



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

256566
(11) (B1)

[22] Prihlásené 27 02 85
[21] (PV 1381-85)

[40] Zverejnené 17 09 87

[45] Vydané 15 11 88

(51) Int. Cl.⁴
A 01 N 43/08
C 07 B 39/00

[75]
Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc., člen korešpondent SAV,
NOVÁKY, HUDEC JOZEF ing. CSc., NITRA, HALMO FRANTIŠEK ing. CSc.,
PRIEVIDZA

(54) Spôsob výroby stimulátora a/alebo regulátora rastu rastlín

1

2

Stimulátor a/alebo regulátor rastu rastlín na báze organických halogénzlučenín sa vyrába substitučnou katalytickou alebo nekatalytickou chloráciou γ -butyrolaktónu pri teplote 80 až 200 °C až do dosiahnutia indexu lomu $n_D^{25} = 1,4700$ až 1,4780 (1,4755 až 1,4760). Z produktu chlorácie sa oddelí chlór vodík a prípadne neskonvertovaný γ -butyrolaktón a/alebo sa produkt chlorácie zmydelní alebo neutralizuje zlúčením alkalickeho kovu. Spôsob je vhodný pre výrobu biologicky aktívnych látok v chemickom priemysle.

Vynález sa týka výroby stimulátora alebo regulátora rastu rastlín, resp. výroby účinných komponentov stimulátorov alebo regulátorov rastu na báze organických halogénzlúčenín, s využitím substitučnej chlorácie.

V poľnohospodárskej a lesnej praxi sa už dávnejšie úspešne aplikujú mnohé zlúčeniny ako fyziologicky účinné látky typu auxinoidov, kinínov i retardantov napriek tomu, že biochemická podstata ich pôsobenia je stále ešte predmetom rôznych hypotéz [Audus J. J.: Plant Science Monographs. London-New York (1963); Turecka R. Ch., Polykarpova F. Ja.: Vegetativnoe rozmnoženie rasteníj s primeneniem stimulátorov rosta, Moskva (1966)]. Pritom rastové regulátory majú rôzne štruktúry [Appel P., Natr. L.: Biochem Physiol. Pfl. 1976, 169; Wegler R.: Chemie der Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfungsmittel, Band 4. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1977)]. Známa je kyselina jantárová ako stimulátor rastu rastlín a vysvetlenie biochemického účinku pôsobenia pomocou kvantovej biochémie [Blagoveščenskij A. V., Rachmanov R. R.: Jantarnaja kislota i povyšenie urožae, Taškent (1966); Blagoveščenskij A. V., Rachmanov R. R.: Biochimicheskaja priroda povyšeniya urožajnosti s pomoščju jantarnoj kisloty. Izdatel'stvo Moskovskogo Gosudarstvennogo Universiteta, Moskva (1970)], ako aj organické kaly z anodickej oxidácie hliníka, obsahujúce hlavne kyselinu jantárovú (čs. autorské osvedčenie 229 411). Ďalej maleinanhidrid, kyselina maleinová, jej soli i estery (čs. autorské osvedčenie 226 318), ako aj vedľajšie produkty z výroby cyklohexanónu oxidáciou cyklohexánu (čs. autorské osvedčenie 220 936 ap.). Účinným rastovým regulátorom má byť aj dichlórizomaslová kyselina a jej soli (USA pat. 2 823 232), pričom známe je aj spôsob jej prípravy (Prieber: Bull. Soc. Chem. France 1954, str. 199).

Uvedené i ďalšie známe regulátory a stimulátory rastu rastlín sú zaujímavé, čoraz väčšmi nachádzajú uplatnenie v praxi, ale pochopiteľne, ešte stále v dostatočnej miere neriešia potreby intenzívnej poľnohospodárskej rastlinnej výroby a pestovania lesov. A tak sortiment účinných stimulátorov a regulátorov rastu rastlín sa rozširuje o ďalšie, spôsobom výroby podľa tohto vynálezu.

Podľa tohto vynálezu spôsob výroby stimulátora a/alebo regulátora rastu rastlín ako aj účinných komponentov stimulátorov a/alebo regulátorov rastu, na báze hlavne organických halogénzlúčenín sa uskutočňuje tak, že γ -butyrolaktón sa substitučne nekatalyticky alebo katalyticky chloruje pri teplote 80 až 200 °C až do dosiahnutia indexu lomu $n_D^{25} = 1,4700$ až 1,4780, výhodne 1,4755 až 1,4760. Z produktu chlorácie sa oddelí chlorovodík a prípadne neskonver-

tovaný γ -butyrolaktón a/alebo sa produkt chlorácie zmydelní a/alebo neutralizuje zlúčeninou alkalického kovu, s výhodou uhličitanom alebo hydrouhličitanom.

Výhodou spôsobu výroby stimulátora a/alebo regulátora rastu rastlín podľa tohto vynálezu je realizovateľnosť v jednom technologickom stupni s dobrými výťažkami, dokonca na typovom zariadení. Nevyžaduje si náročnú izoláciu. Potom surovinová dostupnosť, nízka energetická náročnosť a prakticky bezodpadovosť celého procesu.

Produktami chlorácie γ -butyrolaktónu sú hlavne α -chlór- γ -butyrolaktón, α, α' -dichlór- γ -butyrolaktón, kyselina γ -chlórmaslová a kyselina α, γ -dichlórmaslová. Z reakčného produktu je však vhodné izolovať a recirkulovať nezreagovaný γ -butyrolaktón. Neutralizáciou alebo zmydlením produktov chlorácie, či už uhličitanmi alebo hydrouhličitanmi alkalických kovov alebo pri nižších teplotách aj hydroxidmi alkalických kovov (je treba dbať, aby nedošlo k dechlorácii, či k dehydrochlorácii produktov chlorácie γ -butyrolaktónu) vznikajú príslušné alkalické soli. Tie podobne, ako prvotné produkty chlorácie možno aplikovať vo forme roztokov, najmä zriedených vodných roztokov o koncentracii $1 \cdot 10^{-3}$ až $1 \cdot 10^{-5}$ = hmot., ale tiež vo forme disperzií, emulzií, prípadne spolu s inými organickými látkami, pesticídmi, hnojivami, zvlášť kvapalnými ap. Možno ich aplikovať aj rozprašovaním len samotných účinných komponentov; vhodné ich je spájať s aplikáciou pesticídov, hnojív alebo konzervantov. Na impregnáciu zrna v príprave osív, sa môže aplikovať dokonca aj vo forme prášku, pričom k impregnácii dôjde vlastne až v pôde po zasiatí. Vhodné je pritom využívať nezanedbateľný účinok stimulátora a/alebo regulátora rastu rastlín.

V prípadoch katalytickej chlorácie γ -butyrolaktónu sa používajú obvyklé halogenačné katalyzátory, ako sú Lewisove kyseliny, ale tiež oxid antimonitý, chlorid antimonitý ap. Z produktu chlorácie je vhodné oddeliť chlorovodík, ktorý by sťažoval manipuláciu so stimulátorom, resp., regulátorom rastu, spôsoboval koróziu ap. Produkt chlorácie možno prípadne stabilizovať, napríklad prísadou 1 až 3 % močoviny alebo hexymetyléntetraamínu.

Pri zmydelňovaní produktu chlorácie je treba dbať, aby nedošlo z neho k odštiepeniu chlóru. Preto je vhodné neutralizovať a zmydelňovať produkt chlorácie pri teplote 0 až 50 °C.

Spôsob výroby podľa tohto vynálezu je možné uskutočňovať diskontinuálne, polopretržite alebo kontinuálne. Neskonvertovaný γ -butyrolaktón je vhodné recyklovať.

Ďalšia charakteristika spôsobu výroby a užitkových vlastností stimulátora a/alebo regulátora rastu rastlín, vrátane drevín je zrejma z príkladov.

Príklad 1

Podľa známej metodiky [A. Murina a iní: *Biológia* 35, 937 (1980)] sa stanovuje klíčivosť a dĺžka korienkov kukurice odrody TO 440 a podľa metodiky Hojčúša [R. Hojčúš a iní: *Navody na cvičenia z fyziológie rastlín, Príroda, Bratislava (1981)*] klíčivosť a dĺžka hypokotylu jarného jačmeňa odrody Opál v závislosti od koncentrácie vodného roztoku chlórovaného γ -butyrolaktónu. Samotný chlórovaný γ -butyrolaktón má toto zloženie (v % hmot.): α -chlór- γ -butyrolaktón = 26,4; α, α' -dichlór- γ -butyrolaktón = 12,7; γ -butyrolaktón = 12,6; α, γ -dichlórmaslová kyselina = 31,4; γ -chlórmaslová kyselina = 13,4. Získané výsledky sú zhrnuté v tabuľke 1 a sú aritmetickým priemerom troch opakovaní. Súčasne sa v trojtýždennom pokuse pod svetelnou rampou s podobnými variantami preveruje účinok vodného roztoku chlórovaného γ -butyrolaktónu. Postupuje sa tak, že do malých nádob s

obsahom po 200 g zeminy a 200 g prepraveného kremičitého piesku s rovnakým hnojením sa vyseje po 30 zŕn jarného jačmeňa Opál a po vzídení sa vyjednotí na počet do 20 rastlín. Zrno sa použije ako také morené v destilovanej vode (kontrola) alebo morené vo vodných roztokoch chlorovaného γ -butyrolaktónu rôznej koncentrácie. More sa 50 g zrna v 60 cm³ vodného roztoku počas 24 h. V tých variantoch, kde zrno nebolo morené, aplikuje sa na rastliny po 7 dňoch od vzklíčenia postrek roztokmi chlórovaného γ -butyrolaktónu rôznej koncentrácie, ako aj neutralizovaného v dávke 5 cm³ na nádobu. Každý variant má 4 opakovania. Dosiagnuté výsledky zhrnuté v tabuľke 1 sú aritmetickým priemerom získaných hodnôt. Štatistické zhodnotenie sa robí analýzou variantnosti. Ako optimálna z hladiska klíčivosti zŕn, dĺžky korienkov, ako aj hypokotylu je koncentrácia roztoku $3 \cdot 10^{-3}$ % hmot.

Tabuľka 1

Druh a koncentrácia vodného roztoku [% hmot.]	Hmotnosť nadzemnej hmoty jarného jačmeňa — sušina [%]	
	zrno morené	postrek porastu
Kontrola (destilovaná voda)	100,0	—
Kyselina α -naftyloctová		
o konc. $3 \cdot 10^{-3}$ %	115,7	115,1
o konc. $3 \cdot 10^{-4}$ %	111,1	110,8
Vodný roztok chlórovaného γ -butyrolaktónu		
o koncentrácií		
$3 \cdot 10^{-1}$ %	89,7	90,9
$3 \cdot 10^{-2}$ %	106,0	105,1
$3 \cdot 10^{-3}$ %	126,6	128,4
$3 \cdot 10^{-4}$ %	118,2	120,7
$3 \cdot 10^{-5}$ %	124,6	125,0
Preukaznosť P 0,05	14,54	
rozdielov P 0,01	19,44	

Tabuľka 2

Variant	Koncen- trácia [% hmot.]	Úroda zrna [%]		Úroda slamy [%]		Počet produktívnych odnoží [%]		Hmotnosť 1 000 zŕn (HTZ) [%]		Úroda sena [%]	
		1983	1984	1983	1984	1983	1984	1983	1984	1983	1984
Kontrola	—	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Postrek rastlín vodným roztokom chlórovaného γ -butyrolaktónu	$3 \cdot 10^{-2}$	98,6	85,4	106,8	111,2	100,0	100,9	99,8	101,6	120,5	114,3
	$3 \cdot 10^{-3}$	120,7	123,4	115,0	119,1	103,0	103,3	112,3	112,1	136,6	119,0
	$3 \cdot 10^{-4}$	117,9	122,9	111,7	106,5	99,5	98,6	110,7	111,3	128,2	83,3
	$3 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	—	—	—	—	—	130,4	123,8
Postrek so zmydelneným roztokom kyseliny kyanúrovej	$3 \cdot 10^{-2}$	—	104,8	—	101,5	—	106,3	—	112,9	112,8	109,5
	$3 \cdot 10^{-3}$	108,5	113,9	119,6	98,2	106,1	108,7	105,4	105,8	89,7	109,5
	$3 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	—	—	—	—	—	123,1	111,9
	$3 \cdot 10^{-5}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Postrek kyselinou α -naftyl octovou	$3 \cdot 10^{-3}$	104,4	106,7	107,1	108,0	100,2	100,8	115,0	109,3	115,7	110,9
Preukaznosť rozdielov	P 0,05	6,60	6,93	7,67	7,47	5,13	4,83	8,03	9,81	18,33	13,47
	P 0,01	9,15	9,50	10,62	10,25	7,11	6,62	11,12	13,45	24,92	18,31

256566

Príklad 3

Účinná látka regulátora rastu rastlín sa pripravuje chloráciou γ -butyrolaktónu. Do skleneného chlorátora sa navážia 2 móly (172,2 g) γ -butyrolaktónu, ktorý sa vyhreje na 150 °C pomocou olejového kúpeľa. Po vyhriatí sa privádza do spodu chlorátora s γ -butyrolaktónom chlór v množstve 8,74 $\cdot 10^{-2}$ mol/min. Nekatalyzovaná chlorácia sa kontroluje priebežnými odbermi malých vzoriek na stanovenie indexu lomu pri 25 stupňoch Celzia. Chlorácia sa ukončuje pri dosiahnutí $n_D^{25} = 1,4755$ —1,4760. Reakčná doba pri teplote 150 °C je 6,5 h a pri 170 °C 4,2 h. Získaný chlorovaný γ -butyrolaktón má toto zloženie (v % hmot.): α -chlór- γ -butyrolaktón = 26,4; α,α' -dichlór- γ -butyrolaktón rovná sa 12,7; γ -butyrolaktón = 12,6; α,γ -

-dichlórmaslová kyselina = 31,4 a γ -chlórmaslová kyselina = 13,4.

Príklad 4

Postupuje sa podobne ako v príklade 3, len navyše, sa použije 1,5 % hmot. (počítané na γ -butyrolaktón) chloridu antimonitého a teplota chlorácie 145 ± 1 °C. Získaný chlorovaný γ -butyrolaktón, katalyzovaný chloráciou počas 7 h, obsahuje (v % hmot.): 37,1 α -chlór- γ -butyrolaktónu; 21,2 α,α' -dichlór- γ -butyrolaktónu; 3,7 γ -butyrolaktónu; 11,2 γ -chlórmaslovej kyseliny a 25,3 α,γ -dichlórmaslovej kyseliny. Za zníženého tlaku (2,67 kPa) sa predestiluje.

Časť sa pôsobením hydrouhličitanu draselného pri teplote 10—20 °C prevedie na zmes draselných solí.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob výroby stimulátora a/alebo regulátora rastlín, ako aj účinných komponentov stimulátorov a/alebo regulátorov rastu, na báze hlavne organických halogénzlučenín, vyznačený tým, že γ -butyrolaktón sa substitučne nekatalyticky alebo katalyticky chlórjuje pri teplote 80 až 200 °C až do dosiahnutia indexu lomu $n_D^{25} = 1,4700$ až 1,4780, s výhodou 1,4755 až 1,4760, z

produktu chlorácie sa oddelí chlorovodík a prípadne neskonvertovaný γ -butyrolaktón a/alebo sa produkt chlorácie zmydelní a/alebo neutralizuje zlúčeninou alkalického kovu.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že neutralizácia sa prevedie s výhodou uhličitanom alebo hydrogénuhličitanom.