



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

243456

(11) (88)

(51) Int. Cl.⁴

A 01 N 43/34

(22) Přihlášeno 13 11 80
(21) P/ 7702-80
(32) (31)(33) Právo přednosti od 16 11 79
(79 39781) Velká Británie

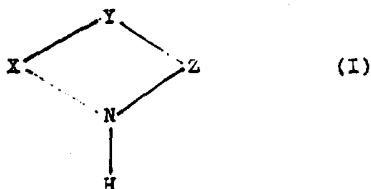
(40) Zveřejněno 31 08 85

(45) Vydáno 15 07 87

(72) Autor vynálezu DEVLIN BARRY ROY JOHN, SITTINGBOURNE (Velká Británie)
(73) Majitel patentu SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V., HAAG (Nizozemí)

(54) Prostředek ke sterilizaci samčích prašníků a způsob výroby jeho účinné látky

Prostředek ke sterilizaci samčích prašníků u rostlin je tvořen společně nosičem a jako účinnou látkou derivátem ezetidinu obecného vzorce I



kde

X představuje skupinu vzorce CH_2 ,
Y představuje skupinu vzorce CHR , CHCOOH ,
 CHCOOR_1 nebo CHCONHR_2 ,
Z znamená skupinu vzorce CH_2 nebo CHCOOH ,

s podmínkou, že pouze jeden ze symbolů
Y a Z může znamenat skupinu vzorce CHCOOH ,
v nichž

R je alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku,
 R_1 představuje alkylovou skupinu s 1 až
4 atomy uhlíku, benzylovou skupinu
nebo atom alkalického kovu a
 R_2 znamená cyklohexylovou skupinu,
nebo jeho N-hydrohalogenidovou soli

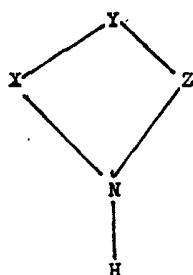
243456

Způsob výroby účinné látky spočívá
v tom, že se odpovídající kyanosloučenina,
jejíž atom dusíku v poloze 1 je chráněn
benzylovou nebo benzhydrilovou skupinou,
podrobí hydrolyze nebo alkoholýze ze vzní-
ku derivátu ezetidinu, ve kterém Z před-
stavuje skupinu vzorce CH_2 a potom se
benzylová nebo benzhydrilová skupina od-
straní z ezetidinového kruhu hydrogenací
plynným vodíkem v přítomnosti katalyzáto-
ru.

Tento vynález se týká prostředku ke sterilizaci samčích prešníků a způsobu výroby jeho účinné látky. Prostředek podle vynálezu je především určen k získávání F_1 hybridních osiv.

Aby se získala F_1 hybridní osiva, která mají četné výhody před nehybridními osivy, pěstitele osiva pečlivě zkříženě opylují vybrané rodičovské rostliny. U rostlin, které mají hermafroditní květy a normálně se samoopylují, jako například u obilnin s malým zrnem, se toho docílí ručním odstraněním samčích prešníků z každého květu. Jde o operaci, která je mimořádně náročná na čas a vyžaduje vysoce odborné pracovníky. Bylo proto věnováno značné výzkumné úsilí k ošetřování chemikáliemi, kterým lze docílit téhož výsledku.

Předmětem vynálezu je prostředek ke sterilizaci samčích prešníků rostlin. Tento prostředek společně s nosičem obsahuje účinnou látku derivát azetidinu obecného vzorce I



(I)

kde

- X představuje skupinu vzorce CH_2 ,
- Y značí skupinu vzorce CHR , CHCOOH , CHCOOR , nebo CHCONHR_2 ,
- Z znamená skupinu vzorce CH_2 nebo CHCOOH ,

s podmínkou, že pouze jeden ze symbolů Y a Z může znamenat skupinu vzorce CHCOOH ,

v nichž

- R znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,
- R_1 představuje alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, benzylovou skupinu nebo atom alkalického kovu a
- R_2 znamená cyklohexylovou skupinu,

nebo jeho N-hydrohalogenidovou sůl.

Substituent R znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku. Výhodnější substituent R znamená metylovou nebo etylovou skupinu.

S výhodou X značí skupinu CH_2 , Y znamená skupinu CHR nebo CHCOOH a Z představuje skupinu vzorce CH_2 nebo CHCOOH , přičemž buď Y nebo Z značí skupinu vzorce CHCOOH .

Azetidinovým derivátem, tvořícím účinnou látku prostředku podle vynálezu, může být buď volná kyselina obecného vzorce I nebo hydrohalogenidová sůl této sloučeniny. Přitom derivát azetidinu ve formě volné kyseliny i ve formě hydrohalogenidu je pro účely tohoto vynálezu výhodný.

Obzvláště výhodným derivátem azetidinu je 3-karboxyazetidin a 2-karboxy-3-metylazetidin.

Derivát azetidinu může existovat ve formě isomerů v závislosti na významu skupin X, Y a Z. Například 2-karboxy-3-metylezetidin existuje ve formě geometrických isomerů v závislosti na vzájemné poloze karboxylové a metylové skupiny a kromě toho pro každý z těchto geometrických isomerů existuje optický isomer. Je obvyklé v procesech zahrnujících biologické systémy, že některé isomery mohou být aktivnější než jiné isomery a tak je tomu i v případě způsobu podle tohoto vynálezu.

Při použití prostředku podle tohoto vynálezu se dojde k rostlinám, u nichž byla vytvořena samčí sterilita, bez podstatného účinku na samičí sterilitu. Prostředek se s výhodou používá u obilnin, například u kukuřice a proso, zejména u obilnin s malým zrnem, například u pšenice a ječmene, s výhodou, když je rostlina ve stadiu růstu mezi pozdním odnožováním a nasezováním klasů. Účinná látka se účinně aplikuje v dávce od 0,05 do 2 kg/ha, s výhodou od 0,25 do 1 kg/ha.

Při použití prostředku podle tohoto vynálezu se může dosáhnout produkce F_1 hybridního osiva, která zahrnuje zkřížené opylení rostliny, která byla ošetřena prostředkem podle tohoto vynálezu, druhou rostlinou odlišného kmene.

Derivát azetidinu je formulován výhodně jako prostředek (někdy též označováno jako přípravek) potlačující opylení. Jak již bylo uvedeno výše, takový prostředek potlačující opylení zahrnuje sloučeninu obecného vzorce I a/nebo jeho N-hydrohalogenidovou sůl společně s vhodným nosičem.

Většina derivátů azetidinu je nová. Vynález se tudíž týká nového derivátu azetidinu, který je kyselinou obecného vzorce I uvedeného vpředu, nebo její hydrohalogenid, s výjimkou, že když Y znamená skupinu vzorce CHC_2H_5 nebo CHCOOH , potom X musí být skupina vzorce CH_2 .

Výhodným novým derivátem azetidinu je 3-metyl-2-karboxyazetidin.

Předmětem tohoto vynálezu je dále způsob výroby derivátů azetidinu tvořícího účinnou látku prostředku, který spočívá v tom, že se odpovídající kyanosloučenina, jejíž atom dusíku v poloze 1 je chráněn benzylovou nebo benzhydrilovou skupinou, podrobí hydrolyze nebo alkoholýze za vzniku derivátu azetidinu, ve kterém Z představuje skupinu vzorce CH_2 a potom se benzylová nebo benzhydrilová skupina odstraní z azetidinového kruhu hydrogenací plyným vodíkem v přítomnosti katalyzátoru.

Způsob podle vynálezu lze provádět za použití kteréhokoli známého postupu pro převádění kyanoskupiny na karboxyskupinu. Hydrolyzu je možno provést například působením vodné kyseliny nebo alkálie na kyanosloučeninu, vhodně za mírných podmínek, za tvorby derivátu azetidinu ve formě volné kyseliny nebo její soli. Alkoholýzu lze provádět varem kyanosloučeniny pod zpětným chladičem v alkoholu za přítomnosti suchého chlorovodíku, čímž vzniká derivát azetidinu ve formě esteru nebo jeho hydrochloridu.

Je-li přítomna chránicí skupina, je možné tuto skupinu odstranit kterýmkoli vhodným způsobem. Zvláště vhodnou chránicí skupinou je benzylová skupina, kterou je možné odstranit z azetidinového kruhu za mírných podmínek reakcí s plyným vodíkem v přítomnosti katalyzátoru, například palladia nebo hydroxidu palladia na uhlí.

Kyanosloučeninu lze připravit například reakcí příslušné hydroxysloučeniny s metylsulfonylchloridem za vzniku 3-metylsulfonylazetidinového analoga a reakcí této sloučeniny s kyanidem alkalického kovu, s výhodou s kyanidem sodným. 3-hydroxysloučeninu je možné připravit reakcí halogenepoxidu s primárním aminem.

Nosičem v přípravku podle vynálezu je kterýkoliv materiál, se kterým je kombinována aktivní složka, aby se usnadnila aplikace na rostlinu, která má být ošetřena, nebo usnadnilo skladování, transport nebo manipulace. Nosičem může být pevná nebo tekutá látka, včetně materiálu, který je obvykle plyný, avšak, který byl komprimován za vzniku tekutiny, a kterýkoliv z nosičů používaných obvykle při receptuře zemědělských přípravků.

Vhodné pevné nosiče zahrnují přirozené a syntetické hlinky a silikáty, například přirozené silikáty, jako infuzoriové hlinky, silikáty hořečnaté, například talky, silikáty hořečnaté-hlinité, například attapulgit a vermiculity, silikáty hlinité, například kaolinity, montmorillonity a slídy, uhlíkatý vápenatý, síran vápenatý, syntetické hydratované kysličníky a syntetické pryskyřice, například kumaronové pryskyřice, polyvinylchlorid a styrenové polymery a kopolymery, pevné polychlorfenoly, živice, vosky, například včelí vosk, parafinový vosk a chlorované minerální vosky, a pevná hnojiva, například superfosfáty.

Vhodné tekuté nosiče zahrnují vodu, alkoholy, například isopropylalkohol a glykoly, ketony, například aceton, metyletylketon, metylisobutylketon a cyklohexanon, étery, aromatické nebo aralifatické uhlovodíky, například benzen, toluen a xylen, ropné frakce, například kerosin a lehké minerální oleje, chlorované uhlovodíky, například tetrachlormetan, perchloretylen a trichloreten. Často jsou vhodné směsi různých tekutin.

Zemědělské přípravky jsou často míchány a transportovány v koncentrované formě, kterou si potom uživatel před upotřebením ředí. Přítomnost malých množství nosiče, kterým je povrchově aktivní látka, usnadňuje tento proces ředění. Tedy s výhodou alespoň jeden z nosičů přípravku podle vynálezu je povrchově aktivní látkou. Přípravek může obsahovat například alespoň dva nosiče, z nichž alespoň jeden je povrchově aktivní látkou.

Povrchově aktivní látkou může být emulgační činidlo, disperzní činidlo nebo smáčedlo, může být neiontového nebo iontového charakteru. Příklady vhodných povrchově aktivních činidel zahrnují sodné nebo vápenaté soli kyselin polysakrylových a kyseliny ligninsulfonové, kondenzační produkty mastných kyselin nebo alifatických aminů nebo amidů, obsahujících alespoň 12 atomů uhlíku v molekule, a ethylenoxidem a/nebo propylenoxidem, estery mastných kyselin glycerolu, sorbitu, sacharózy nebo pentaerythritu, jejich kondenzáty s ethylenoxidem a/nebo propylenoxidem, kondenzační produkty mastného alkoholu nebo alkylfenolů, například p-oktylfenolu nebo p-oktylkresolu, s ethylenoxidem a/nebo propylenoxidem, sulfáty nebo sulfonáty těchto kondenzačních produktů, soli alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, s výhodou sodné soli, esterů kyseliny sírové nebo sulfonové, obsahující alespoň 10 atomů uhlíku v molekule, například laurylsíran sodný, sekundární alkylsíran sodný, sodné soli sulfonovaného ricinového oleje a alkylarylsulfony sodné, například sodná sůl kyseliny dodecylbenzensulfonové, a polymery ethylenoxidu a kopolymery ethylenoxidu a propylenoxidu.

Přípravky podle vynálezu mohou být upravovány jako smáčitelné prášky, popraše, granulule, roztoky, emulgovatelné koncentráty, emulze, suspenzní koncentráty a aerosoly. Smáčitelné prášky obvykle obsahují 25, 50 a 75 % hmot. aktivní složky a obvykle obsahují, kromě pevného netečného nosiče, 3 až 10 % hmot. disperzního činidla a kde je to nezbytné, 0 až 10 % hmot. stabilizátoru nebo stabilizátorů a/nebo jiných aditiv, například penetračních činidel nebo lepidel. Prášky jsou obvykle upravovány jako poprašový koncentrát podobného složení tomu, jaké mají smáčitelné prášky, avšak bez disperzního činidla a jsou ředěna na poli dalším pevným nosičem za vzniku směsi obsahující obvykle 0,5 až 10 % (hmotnostních procent) aktivní složky. Granule se připravují obvykle o velikosti mezi 1,676 až 0,152 mm a lze je připravit aglomerační nebo impregnační technikou. Granule obvykle obsahují 0,5 až 25 % hmot. aktivní složky a 0 až 10 % hmot. přídavných látek, například stabilizátorů, modifikátorů pomalého uvolňování a pojiv.

Emulgovatelné koncentráty obsahují obvykle navíc ještě rozpouštědlo a je-li zapotřebí, ještě další rozpouštědlo, 10 až 15 % hmotnost/objem aktivní složky, 2 až 20 % hmotnost/objem jiných aditiv, jako například stabilizátorů, penetračních látek a inhibitorů koroze. Suspenzní koncentráty mají obvykle takové složení, aby se získal pevný nesedimentující tekutý produkt a obsahují obvykle 10 až 75 % hmotnostních aktivní složky, 0,5 až 15 hmotnostních % disperzních činidel, 0,1 až 10 hmotnostních % suspenzních činidel, například ochranných koloidů a tixotropních činidel, 0 až 10 % hmotnostních jiných aditiv, například odpěňovačů, inhibitorů koroze, stabilizátorů, penetračních činidel a pojiv a vody nebo organické tekutiny, ve kterých je aktivní složka v podstatě nerozpustná, některé organické pevné látky nebo anorganické soli mohou být rozpouštěny v přípravku, aby zabráňovaly sedimentaci nebo jako činidla chránící vodu před zamrznutím.

Vodné disperze a emulze, například přípravy získané zředěním smáčlivého prášku nebo koncentrátu podle vynálezu vodou patří tedy do rozsahu vynálezu. Uvedené emulze mohou být typu voda v oleji nebo olej ve vodě a mohou být husté majonézovité konzistence.

Přípravky podle vynálezu mohou rovněž obsahovat další složky, například další látky s injekticidními, herbicidními a fungicidními vlastnostmi.

Následující příklady ilustrují vynález.

P ř í k l a d 1

Příprava 3-metyl-2-karboxyasetidinu

(a) 6,5 g (0,065 mol) 4-metyltetrahydrofuran-2-onu a 0,4 g červeného fosforu byly spolu míchány a zahřívány na teplotu mezi 100 a 115 °C. Směs reagovala s 30 g (0,18 mol) bromu, pokud se nezačal vyvíjet bromovodík. Reakční směs byla potom ochlazená na teplotu mezi 0 a 5 °C, bylo přidáno 36 g (0,3 mol) benzylalkoholu a směs byla nasycena bezvodým chlorovodíkem. Získaná směs byla odstavena po dobu 24 hodin. Bylo přidáno 100 ml dietyléteru a směs byla nalita do 3% vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného obsahujícího led. Směs byla extrahována několikrát dietyléterem. Éterové extrakty byly vysušeny bezvodým síranem hořečnatým a odpařeny. Zbylý žlutý olej byl podroben vakuové destilaci: byly odstraněny všechny kapaliny vroucí při teplotě do 122 °C za tlaku 80 Pa. 15 g zbytku bylo podrobena NMR spektroskopii a bylo prokázáno, že se jedná o benzylester kyseliny 1,3-dibrom-2-metylbutanové, získaný v 66 % výtěžku.

Analýza pro $C_{12}H_4Br_2O_2$

vypočteno: C 41,1 H 4,0 Br 45,7

nalezeno: C 44,1 H 4,5 Br 44,6

(b) Směs 15,0 g (0,043 mol) dibromesteru, získaného podle (a), 27,8 g (0,13 mol) α -fenzylbenzyleminu a 250 ml acetonitrilu byla zahřívána k varu pod zpětným chladičem po dobu 24 hodin. Získaná směs byla zfiltrována, odpařena k suchu, zbytek rozetřen s éterem (200 ml) a znovu zfiltrován. Do éterického roztoku byl potom uváděn suchý chlorovodík po dobu 5 minut. Získaná bezbarvá látka byla izolována, suspendována v 300 ml chloroformu a sregována s malým nadbytkem, tj. 20 ml trietyleminu. Získaný čirý roztok byl odpařen k suchu a extrahován dietyléterem. Získaný éterický roztok byl odpařen, přičemž poskytl 10 g oleje, který byl chromatografován na sloupci silikagelu na použití elučního činidla směsí etylacetátu a petroléteru (teplota varu 60 až 80 °C) v poměru 1,5:8,5. Odpaření prvních frakcí poskytlo olej, který ztuhl stáním. Byl překrystalován z etanolu za vzniku 2,2 g benzylesteru 1-difenzylmetyl-2-karboxy-3-metylezetidinu o teplotě tání 101 až 102 °C.

Analýza pro $C_{25}H_{25}NO_2$

vypočteno: C: 80,8 H: 6,8 N: 3,8 %
nalezeno: C: 80,2 H: 6,8 N: 3,6 %.

(c) 2,0 g (0,0054 mol) cyklického esteru podle (b) bylo suspendováno v 500 ml etanolu a 20 ml metanolu, bylo přidáno 0,5 g 5 % paladia na uhlí jako katalyzátoru a směs byla hydrogenována v Parrově zařízení za tlaku vodíku mezi 300 až 400 kPa po dobu 15 hodin. Směs byla potom zfiltrována a odpařena. Byl přidán diethyléter a vodná fáze byla několikrát extrahována a potom odpařena do sucha, čímž bylo získáno 0,5 g bezbarvé pevné hmoty, která byla překrystalována z etanolu za vzniku 2-karboxy-3-metylazetidinu o teplotě tání 200 až 201 °C za rozkladu, v 83 % výtěžku.

Analýza pro $C_5H_5NO_2$

vypočteno: C: 52,17 H: 7,8 N: 12,17 %
nalezeno: C: 51,2 H: 8,2 N: 11,9 %.

NMR-spektrum ukázalo, že látka byla směsí geometrických izomerů v poměru 9:1.

Příklad 2

Příprava 3-karboxyazetidinu

(a) 15 g (0,06 mol) 1-difenylnmetyl-3-kyanoazetidinu bylo smícháno se 150 ml 2-metoxyetanolu a přidáno k roztoku 13 g (0,2 mol) hydroxidu sodného v 10 ml vody. Získaná směs byla zahřívána k varu pod zpětným chladičem po dobu 15 minut, během této doby se vyvíjel amoniak, a potom byla vlita do 1 500 ml vody a ledu. Tato směs byla potom okyselena zředěnou kyselinou chlorovodíkovou až do dosažení hodnoty pH 1,5 a potom byla extrahována dichlormetanem. Hodnota pH vodného roztoku byla nastavena na 5 přidáním pevného hydrogenuhlíčitánu sodného k míchanému roztoku.

Asi po uplynutí doby 0,5 hodiny se 1-difenylnmetyl-3-karboxyazetidin vyloučil z roztoku jako jemná bezbarvá látka. Pevná látka byla izolována, promyta vodou a sušena na vzduchu. Bylo získáno 13 g, což odpovídá výtěžku 81 %. Látka má teplotu tání 190 až 191 °C za rozkladu.

Analýza pro $C_{17}H_{17}NO_2$

vypočteno: C: 76,4 H: 6,4 N: 5,2 %,
nalezeno: C: 75,4 H: 6,4 N: 5,1 %.

(b) 10 g (0,037 mol) N-substituované kyseliny podle (a) bylo suspendováno do 300 ml metanolu a bylo přidáno 6 g katalyzátoru a hydroxidu paladnatého na uhlí, připraveného metodou popsanou v Tetrahedron Letters, 1967, str. 1 663. Směs byla hydrogenována v Parrově hydrogenáčním zařízení za tlaku vodíku asi 360 kPa po dobu 3 hodin. Příjem vodíku ustal náhle po 1 hodině. Rostok byl zfiltrován a odpařen téměř k suchu za sníženého tlaku. Vodný zbytek byl extrahován několikrát dichlormetanem a potom odpařen k suchu. Bezbarvý odpařek byl překrystalován z etanolu za vzniku 2,6 g lesklých destiček hydratovaného 3-karboxyazetidinu o teplotě tání 169 až 170 °C za rozkladu.

Analýza pro $C_4H_4NO_2 \cdot H_2O$

vypočteno: C: 40,3 H: 7,5 N: 11,7 %,
nalezeno: C: 40,3 H: 6,7 N: 11,6 %.

Odpaření krystalizačního činidla poskytlo další krystalickou látku v množství 1,2 g o teplotě tání 235 až 270 °C za rozkladu. Tyto krystaly sestávaly z bezvodého 3-karboxyazetidinu a měly identické spektrum NMR a hydratovanou kyselinou. Celkový výtěžek stupně (b) byl 95 %.

Příklad 3

Příprava 3-etyl-2-karboxyazetidinu

(a) 21 g (0,132 mol) bromu bylo přidáno k míchané směsi 15 g (0,132 mol) 4-etyl- γ -butyrolaktonu a 0,3 g červeného fosforu a udržováno při teplotě 120 °C. Brom byl přidáván těsně pod povrch reakční směsi a během konečného stadia přidání bromu byl pozorován vývoj bromovodíku. Reakční směs byla potom ochlazená, přidáno 40 ml benzylalkoholu a vzniklý roztok byl nasycen bezvodým plynným chlorovodíkem při teplotě místnosti. Získaná směs byla ponechána stát po dobu 24 hodin. Směs byla potom rozdělena mezi eter a roztok hydrogenuhlíkatu sodného a eterická vrstva byla oddělena a vysušena nad síranem hořečnatým. Destilace vysušeného roztoku poskytla benzylester kyseliny 2-brom-3-brometyl-pentanové (teplota varu 149 °C/93 Pa) ve 43% výtěžku.

Analýza pro $C_{13}H_{10}Br_2O_2$

vypočteno: C: 42,9 H: 4,4 Br: 44,0 %,
nalezeno: C: 43,5 H: 4,5 Br: 43,3 %.

(b) 19,5 g (0,054 mol) dibromesteru získaného podle (a) a 29 g (0,16 mol) benzhydrolaminu v acetonitrilu bylo mícháno a zahříváno k varu po dobu 48 hodin. Získaná směs byla ochlazená, zbavena filtrací nerozpustné soli aminu a filtrát byl odpařen k suchu. Zbytek, který představoval komplexní směs produktů, byl parciálně čištěn na koloně se silikagelem ve směsi etylacetát/petroleter jako elučním činidlem. Prvé frakce byly odebrány, odpařeny k suchu, čímž byl získán benzylester 1-difenylmetyl-2-karboxy-3-etylazetidinu jako hlavní složka (65% výtěžek podle NMR) a 8 g zbylé surové směsi.

(c) 8 g směsi surového esteru získaného podle (b), 100 ml etanolu a 10 g 5% paladiového katalyzátoru na uhlí bylo hydrogenováno při teplotě místnosti za tlaku vodíku mezi 300 až 400 kPa po dobu 10 hodin v Parrově zařízení. Vzniklá směs byla odpařena k suchu a rozdělena mezi metylenchlorid a vodu. Vodná fáze byla oddělena, skoncentrována odpařením a nanášena na kolonu pryskyřice Dowex 8-50x(H). Isolace iminokyseliny byla provedena elucí kolony 2M roztokem amoniaku. Odpaření promývacích extraktů poskytlo bezbarvou pevnou látku, která po překrystalování z etanolu představovala izomerní směs [1a:3b] 3-etyl-2-karboxyazetidinu.

Analýza pro $C_6H_{11}NO_2$

vypočteno: C: 55,8 H: 8,5 N: 10,85 %,
nalezeno: C: 55,8 H: 8,8 N: 10,7 %.

Odpaření matečných louhů po krystalizaci poskytlo další 3-etyl-2-karboxyazetidinu odlišného složení směsi izomerů [2a:3b].

Analýza

nalezeno: C: 55,8 H: 8,9 N: 10,7 %.

Příklad 4

Ukázka účinnosti potlačení opylení

Jarní pšenice, odrůda Sicco, byla zaseta ve skleníku do 13 cm kořenáčů do kompostu se zemí. Bylo zajištěno doplňující osvětlení vysokotlakovou rtuťovou výbojkou, poskytující konstantní délku dne po dobu 16 hodin. Teplota byla udržována přibližně při 20 °C.

Zkoušená látka byla ve formě vodného roztoku obsahujícího 0,1 % nonidetu P 40 (obchodní značka) jako smáčedlo a 1 % acetonu k usnadnění rozpustnosti. Tento přípravek byl zředěn vodou na koncentraci 1 000 ppm a nastříkán na rostliny. Rostliny byly ošetřeny ve stadiu růstu, když bylo detegovatelné právě druhé kolínko rostliny.

Při emergenci ouška právě před antezí 5 vrcholků z každého ošetřeného hrnce bylo umístěno v celofánových pytlích, aby se zabránilo zkříženému opylení. Při dozrání byla ouška v pytlích sklizena a sklizená semena byla hodnocena a srovnána s neošetřovanými kontrolami.

Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce.

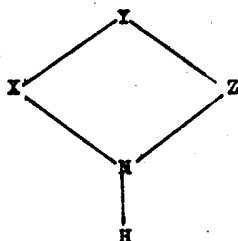
Tabulka

Sloučenina z příkladu	Inhibice násady zrna (% kontroly)
1	69
2	87
3 [2α:3β]	68

Lze vidět, že zkoušené sloučeniny vykazovaly značné snížení v násadě osiva v porovnání s neošetřenou kontrolou, což zřetelně ilustruje schopnost látek sterilizovat samčí prašníky pšenice.

PŘEDMĚT VYMÁLEZU

1. Prostředek ke sterilizaci samčích prašníků u rostlin, vyznačující se tím, že společně s nosičem obsahuje jako účinnou látku derivát azetidinu obecného vzorce I



(I)

kde

X představuje skupinu vzorce CH_2 ,

Y představuje skupinu vzorce CHR , CHCOOH , CHCOOR , nebo CHCONHR_2 ,

Z znamená skupinu vzorce CH_2 nebo CHCOOH ,

s podmínkou, že pouze jeden ze symbolů Y a Z může znamenat skupinu vzorce CHCOOH ,

v nichž

R představuje alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

R_1 představuje alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, benzylovou skupinu nebo atom alkalického kovu a

R_2 znamená cyklohexylovou skupinu,

nebo jeho N-hydrohalogenidovou sůl.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I ve formě volné kyseliny, kde Y představuje skupinu vzorce CHCOOH a X a Z znamenají vždy skupinu vzorce CH_2 .

3. Způsob výroby derivátu ezetidinu tvořícího účinnou látku prostředku podle bodu 1, vyznačující se tím, že se odpovídající kyanosloučenina, jejíž atom dusíku v poloze 1 je chráněn benzylovou nebo benzhydrylovou skupinou, podrobí hydrolyze nebo alkoholýze za vzniku derivátu ezetidinu, ve kterém Z představuje skupinu vzorce CH_2 a potom se benzylová nebo benzhydrylová skupina odstraní z ezetidinového kruhu hydrogenací plynným vodíkem v přítomnosti katalyzátoru.