácia zlúčeniny alebo prostriedku	Koncentrácia (ppm)	Ohodnotenie dozrenia listov
Kontrolné stanovenie	0	0
Etefón	50	1
	100	4.7
Zlúčenina 75	100	0
	200	0
	500	1
Etefón + zlúčenina 75	50 + 100	2.3
	50 + 200	3
	50 + 500	5
	100 + 100	7
	100 + 200	9
	100 + 500	10

Z výsledkov uvedených v tabuľke V je zrejmé, že prostriedky obsahujúce činidlo uvoľňujúce etylén a derivát kyseliny malónovej prejavujú synergický účinok na dozrievanie fazule.

Príklad 43

Účinok reprezentatívnych synergických prostriedkov podľa vynálezu na dozrievanie rastlín hodnotené podľa obsahu chlorofylu

Podľa tohto príkladu bol najprv pripravený zásobný roztok etefónu obsahujúceho 2 mg látky na mililiter rozpúšťaním zodpovedajúceho množstva tejto látky vo vode. Zásobný roztok zlúčeniny 75 bol pripravený zmiešaním 150 ml zlúčeniny 75 s 0,5 ml gama-butyrolaktónu a 500 ml vody. Testované

roztoky, uvedené v nasledujúcej tabuľke W boli pripravené zriedením vodou. Povrchovo aktívna látka Triton X-100 bola špecifikovaná v príklade 41.

Do papierových nádob s priemerom 7,6 cm, ktoré obsahovali pestovaciu pôdu (jedna tretina perlitu, jedna tretina rašeliny a jedna tretina piesčito - hlinitej poľnohospodárskej pôdy v objemových množstvách), boli zasadené tri semená fazule (*Phaseolus vulgaris* var. Cranberry). Po piatich až siedmich dňoch po vyrašení boli rastlinky vypleté, pričom v každej nádobe zostala iba jedna rastlinka. Dvanásť dní po ošetrení bolo z primárnych listov každej rastliny fazule vysekaných celkovo 10 kotúčikov s priemerom 12 ml. Každá sada týchto 10 kotúčikov bola potom umiestnená do Petriho misky obsahujúcej 20 ml vhodného testovacieho roztoku pripraveného hore uvedeným spôsobom. Na kontrolné stanovenie bol použitý roztok vody v acetóne, ktorý neobsahoval testovanú zlúčeninu. Všetky tieto Petriho misky boli potom umiestnené do tmavého prostredia na dobu 48 hodín, pričom teplota v tomto prostredí bola udržiavaná na 28 °C. Po vybratí týchto sád misiek z tmavého prostredia bola každá sada týchto diskov vysušená a umiestnená do testovacej rúrky na ľade.

Každá sada týchto kotúčov bola potom homogenizovaná vo Waringovom homogenizéri s 20 ml roztoku obsahujúceho 80 % objemových acetónu a 20 % objemových vody. Táto suspenzia bola potom odstredovaná pri teplote 0 až 2 °C pri 12 000 g ($g = 980 \text{ cm.s}^{-2}$) po dobu 5 minút. Kvapalina nad usadeninou obsahujúcou chlorofyl bola použitá na stanovenie absorbancie svetla v roztoku pri 645 nm a 663 nm spektrofotometrickou analýzou. Celkový podiel chlorofylu (miligramy chlorofylu na gram listového tkaniva) bol vypočítaný podľa nasledujúcej rovnice:

$$\frac{\text{miligramy chlorofylu}}{\text{gram listového tkaniva}} = \frac{(20,2) (\text{absorbancia pri 645 nm}) + (8,02) (\text{absorbancia pri 663 nm})}{\text{hmotnosť kotúčov listu (gramy)}}$$

Získané výsledky sú uvedené v nasledujúcej tabuľke W, pričom každá tu uvedená hodnota pre kontrolné a testované roztoky predstavuje priemer z dvoch pokusov.

Tabuľka W

Účinok reprezentatívnych synergických prostriedkov podľa vynálezu na dozrievanie rastlín hodnotené podľa obsahu chlorofylu

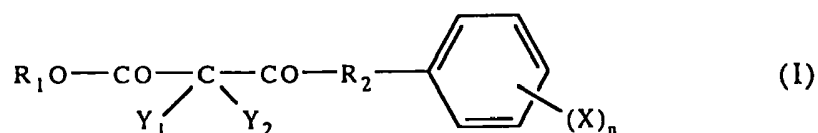
Identifikácia zlúčeniny alebo prostriedku	Koncentrácia (ppm)	Obsah chlorofylu (mg chlorofylu /gram listového tkaniva)	Chlorofyl (% kontrol- ného stanovení)
Kontrolné stanovenie	-	41.40	100
Etefón	75	33.54	81.0
Zlúčenina 75	150	36.90	89.1
Etefón + zlúčenina 75	75 + 150	26.77	64.7

Z výsledkov uvedených v tabuľke W je zrejmé, že prostriedky obsahujúce činidlo uvoľňujúce etylén a derivát malónovej kyseliny prejavujú synergický účinok na dozrievanie fazule.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Prostriedok ^{na} pre reguláciu rastu rastlín, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje:

- - kyselinu 2-chlóretylfosfónovú alebo etefón, a
- - derivát kyseliny malónovej všeobecného vzorca I:



v ktorom:

R₁ znamená atóm vodíka alebo alkylovú skupinu obsahujúcu 1 a až 3 atómy uhlíka,

Y₁ a Y₂ znamenajú atómy vodíka, alebo

Y₁ a Y₂ spoločne s atómom uhlíka, ku ktorému sú pripojené, tvoria cyklopropánovú alebo cyklobutánovú skupinu,

R₂ znamená atóm kyslíka alebo skupinu NH,

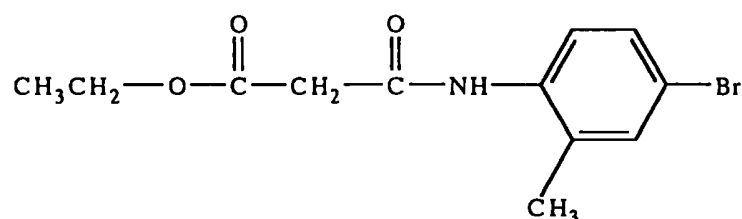
X znamená atóm halogénu, trifluórmetylovú skupinu alebo metylovú skupinu,

n znamená číslo 0, 1, 2 alebo 3,

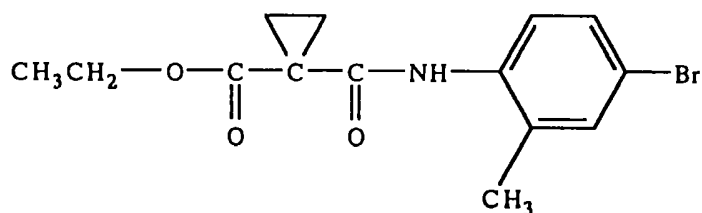
pričom X sú rovnaké alebo rozdielne, pokiaľ n predstavuje číslo väčšie ako 1,

pričom hmotnostný pomer uvedeného etefónu k uvedenému derivátu kyseliny malónovej je v rozmedzí od 1 : 50 do 50 : 1, vo výhodnom vyhotovení v rozmedzí od 1 : 10 do 10 : 1.

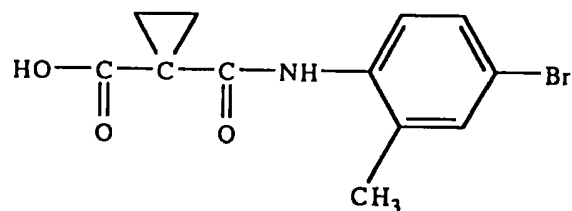
2. Prostriedok ^{pre} reguláciu rastu rastlín podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje kyselinu 2-chlóretylfosfónovú alebo etefón a derivát kyseliny malónovej všeobecného vzorca:



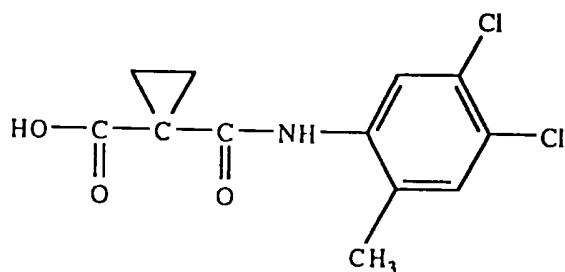
3. Prostriedok ^{pre} reguláciu rastu rastlín podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje kyselinu 2-chlóretylfosfónovú alebo etefón a derivát kyseliny malónovej všeobecného vzorca:



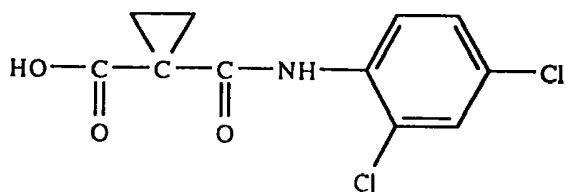
4. Prostriedok ^{pre} reguláciu rastu rastlín podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje kyselinu 2-chlóretylfosfónovú alebo etefón a derivát kyseliny malónovej všeobecného vzorca:



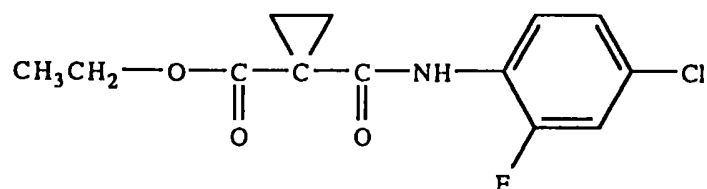
5. Prostriedok ^{pre} reguláciu rastu rastlín podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje kyselinu 2-chlóretylfosfónovú alebo etefón a derivát kyseliny malónovej všeobecného vzorca:



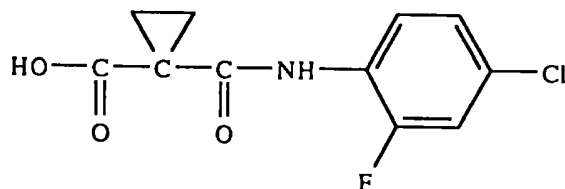
6. Prostriedok ^{pre} reguláciu rastu rastlín podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje kyselinu 2-chlóretylfosfónovú alebo etefón a derivát kyseliny malónovej všeobecného vzorca:



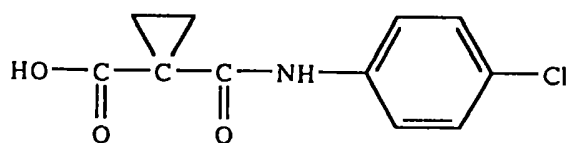
7. Prostriedok ^{pre} reguláciu rastu rastlín podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje kyselinu 2-chlóretylfosfónovú alebo etefón a derivát kyseliny malónovej všeobecného vzorca:



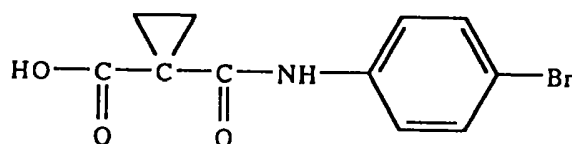
8. Prostriedok ^{pre} reguláciu rastu rastlín podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje kyselinu 2-chlóretylfosfónovú alebo etefón a derivát kyseliny malónovej všeobecného vzorca:



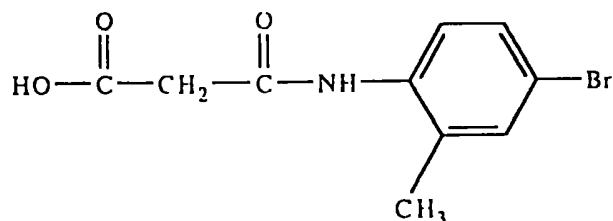
9. Prostriedok ^{pre} reguláciu rastu rastlín podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje kyselinu 2-chlóretylfosfónovú alebo etefón a derivát kyseliny malónovej všeobecného vzorca:



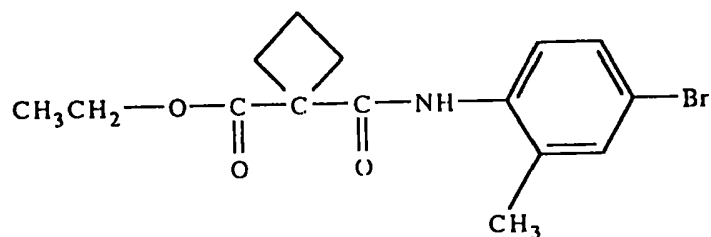
10. Prostriedok ^{pre} reguláciu rastu rastlín podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje kyselinu 2-chlóretylfosfónovú alebo etefón a derivát kyseliny malónovej všeobecného vzorca:



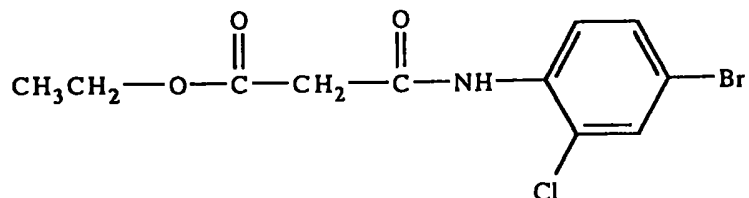
11. Prostriedok ^{pre} reguláciu rastu rastlín podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje kyselinu 2-chlóretylfosfónovú alebo etefón a derivát kyseliny malónovej všeobecného vzorca:



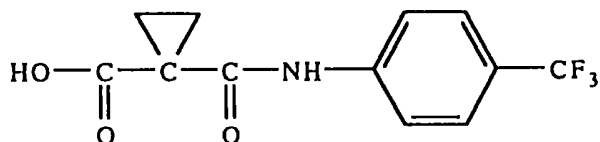
12. Prostriedok ^{pre} reguláciu rastu rastlín podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje kyselinu 2-chlóretylfosfónovú alebo etefón a derivát kyseliny malónovej všeobecného vzorca:



13. Prostriedok ^{pre}pre reguláciu rastu rastlín podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje kyselinu 2-chlóretylfosfónovú alebo etefón a derivát kyseliny malónovej všeobecného vzorca:



14. Prostriedok ^{pre}pre reguláciu rastu rastlín podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že obsahuje kyselinu 2-chlóretylfosfónovú alebo etefón a derivát kyseliny malónovej všeobecného vzorca:



15. Prostriedok ^{pre}pre reguláciu rastu rastlín podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že derivát kyseliny malónovej je vo forme soli.

16. Prostriedok ^{pre}pre reguláciu rastu rastlín podľa nároku 15, **vyznačujúci sa tým**, že uvedený derivát soli je vybraný zo súboru obsahujúceho alkalickú soľ, soľ alkalické zeminy, soľ amónnu, alkylamónnu, polyalkylamónnu, hydroxyalkylamónnu, poly(hydroxyalkyl)amónnu ako aj ich zmesi.